

**KARAMAN'DA YETİŞTİRİLEN  
BUĞDAYLARDA BAZI METAL  
DERİŞİMLERİNİN VOLTAMETRİK  
METOTLARLA TAYİNİ**

**Ferhat Cem ARMUTLU  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Programı  
Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN  
Ocak-2013**

**T.C**  
**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARAMAN'DA YETİŞTİRİLEN BUĞDAYLARDA BAZI METAL**  
**DERİŞİMLERİNİN VOLTAMETRİK METOTLARLA TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Ferhat Cem ARMUTLU**

**Anabilim Dalı: Kimya**  
**Programı : Fizikokimya**

**Tez DanıŐmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN**

**KARAMAN-2013**

## TEZ ONAYI

Ferhat Cem ARMUTLU tarafından hazırlanan “**Karaman’da yetiştirilen buğdaylarda bazı metal derişimlerinin voltametrik metotlarla tayini**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

### Jüri Üyeleri

İmza

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN .....  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL .....  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Murat YILDIZ .....  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Fizik Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: **19/01/2013**

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**

**Enstitü Müdürü**

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Ferhat Cem ARMUTLU

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KARAMAN'DA YETİŞTİRİLEN BUĞDAYLARDA BAZI METAL DERİŞİMLERİNİN VOLTAMETRİK METOTLARLA TAYİNİ

Ferhat Cem ARMUTLU

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Ocak, 2013, 68 Sayfa

Karaman – Konya, Karaman – Organize Sanayi Bölgesi otoyolu ve Karaman'a bağlı bazı köylerden olmak üzere 3 grup olarak toplanan 2011 yılı mahsülü buğdaylar laboratuvar değirmeninde kırılarak tam buğday unu haline getirildi. Tam buğday unundan 250 mikron elekte elenerek buğday unu haline getirildi. Mikrodalga fırında 10 mL %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +10 mL %35'lik HNO<sub>3</sub> + 10 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinasyonu ile eritiş yapıldıktan sonra 3 grup numune hazırlandı. Anodik sıyırma voltametrisi metodu için optimum şartlar tespit edildi. Aranacak olan Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) metalleri için kalibrasyon grafikleri çizildi. Optimum şartlar kullanılarak Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) için, hazırlanan tam buğday unu ve elenmiş un numunelerinde ölçümler yapıldı. Daha sonra standart ekleme yöntemi ile tam buğday unu ve elenmiş un numunelerine hazırlanan standart metal çözeltisi karışımı eklenerek ölçümler yapıldı. Sonuçlara göre numunelerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilemedi, Zn(II) ve Cu(II) insan sağlığı için tehlike sınırının altında bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Anodik sıyırma voltametrisi, Polarografi, Tam buğday unu, Ağır metaller.

## **ABSTRACT**

**Ms. Thesis**

### **DETERMINATION OF SOME METAL CONCENTRATION IN WHEAT THAT GROWN AT KARAMAN WITH VOLTAMMETRIC METHODS**

**Ferhat Cem ARMUTLU**

**Karamanoğlu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assist. Prof. Aysel İMEN**

**January, 2013, 68 pages**

In 2011 three group of crop wheat were gathered from respectively Karaman-Konya, Karaman-Organized Industrial zone motorway and some villages of Karaman. These samples were crushed at laboratory mill for obtain whole wheat flour and then sieved with 250 micron sieve. So some whole wheat flour were sample converted into wheat flour for analyses. All samples were prepared after melting with mixture of 10 mL 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 mL 35% HNO<sub>3</sub> + 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at microwave oven. Optimized conditions were determined for Anodic Stripping Voltammetry method. Calibration curves were plotted for analyses of Zn(II), Pb(II), Cd(II) and Cu(II). After that standart metal mixture which were prepared with standart addition method were added in to both of whole wheat flour and sieved wheat flour. So those samples were analyzed. According to these results; those samples do not include Pb(II) and Cd(II). Also determined amount of Zn(II) and Cu(II) below to the limit of danger for human health.

**Key Words:** Anodic stripping voltammetry, Polarography, Whole wheat flour, Heavy metal

## ÖN SÖZ

Çalışmalarım esnasında konu belirlenmesinde ve bu konu doğrultusunda hem çalışmaların yönlendirilmesini hem de araştırma noktasında laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan ve bunların dışında yüksek lisans eğitimim boyunca göstermiş olduğu iyi niyet, sabır ve anlayış noktasında hiçbir maddi ve manevi yardımını esirgemeyen ve bu tezin başarılı bir şekilde başlangıç, oluşum ve sonuçlandırılması aşamalarındaki en büyük pay sahibi olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN'e şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarımın sonuçlandırılmasında yardımlarını esirgemeyen Y. Lisans arkadaşım Ali BİLGİÇ'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen başta Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr. İbrahim YILMAZ olmak üzere Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan başta aileme ve tüm Bifa Gıda Sanayi A.Ş. çalışanlarına en içten dileklerle teşekkür ederim.

**Ferhat Cem ARMUTLU**

**Ocak, 2013**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>ÖN SÖZ</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	ix
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	5
2.1 Ağır Metaller .....	7
2.1.1. Kurşun.....	7
2.1.2. Kadmiyum .....	11
2.1.3. Çinko .....	13
2.1.4. Bakır .....	15
2.2. Voltametri .....	17
2.2.1. Voltametik Yöntemler .....	19
2.2.2. Voltametik Hücrenin Bileşenleri .....	21
2.2.3. Voltametri uyarma sinyalleri.....	25
2.2.4. Voltamogramlar .....	26
2.2.5. Voltametik analizi etkileyen parametreler .....	30
2.2.6. Numune hazırlama yöntemleri .....	33
2.3. Kaynak Araştırması .....	33
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	36
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	36



3.2. Kullanılan kimyasal madde ve çözeltiler .....	40
3.2.1. Kimyasal maddeler .....	40
3.2.2. Kullanılan Çözeltiler .....	40
3.3. Optimizasyon Parametrelerinin Belirlenmesi .....	41
3.3.1. Optimum civa damlası büyüklüğünün belirlenmesi .....	41
3.3.2. Optimum karıştırma hızının belirlenmesi .....	41
3.3.3. Metallerin Eş zamanlı tayini .....	42
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>43</b>
4.1. Kalibrasyon Grafikleri .....	44
4.2. Tam Buğday Unu Numuneleri Sonuçları .....	46
4.3. Elenmiş Buğday Unu Numuneleri Sonuçları .....	50
4.4. Standart ilavesi ile yapılan ölçümler .....	54
<b>5. SONUÇ</b> .....	<b>60</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>68</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Türkiye Buğday Ekiliş-Üretim-Verim- ve TMO Alımları .....	3
Çizelge 1.2 Karaman ili tarım genel bilgileri .....	4
Çizelge 1.3 Karaman ili tarım alanları dağılımı .....	4
Çizelge 1.4 Karaman ili bitkisel üretimi .....	4
Çizelge 2.1. Kurşunun içme suyundaki kabul edilen değerleri.....	8
Çizelge 2.2. Bakırın içme suyundaki kabul edilen değerleri .....	16
Çizelge 2.3. Bazı iyonlar için gerekli olan destek maddeleri ve yarı dalga potansiyelleri .....	27
Çizelge 4.1. A grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları .....	47
Çizelge 4.2. B grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları .....	48
Çizelge 4.3. C grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları .....	49
Çizelge 4.4. A grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları .....	51
Çizelge 4.5. B grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları .....	52
Çizelge 4.6. C grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları .....	53
Çizelge 4.7.A grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları .....	54
Çizelge 4.8. B grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları .....	55
Çizelge 4.9. C grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları .....	56
Çizelge 4.10. A grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları .....	57
Çizelge 4.11. B grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları .....	58
Çizelge 4.12. C grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları .....	59
Çizelge . 5.1. Metal tespit-uzaklaşma oranı .....	60

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Buğday tanesi .....	2
Şekil 1.2: Türkiye Buğday ekim alanları .....	3
Şekil 2.1: Kurşun yayını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km <sup>2</sup> /yıl .....	10
Şekil 2.2: Kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan semptomlar	11
Şekil.2.3: Kadmiyum yayını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km <sup>2</sup> /yıl .....	12
Şekil 2.4: Üç tip elektrot için çeşitli destek elektrolitlerin potansiyel aralıkları ..	18
Şekil 2.5: Potansiyostatik Üç Elektrotlu Lineer Taramalı Voltametik Sistem ...	19
Şekil 2.6: Voltamogram .....	20
Şekil 2.7: Voltametrde kullanılan uyarma sinyalleri .....	25
Şekil 2.8: A) 1.10 <sup>-4</sup> M Cd <sup>2+</sup> iyonunun 1 M HCl çözeltisindeki polarogramı B) Sadece 1 M HCl çözeltisi polarogramı .....	26
Şekil 2.9: Damlayan Civa Elektrot .....	29
Şekil 2.10: Puls Uyarma Sinyali .....	32
Şekil 2.11: Diferansiyel Puls Uyarma sinyali .....	32
Şekil 3.1 : Basi marka Damlayan civa elektrot cihazı .....	36
Şekil 3.2: Gamry marka potansiyotat program arayüzü .....	38
Şekil.3.3: Numune alınan noktalar .....	39
Şekil 3.4: 2.10 <sup>-6</sup> M Metal konsantrasyonlarında asılı civa damlası büyüklüğüne karşı akım değerleri .....	41
Şekil 3.5: 2.10 <sup>-6</sup> M Metal konsantrasyonlarında karıştırma hızına karşı akım değerleri .....	42
Şekil 4.1: Standart çözelti olarak hazırlanan metallerin değişik konstrasyonlarda pik verdiği potansiyellerin voltamogramları .....	43
Şekil 4.2: Çinko(II) metali kalibrasyon grafiği .....	44
Şekil 4.3: 3-. Kadmiyum(II) metali kalibrasyon grafiği .....	45
Şekil 4.4: Kurşun(II) metali kalibrasyon grafiği .....	45
Şekil 4.5: Bakır(II) metali kalibrasyon grafiği .....	46
Şekil 4.6: A Grubu tam buğday unu numuneleri voltamogramları .....	47
Şekil 4.7: B Grubu tam buğday unu numuneleri voltamogramları .....	48
Şekil 4.8: C Grubu tam buğday unu numuneleri voltamogramları .....	49
Şekil 4.9: A Grubu elenmiş buğday unu numuneleri voltamogramı .....	51
Şekil 4.10: B Grubu elenmiş buğday unu numuneleri voltamogramı .....	52

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Şekil 4.11:</b> C Grubu elenmiş buğday unu numuneleri voltamogramı .....	53
<b>Şekil 4.12:</b> A Grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramı .....	54
<b>Şekil 4.13:</b> B Grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramı .....	55
<b>Şekil 4.14:</b> C Grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramı .....	56
<b>Şekil 4.15:</b> A Grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramları .....	57
<b>Şekil 4.16:</b> B Grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramları .....	58
<b>Şekil 4.17:</b> C Grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramları .....	59

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

CA	Analizi yapılan maddenin konsantrasyonu
Co	İndirgen tür konsantrasyonu
CR	Yükseltgen tür konsantrasyonu
E0	İlgili redoks çifti elektrot potansiyeli
E1/2	Yarı dalga potansiyeli
F	Faraday sabiti
ha	Hektar
Id	Sınır akım
n	Alınan/verilen elektron sayısı
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
R	İdeal gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık

### Kısaltmalar

### Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
dPSA	Türevlendirilmiş Potansiyometrik Sıyırma Analizi
EPA	Avrupa Çevre Koruma Ajansı
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu
ICP	Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi

IQ	Zeka Seviyesi
OES	Optik Emisyon Spektrometresi
PVC	Poli Vinil Klorür
rpm	Devir/Dakika
SMÇ	Standart Metal Çözeltisi
TMO	Toprak Mahsülleri Ofisi
TUİK	Türkiye İstatistik Kurumu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## 1. GİRİŞ

Tahıllar dünyada ekiliş, üretim ve ekonomik değer yönünden tarla bitkileri içerisinde en önemli yere sahiptir. İnsan beslenmesinde günlük gıda ihtiyacının temelini oluşturan tahıllar, hayvan besleme ve endüstride de yaygın biçimde kullanılmaktadır. İnsanların günlük kalori ihtiyacının %50'den fazla bir kısmı, hayvanlarda ise yaklaşık %20'si tahıllardan karşılanmaktadır. Tahılların yeryüzünde bu kadar yaygın oluşunun nedenlerinden en önemlisi, tarımın tarihsel gelişimi içinde en eski kültür bitkisi oluşlarıdır. Ayrıca bu grup bitkilerin geniş tür, çeşit ve ekotip zenginliğine sahip olmaları da nedenler arasındadır (Kün, 1996). Tahıllar arasında tahıl kökenli proteinin %40'ını tek başına sağlayan buğdayın, dünya protein üretimine katkısı herhangi bir tarla bitkisinden daha büyüktür. Buğday (*Triticum*), Buğdaygiller (*Poaceae*) ailesinden bütün dünyada ıslahı yapılmış tek yıllık otsu bir bitkidir. Karasal iklimi tercih eder. Mısır ile birlikte dünya çapında ikinci en fazla ekimi yapılan tahıldır.

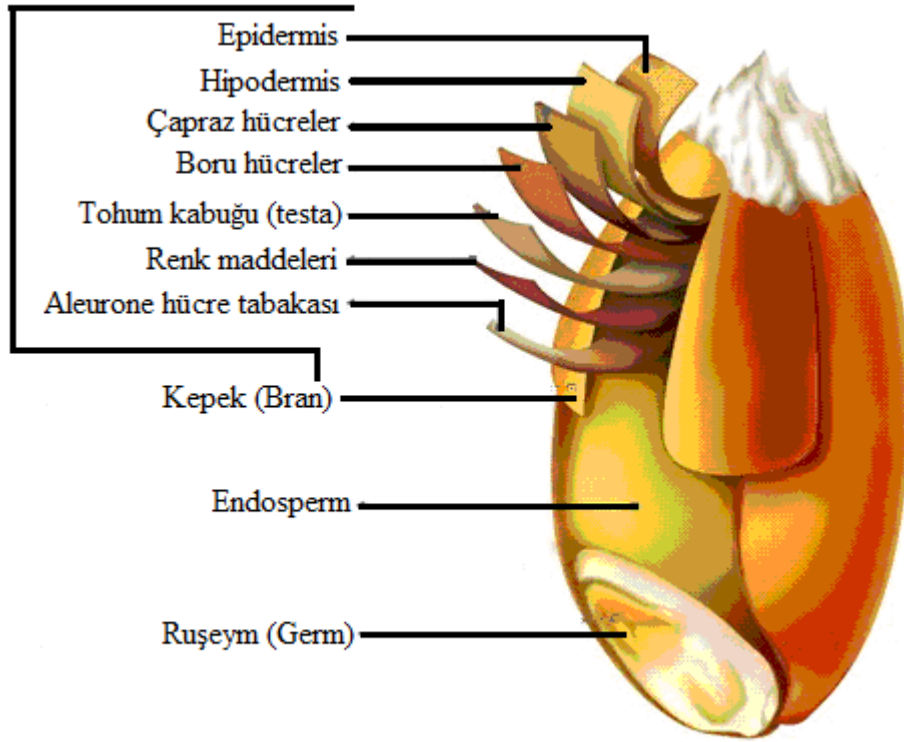
Buğdaylar genel olarak Botanik yapıya göre 3 grup altında sınıflandırılmaktadır.

- 1) Makarnalık Buğday (*Triticum Durum*)
- 2) Ekmeklik Buğday (*Triticum Aestivum*)
- 3) Topbaş veya Bisküvilik Buğday (*Triticum Compactum*)

Buğday piyasasında daha ziyade buğdaylar diğer karakterlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Örneğin ;

- Tane sertliğine göre : Sert Buğday - Yumuşak Buğday
- Tane rengine göre : Kırmızı Buğday - Beyaz Buğday
- Ekilişlerine göre : Yazlık Buğday - Kışlık Buğday

Buğday tanesinin kısımları Şekil 1.1' de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Buğday tanesi (Dündar, A., 2010)

Şekil 1.1' de gösterildiği gibi buğday başlıca 3 ana bölümden oluşur;

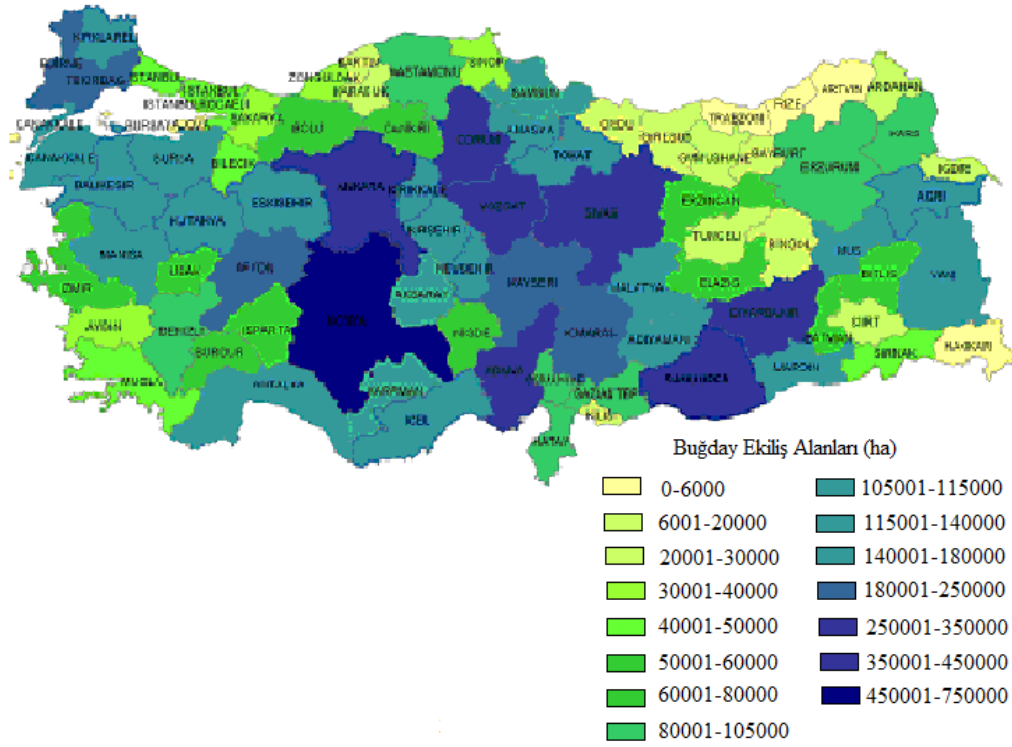
**Kepek:** Tahıl tanesinin çok katmanlı dış kabuğudur. Daha sert yapısıyla tahılın diğer iki kısmını güneş ışığı, zararlılar, su ve her türlü bulaşmaya karşı koruyucu görev yapar. Önemli antioksidanlar, B vitaminleri ve lif içerir.

**Endosperm:** Embriyonun besin kaynağı olup yeni bitki kök salıp boy atıncaya kadar gerekli olan besini bitkiye sağlar. Tahıl tanesinin önemli bir kısmını oluşturur. Bünyesinde nişastalı karbonhidratlar, proteinler ve düşük miktarda vitamin ve mineraller bulunur. Un endospermden üretilir.

**Ruşeym:** Tahılın yeni bitki oluşturmak üzere çimlenme yeteneğine sahip olan embriyosudur. Pek çok E, B vitamini, bazı proteinler, mineral ve yararlı yağları barındırır.

Buğday ülkemizin her bölgesinde yetiştirilebilen bir üründür. İklim şartları ve coğrafyanın uygunluğu nedeniyle en çok üretim İç Anadolu bölgesinde yapılır. İlimiz Karaman'da da üretimi çok olan bir bitkidir. Şekil 1.2' de Devlet İstatistik Enstitüsüne göre 2000 yılında ülkemizde buğday ekim alanları verilmiştir.





**Şekil 1.2.** Türkiye Buğday ekim alanları (ha) (DİE, 2000)

Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre 2000 yılında Karaman ilinde 115.001 – 140.000 ha alanda buğday ekimi olmuştur. Aynı yıllarda Türkiye genelinde 9.400.000 ha alanda buğday ekilmiş olup 21.000.000 ton üretim yapılmıştır.

1998-1999-2000 yıllarında ülkemizde buğday ekiliş, üretim ve verim ve Toprak Mahsülleri Ofisi tarafından yapılan alımlar ve bu alımların buğday üretimine oranı Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Türkiye Buğday Ekiliş-Üretim-Verim- ve TMO Alımları (Kaynak TMO)

<b>Türkiye Buğday Ekiliş-Üretim-Verim ve TMO Alımları</b>					
Yıllar	Ekiliş (ha)	Üretim (Ton)	Verim (kg/ha)	TMO Alımı (TON)	Alımın Üretime Oranı (%)
1998	9.400.000	21.000.000	2.234	5.211.896	24,8
1999	9.380.000	18.000.000	1.919	4.207.884	23,4
2000	9.400.000	21.000.000	2.234	2.959.105	14,1

TUIK 2011 verilerine göre Karaman tarımı ile ilgili genel bilgiler Çizelge 1.2' de Karaman ili tarım alanlarının dağılımı ile ilgili bilgiler Çizelge 1.3 ve Karaman ili bitkisel üretimi Çizelge 1.4' te verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Karaman ili tarım genel bilgileri

Yüzölçümü	940.743 Hektar
Toplam Nüfusu	232.633 kişi
Köy Nüfusu	72.799 kişi
İlçe Sayısı	6
Belediye Sayısı	16
Köy Sayısı	154

**Çizelge 1.3.** Karaman ili tarım alanları dağılımı

Kullanılış Şekli	Alan (ha)	Tarım Alanları İçindeki Oranı (%)
Tarla Arazisi	194.710	73
Nadas	28.252	10,5
Sebze Bahçeleri	11.788	4,4
Meyve-Bağ Arazisi	32.354	12,1
TOPLAM	267.103	100

**Çizelge 1.4.** Karaman ili bitkisel üretimi

Ürün Adı	Üretim (TON)	Ürün Adı	Üretim (TON)
Buğday	186.172	Fasülye (Kuru)	33.440
Çavdar	7.202	Şekerpancarı	491.804
Arpa	145.205	Ayçiçeği	1.059
Mısır	77.070	Elma	190.291
Patates	12.453	Üzüm	36.337

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ağır metaller, yer kabuğunun doğal ögeleridir ve bütün ekosistemde çeşitli konsantrasyonlarda bulunurlar. Endüstriyel üretimler, bazı ağır metal dengelerini ve biyojeokimyasal döngüleri şiddetli biçimde değiştirmektedir. Madencilik, rafinerizasyon, elektrokaplama, fotoüretim, nükleer silah ve enerji üretimi yapan tesisler aracılığıyla ortaya çıkan atıklar, toksik metaller de dahil birçok ağır metali içermektedir ve bu ağır metallerin doğal ortamlara bırakılmasıyla kirlilik oluşmaktadır (Tercier, 1993). Tehlikeli atık bölgeleri, topraklar ve doğal suların toksik metal kirlilikleri, dünya genelindeki toplulukları rahatsız eden büyük bir problem oluşturmaktadırlar. Sadece Amerika'da 30.000 terk edilmiş kimyasal yığın bölgesi bulunmaktadır ve çoğu çeşitli kirleticileri yerel su kaynaklarına akıtmaktadır (Nürnberg, 1984; Fleet, 1992). Kaçınılmaz olarak bu toksik metaller içme suyuna ve çeşitli besin zincirlerine dahil olurlar.

Metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından, düşük konsantrasyonda bulunsalar bile normal işleyen sulu ekosisteme ciddi anlamda zarar verirler ve canlı organizmalarda birikmeye eğilimlidirler (Friberg, 1979). Bileşikler canlılarda her alınıştta birikir ve hızlıca depolanır, vücuttan atılmaz ya da parçalanmazlar. Bu yüzden, çeşitli metal iyonlarının sadece eser konsantrasyonlarına maruz kalmak bile uzun sürede toksik etkilere sebep olabilir. Eser elementlerden bazı ağır metaller örneğin Cu, Se, Zn gibi, insan metabolizmasını desteklemek için gereklidir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda zehirlenmeye sebep olabilirler. Ağır metal zehirlenmesi, içme suyu kirliliğinden, emisyon kaynaklarına yakın konsantrasyonda havaya maruz kalınmasından veya besin zinciri vasıtasıyla alınmasından kaynaklanabilir. Deniz suyunda aşırı miktarda metal bulunması da deniz canlılarını etkiler ve deniz ürünü tüketen kişilerde risk oluşturur (Nriagu, 1988). Ağır metaller endüstriyel ve tüketim atıkları vasıtasıyla su kaynaklarına girebildiği gibi toprağı parçalayan asit yağmurları ile göllere, nehirlere ve yeraltına ulaşırlar. Ağır metallerin çevresel kontrolü, ekolojik değerler için olduğu kadar, kirleticilerin yayılımını anlamak için de büyük önem taşır. Bu metallerin yaptığı kirlilik, dünya genelinde yaygın olarak görülmektedir. Toksik etkilerine göre Cr, U, Pb, As, Hg, Al düşük konsantrasyonlarda bile başlıca toksik elementlerdir. Cu, Zn, Ni, Co, Se, Bi ise

konsantrasyonlarına ve varsayılan organizmanın yapısına göre ölümcül veya toksik etki gösterdikleri için önemli elementlerdir.

Ağır metallere nikel, kadmiyum, civa ve kurşunun yaşam için gerekli olmadığı bilinmektedir. Ancak insan faaliyetleri sonucunda bu elementler ve çeşitli bileşikler, toz, buhar, çözelti ve aerosoller şeklinde, büyük miktarda çevreye salınmaktadır. Genellikle uçucu olan organometalik madde türevleri, lipit dokularında konsantrasyon olarak, bazı hallerde kromozom tahribatına yol açtıkları için tehlike arz etmektedir (Heinmann, 1980; Fenema, 1985; Hunt ve Groff, 1990; Hamilton ve ark., 1991).

Günümüzde organik, inorganik ve organometalik maddelerin eser düzeylerinin çevre ve klinik örneklerde, sanayi ürünlerinde izlenmesi önem kazanmıştır. Bunun yanı sıra ürün kalitesinin artırılmasında ve ürün alım ve satımında, denetim mekanizmalarında da eser madde analiz önemli bir rol almaktadır. Eser madde kimi zaman safsızlık niteliğinde kimi zaman kirlilik kimi zaman da etkin madde anlamında alınır. ABD ulusal bilimler akademisine göre kirlilik “ insan ya da yararlı canlıların yaşamını, endüstriyel düzeni, yaşam koşullarını ve kültür değerlerini zararlı biçimde etkileyen, hammadde kaynaklarını azaltan ya da değerden düşüren, hava, su ve toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerindeki istenmeyen değişiklikleri oluşturandır” (Henden ve ark., 2002)

İnsan sağlığı için araştırma yapan kimya biliminde eser element tayini önemli bir konudur. Elektroanalitik yöntemlerle pek çok eser elementin tayini mümkündür. Bu yöntemlerle katalitik akımlar kullanıldığında çok düşük derişimlerdeki maddeler dahi zaman almayan ve pahalı olmayacak şekilde tayin edilebilmektedir (Somer, 2002). Ağır metaller canlı yaşam üzerinde, derişimleri ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Özellikle arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları besin zincirleri ile girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için canlılarda fizyolojik olarak birikime neden olurlar ve bünyede belirli bir sınır derişimleri aşılması durumunda toksik etki yaparlar (Kulele, 1991). Metaller çevreye hem jeolojik hem de biyolojik döngü ile yayılmaktadır. Yağmur suları, maden cevherlerinin çözülmesine yol açarak, metalleri ırmak ve nehirlerle taşımakta ve buradan da toprağa, göllere ve denizlere aktarmaktadır. Bu doğal döngünün yanı sıra insanlar tarafından gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetlerle de yine metaller su, toprak ve havaya geçmektedir (Goyer, 1986).

## 2.1. Ağır Metaller

“Ağır metal” deyimi, periyodik cetvelin “geçiş elementleri” adı verilen geniş bir bölümde de yer alan, atom kütlesi nispeten büyük, kendine özgü fiziksel yapıları olan ve özgül ağırlıkları  $5 \text{ gcm}^{-3}$ ’ten daha fazla olan elementleri ifade etmektedir. Kurşun (Pb), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), ve nikel (Ni) en çok bilinen ağır metallerdir

### 2.1.1. Kurşun:

Atom numarası 82 ve atom ağırlığı 207,2 olan kurşun periyotlar cetvelinde bir IV A grubu elementidir. Yoğunluğu  $11,3 \text{ g/cm}^3$ , erime derecesi  $327 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir. Mavimsi veya gümüş grisi renginde yumuşak bir metaldir. Havayla etkileşiminden, yüzeyi karbonatla kaplanarak kendiliğinden kararır. Yağmur suyunda bu karbonat eridiğinden dolayı, zehirli bir eriyik ortaya çıkar. Başlıca kurşun oksitleri: PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>3</sub>; başlıca kurşun tuzları ise: PbCl<sub>2</sub>, PbS (galen), PbCO<sub>3</sub> (serüzit)’dir. Kurşun, doğada bulunan başlıca iki filizinin (galen ve serüzit) işlenmesi ile elde edilir.

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zarar veren ilk metal olma özelliğini taşımaktadır. Kurşun, atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır  $0,1 \text{ mg/m}^3$ ) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Kurşunun bitkilerdeki toksik miktarı kuru ağırlıkta 30–400  $\mu\text{g/g}$  olarak belirlenmiştir (Kabata-Pendias, A., ve ark., 1986). İnsan ve hayvanlarda bu miktar öldürücü etki yapar. Kurşun insan vücudunda metabolize edilememektedir. Kurşun iskelette biriken genel bir toksik metaldir. Vücudumuza deriden veya kirlenmiş yiyeceklerle ve suyla yutularak da girebilir. Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde %5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi, kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Bebekler yetişkinlere göre 4-5 kat daha fazla kurşun absorbe ederler ve biyolojik yarılanma ömürleri de yetişkinlerdekine göre daha uzundur. Bebekler, 6 yaşından küçük çocuklar ve hamileler en çok etkilenen gruptur. Bunun yanında kurşun hem karsinojenik hem de teratojeniktir. Merkezi sinir sisteminde ödeme neden olur ve bunun etkisi çoğu kez ters çevrilemez. Kandaki düşük kurşun seviyelerinde bile

çocuklarda IQ ve öğrenme azalması, davranış bozukluğu saptanmıştır. Meslek dolayısıyla kurşuna maruz kalma durumunun sinir sistemini etkilediği görülmüştür (WHO, 2006).

Suyun çıktığı kaynağa göre içinde kurşun miktarı değişmektedir. Pek çok kaynakta bu değer 5 ppb civarındadır. Kurşun boru ve tankların su dağıtımında kullanılması, özellikle su yumuşak ve asidik ise suda kurşun miktarının artmasına neden olmaktadır. Asit borulardaki kurşunu çözmekte ve konsantrasyonu artırmaktadır. Örneğin bir gece boyu açılmamış muslukta duran suda kurşun miktarı 100 ppb'nin üzerine çıkabilmektedir (Maturin ve Peeler, 2001). Çevre Koruma Ajansı (EPA)'na göre havadaki kurşun miktarı, ortalama üç ayda  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  'ü aşmamalıdır. İçme suyundaki sınır ise  $15 \mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. 2006 yılında WHO tarafından içme suyundaki kabul edilen kurşun değerleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Kurşunun içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO, 2006)

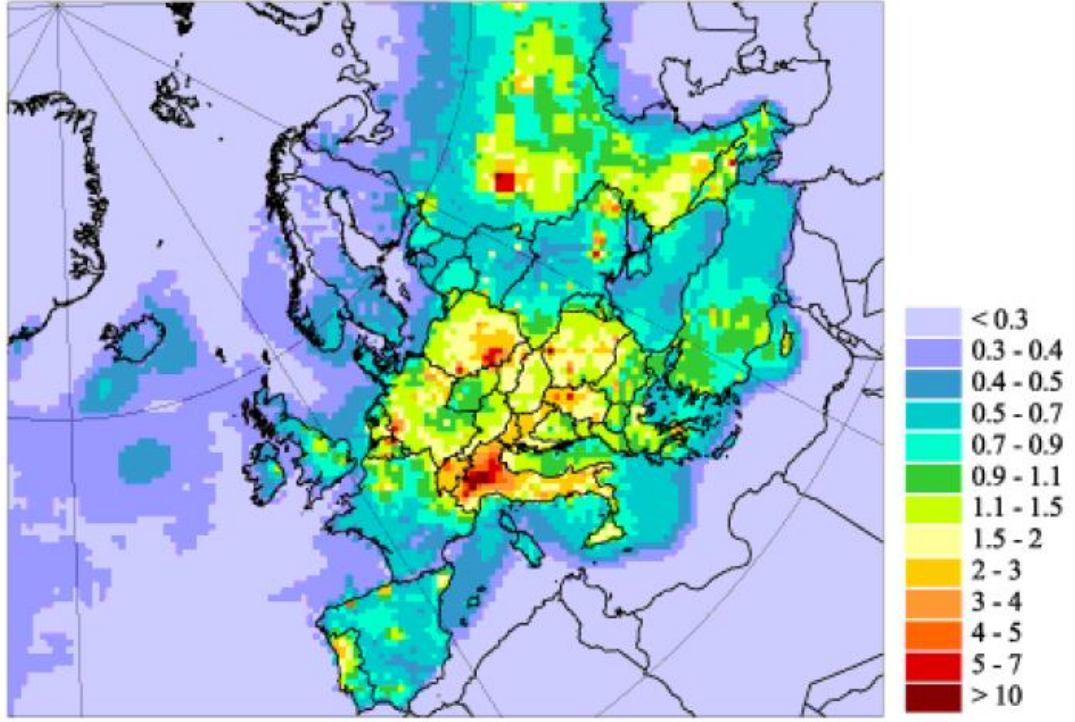
Standart değeri	0,01 mg/L
Bulunuşu	İçme suyundaki konsantrasyonları $5 \mu\text{g}/\text{L}$
LOD	AAS ile $1 \mu\text{g}/\text{L}$

Gıdalarla alınan kurşun ile akut kurşun zehirlenmelerinin gerçekleşme olasılığı çok zayıftır. Kronik kurşun zehirlenmelerinin belirtisi olan aneminin de gıdalarla alınan kurşunla oluşması çok zordur. Ancak, güvenilir sayılan kurşun düzeylerinde bile çocuklarda nöropsikolojik sorunlar görülebilir, örneğin IQ test performansı ve öğrenme yetisi, kanda kurşun düzeyinin artması ile azalabilmektedir. Bu durumda sağlık açısından gıdalarla alınan kurşundan daha çok, ekzost dumanları ile alınan tetraetil kurşunun etkili ve önemli olduğu bildirilmektedir (Bussy ve ark., 1994; Saldamlı, 1998).

Kurşun kontaminasyonunun önemli kaynaklarından biri de, genellikle seramik kaplardaki sırlardır. Eğer sırlama işlemi  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında yapılmışsa ve sır formülasyonu hatalı ise, sırdan gıdaya geçen kurşun miktarı fazla olmaktadır. Bu tür kaplarda saklanan asidik ürünlerde kurşun tuzlarının açığa çıkma riski çok yüksektir. Bir başka kontaminasyon kaynağı şüphesiz konserve kutularının lehimlenmesinde kullanılan kurşundur. Lehim, kurşun ve kalay karışımıdır.

Konserve gıdalarda kurşun konsantrasyonu depolama süresi ve sıcaklığı ile gıdanın asit içeriği ve pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden kurşun içeriğini belirlemek çok zordur, ancak bu miktar genellikle 100-1000 µg/kg arasındadır (Maturin ve Peeler, 2001). FDA, lehimden kurşun kontaminasyonunu önlemek için 1991’de kurşunlu lehimleri yasaklanmıştır. Başka bir kontaminasyon kaynağı çok küçük bir kitleyi etkilemekle beraber, avlanan kuş, tavşan vs. gibi hayvanlardaki kullanılan saçmaların neden olduğu kurşun kontaminasyonudur (Saldamlı, 1998; Maturin ve Peeler, 2001). Kurşunlu kristal bardak, şişe ve kapların da kontaminasyon kaynağı olduğu bilinmektedir. Endüstrileşmiş ülkelerde gıda ve içeceklerle günlük alınan kurşun miktarı 250-300 µg/gün olarak tahmin edilmektedir. Kurşun, düşük konsantrasyonlarda bile sindirim sisteminden atılamadığı için vücutta kan, yumuşak dokular (böbrek, karaciğer, beyin) ve kemikte depolanmaktadır. Normal yetişkin bir insanda 100- 400 mg kurşun bulunmakta ve bunun %10’u kemiklerde bağlı formdadır. Herhangi bir şekilde vücuda alınan kurşun, anneden bebeğe de geçebilmektedir. Kurşunun vücuttan uzaklaştırılması üriner sistem, ter, saç ve tırnak aracılığı ile olmaktadır (Maturin ve Peeler, 2001). Kandaki 40 µg/100 mL kurşun düzeyi sağlığı olumsuz etkilenmemekle birlikte 80 µg/100 mL’nin üzerindeki değerlerde kronik kurşun zehirlenmeleri görülür. Diğer taraftan yetişkin bir kişinin kanında kurşun düzeyinin 40 µg’ın üzerine çıkabilmesi için vücutta 100 µg’ın üzerinde bir birikimin olması gerekmektedir. Bu da ancak her gün 1 mg kurşun alınması ile gerçekleşebilir (Deman, 1980).

1920’li yıllarda kurşun bileşikleri ( $Pb(C_2H_5)_4$ ) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayılımında önemli rol oynar. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımı azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun ve bir çok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılımı devam etmektedir. Avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı Şekil 2.1’ de verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayılımı arasındaki ilişki net görülmektedir.

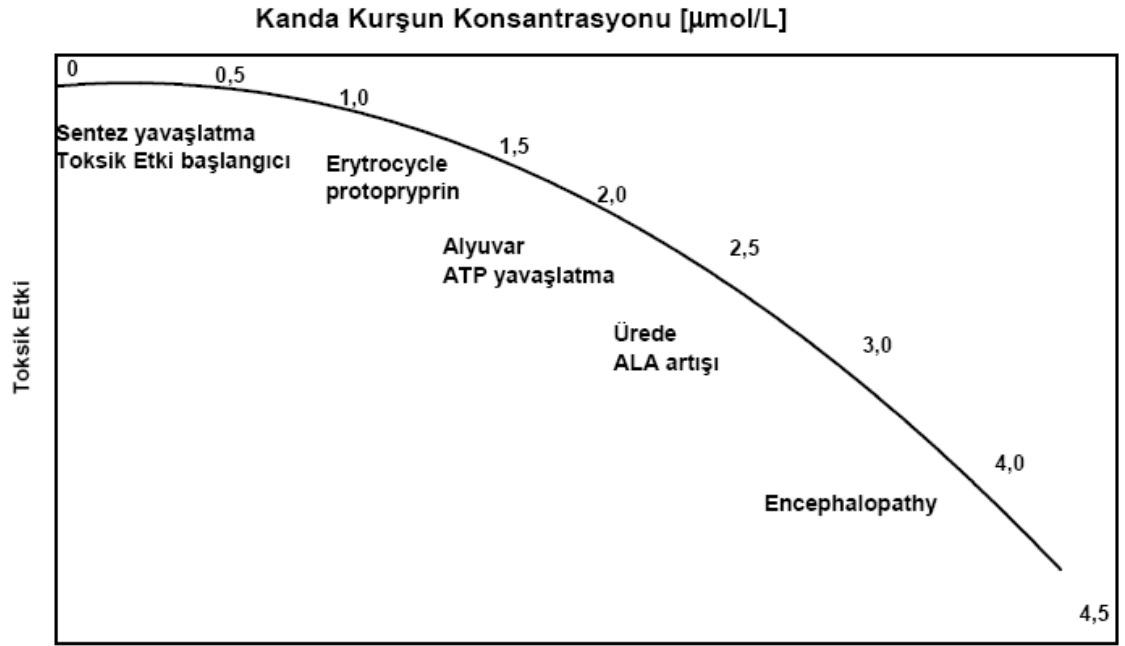


Şekil 2.1. Kurşun yayını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km<sup>2</sup>/yıl (Anonim, 2001)

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mg'ı geçmemektedir.

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır. Şekil 2.2' de kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan fonksiyon bozuklukları verilmiştir.





**Şekil 2.2.** Kanda bulunan kurşun miktarına bağlı olarak ortaya çıkan semptomlar (Baldwin ve ark., 1999)

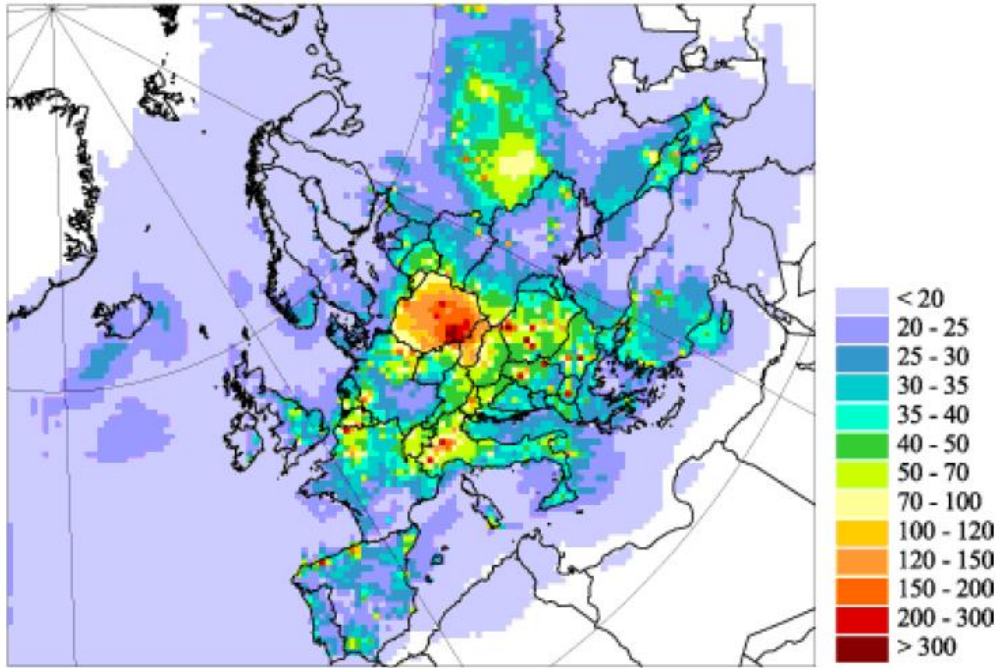
Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımı ile sperm sayısı ve morfolojisinde sınırlanır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır. (European Commission DG ENV. E3 Project ENV. E.3 /ETU /2000 /0058 , “Heavy Metals in Waste” February 2002, Danimarka)

### 2.1.2 Kadmiyum

Kadmiyum; atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,411 olan, periyotlar cetvelinin II B grubu elementlerindedir. Gümüş parlaklığında katı bir metaldir. Kadmiyum aynı şekilde II B grubu elementi olan çinko ve civa ile benzerlikler gösterir ve doğada çinko cevheri ile birlikte bulunur. Kadmiyuma doğal formunda CdS halinde rastlanır. Kadmiyum, çinko metalürjisinin bir yan ürünüdür. Kadmiyumlu çinko cevherinin indirgenmesi sırasında elde edilir.

Günümüzde kadmiyum; endüstriyel olarak nikel-kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle deniz suyuna dayanması nedeniyle, gemi sanayinde çeliklerin

kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve bakıra % 1 oranında katıldığında, yüksek elektrik iletkenliğini korumasıyla çeşitli elektrik gereçlerinde kullanılan tellerin ve kabloların yapımında, ayrıca elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda kadmiyum kirliliği oluşur (Anonim, 2012). Avrupa’da kadmiyum yayını Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3. Kadmiyum yayını (katı ve sulu ortam toplam) kg/km<sup>2</sup>/yıl (Anonim, 2001)

Kadmiyum diğer ağır metallerle içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayını hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd<sup>2+</sup> halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50’li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg’ a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg’a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik

gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum kalıntısı üründen ürüne değişmekle birlikte yaklaşık 50 ppb civarındadır. WHO tarafından bildirilen ve yetişkinler için günlük alınabilecek maksimum olarak kabul edilebilir sınır kişi başına 50 µg' dır. Kadmiyum, vücuttan diğer minerallerin uzaklaştırılmasına neden olmaktadır. Kadmiyum bitkisel gıdalara sulama suyu ile bulaşabilmektedir. Bazı mantarların yüksek miktarlarda kadmiyum biriktirdiği saptanmıştır. Hayvansal gıdalarda da, örneğin karaciğer ve böbrekte yüksek oranlarda kadmiyum bulunabilmektedir (Baysal, 1996). Kadmiyum kontaminasyonunun diğer iki kaynağı, malzemesinde kadmiyum içeren gıda makine ve ekipmanları ile çinko galvanizlenmiş iş ekipmanlarıdır. Çinko genellikle kadmiyum içerir. Galvanizli kovalarda uzun süre saklanan asidik gıdalarda öncelikle çinko kontaminasyonu, dolayısıyla da kadmiyum kontaminasyonu gerçekleşmektedir.

Kadmiyum vücutta %20 lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m<sup>3</sup> havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (14 günden daha fazla sürelerde) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. (Anonim 2001)

### **2.1.3. Çinko:**

Atom numarası 30 ve atom ağırlığı 65,39 olan çinko II B grubu elementidir. Mavimsi beyaz bir metal olan çinkonun, yoğunluğu 7,14 g/cm<sup>3</sup>, erime derecesi ise, 419 °C'dir.

Otomotiv, elektrik ve donanım endüstrilerinde kullanılan döküm kalıplarının yapımında yer alır. Demir ve benzeri metallerin, korozyona karşı önlem amacıyla galvanizlenmesinde kullanılır. Çinko oksit, boya, yazıcı mürekkepleri, sabun, tekstil

ürünleri, elektronik aletler, kauçuk yan ürünleri, yer kaplamaları, plastik ve kozmetik ürünler gibi günlük yaşamımızda yer alan çeşitli ürünlerde karşımıza çıkmaktadır. Çinko sülfid floresan özelliğe sahip olup, floresan lambaların ve televizyon ekranlarının yapımında da kullanılır.

Çinko; insanlar, tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir (günlük doz 10 - 20 mg). Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir. Bu nedenle, gıda ile yeterli çinko alınması, özellikle cerrahi girişim sonrası olgularda önem taşır. Çinko, protein ve nükleik asit yapılarını moleküler düzeyde stabilize eder. Subsellüler organellerin bütünlüğünü korur. Taşıma olaylarına katılır. Dildeki tat alma reseptörlerinin ve nazal boşluktaki koku alma reseptörlerinin düzenli bir şekilde çalışmasını sağlamak, çinkonun görevidir (WHO, “Trace Elements in Human Nutrition and Health” , Geneva, 1996)

Çinko kan harici dokularda ve vücut sıvılarında rastlanan en yaygın metal iyonudur. 70 kg ağırlığında bir insanın vücudunda 2,3 g çinko bulunmaktadır. Bu miktarın % 64'ü kaslarda ve %28'i de kemiklerde bulunmaktadır. En yüksek çinko konsantrasyonları, üretken organlarda, özellikle prostat bezlerinde (87 µg/g yaş ağırlık) görülmekteyken tüm vücuttaki ortalaması 33 µg/g yaş ağırlıktır. Vücutta çinkosu fazla dokular arasında prostat, semen, karaciğer, böbrek, retina ve kemik başta gelir. Et, balık ve süt ürünleri gibi proteinli besinler, çinko bakımından zengindir (WHO, “Trace Elements in Human Nutrition and Health” , Geneva, 1996). Birçok enzimin yapısına girer ve aktivite için gereklidir. Çinko noksanlığı saç dökülmesine, aşırı çinko alımı (çinko kaplanmış kaplarda pişirilen yemekler) ise zehirlenmeye neden olmaktadır (Maturin ve Peeler, 2001). Bazı enzim ve hormonların bileşiminde bulunur ve bunların çalışmasını etkilemektedir. Yetersizliğinde karboksilpeptidaz, karboksilanhidraz ve alkoldehidrojenaz enzimlerinin asitli organlarda azalacağı belirlenmiştir. Çinko hem karbonhidrat ve protein metabolizmasında hem de nükleik asit sentezinde görev almaktadır (Baysal, 1996).

Vücuttaki çinkonun karbonhidrat metabolizması ile ilgisi vardır. İçme sularında müsaade edilebilen çinko miktarı 5 ppm'dir. Çinko içeren kaplarda asitli besinlerin saklanması bazı zehirlenmeler kaydedilmiştir. Yoksa normal besinlerle çinko

zehirlenmesi görülmez. Yediklerimizle günde 6-22 mg çinko alınır. Günlük gereksinim 6 mg'dır (Maturin ve Peeler, 2001).

Çinko alımı için üst sınır 40 mg/gündür. Uzun süre 100-150 mg/gün alım olması durumunda kandaki bakır metabolizmasını etkiler. Ayrıca çinko oksit buharının solunması nörolojik hasarlara sebep olabilir.

#### **2.1.4. Bakır**

Bakır; atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,546 olan IB grubu elementidir. Kırmızımtırak renkli bir metaldir. Zengin bakır yataklarına sahip olmasından dolayı Kıbrıs'ın adı da bu elementten gelmektedir (latince cuprum). Metal işletmelerinde, yakıt olarak kullanılan bazı maddelerde, elektrik kablosu, ev aletleri imalinde kullanılmaktadır.

Bakır, önemli fizyolojik olaylarda yer alması nedeniyle bitkiler için önemli bir elementtir. Çoğunlukla molekül ağırlığı düşük olan organik maddelerle ve vitaminlerle bileşik yapar. Fotosentez, solunum, karbonhidrat parçalanması, azot kullanımı ve depolanması, hücre duvarı metabolizması gibi fizyolojik olaylarda önemli rol oynar.

Bakırın insan vücudundaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir. Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Birçok önemli enzimin bileşimine girer; kanın, damarların ve kemiklerin yapımında görev alır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinlik oluşur. Ayrıca, sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Gereğinden yüksek düzeylerde bakır da zehirleyici etki göstermektedir.

Bakır, birçok oksidoredüktazın yapısına girmektedir. Kanda seruloplazmine bağlı olarak bulunur ve Fe(II)→Fe(III) geçişini katalizler. Günlük gereksinim 1-2 mg'dır. Besinlerde bulunan bakır gıda teknolojisi açısından istenmeyen bazı oksidasyon reaksiyonlarını katalizlediğinden problem oluşturmaktadır (Wagglee ve ark., 1967).

Bakır vücutta demirin kullanılması ve enzimlerin çalışmasında rol almaktadır. Besinlerde yaygın olarak bulunur. Günlük ihtiyacı 0,6-2,0 mg'dır. En zengin kaynakları organ etleri, kabuklu deniz ürünleri balık, fındık, ceviz, kakao ve kuru baklagillerdir. Eksikliğinde anemi, fazlalığında Nilson's hastalığı ortaya

çıkılmaktadır. Bakır kaplarda pişen yiyeceklerde kaptan bakır bulaşabilir. Bundan dolayı yiyecekleri bakır kaplarda bekletmek doğru değildir (Maturin ve Peeler, 2001).

İçme suyundaki bakır, hem temel besleyici hem de kirleticidir. Bakırın birçok ticari kullanım alanı vardır. Bakır sülfat pentahidrat, yüzey sularındaki alg oluşumunu engellemek için de kullanılır. Boruların, valflerin ve bağlantıların yapımında, alaşım ve kaplamada kullanılır. İçme suyu kaynaklarındaki bakır, genel olarak bakır borulardan suyun korozif (aşındırıcı) etkisi sonucu artar. Suyun boru ile temas süresine göre konsantrasyonu belirgin derecede değişir. Sürekli akan ve pompalanan suda daha az, durgun veya zaman zaman pompalanan su örneklerinde ise daha yüksek oranda bulunur (daha çok >1mg/L civarında). Sudaki bakır konsantrasyonu, özellikle asidik pH'larda ve bazik pH'lı yüksek karbonatlı sularda, dağıtım sırasında da artış gösterir. Gelişmiş ülkelerde yiyecekler ve su, bakırın başlıca yayılma kaynağıdır (WHO, 2006). Bakırın WHO tarafından içme suyundaki kabul edilen değerleri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Bakırın içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO, 2006)

Standart değeri	2 mg/L
Bulunuşu	İçme suyundaki konsantrasyonları $\leq 0,005$ ile $> 30$ mg/L, bakır boru tesisatlarının korozyonu sonucu oluşur
LOD	AAS ile 1 $\mu$ g/L

Bakırın yetişkinler için oral olarak alınabilecek kabul edilebilir kesin bir üst limiti yoktur fakat günlük birkaç miligramdan fazla olmamalıdır. Vücuttaki toplam bakır 100-150 mg kadar olup fazla bakır vücutta bazı enzimlerin çalışmasını engellemekte, vücutta gereğinden fazla bakır birikmesi Wilson's Hastalığı adı ile bilinmektedir. Vücutta 10-15 mg bakır içeren inorganik tuzların alınması kusma ve ishale yol açabilir. Bu tahmini değer, bakır kirliliği olan içme sularının mide ve bağırsak üzerinde olumsuz etkilerinden dolayı düşünülmüştür. Fakat yetişkin olmayanlarda bakır üst limiti 18 aylık bebeklerde 262 mg tespit edilmiştir (Saldamlı, 1998; Hamilton, 1991). Yetişkinler için ortalama öldürücü doz ise günlük 10 g

civarıdır. Bakırın kabul edilebilir üst limitinin bulunmasında, hayvanlar üzerindeki toksisite çalışmaları da yardımcı olamamıştır (WHO, 2006).

Bakırın bazı hayvanlarda bulunduğu öteden beri bilinmektedir. Bu hayvanların kanları havada mavileşir ki, bu olay hemosiyanin denilen porfirin içermeyen bir bakır protein bileşiğinden ileri gelmektedir. Bunun yardımı ile dışarıdan alınan oksijen dokulara taşınmaktadır. Son zamanlarda ise, hayvanlarda yüksek hemoglobinin oluşumunda bakırın önemli katalizör rolü anlaşılmıştır. Bundan başka bakır vücutta birçok enzimatik reaksiyonlarda hayati rol oynamaktadır (Wagglee ve ark., 1967).

Yeşil sebzeler bakır sülfatlı su ile pişirilirse yeşil renk kaybolmadığı gibi, bakırın klorofille birleşmesinden renk daha da koyulaşır. Yasak olmakla birlikte, bazı konserve fabrikalarının bu reaksiyondan faydalandıkları görülmektedir. İnsan karaciğeri ortalama milyonda 5 bakır içermektedir. Yeni doğmuş çocuklarda bu değer daha fazladır (Wagglee ve ark., 1967).

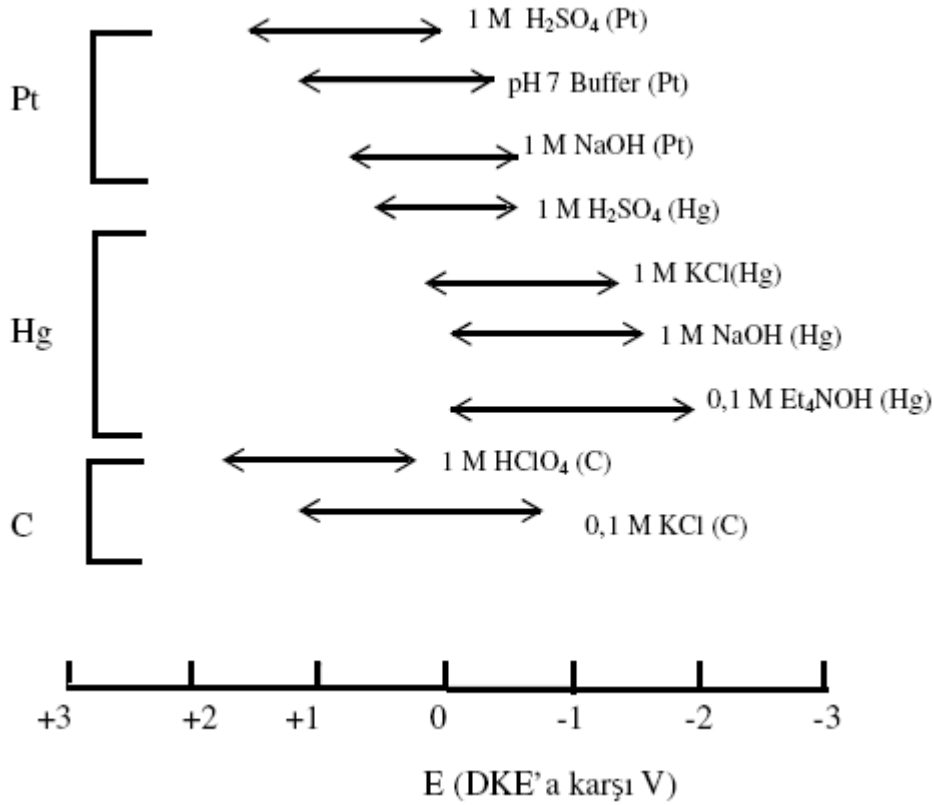
Bakır kaplarda pastörize edilen sütteki bütün askorbik asit yok olabilir, halbuki alüminyum ve nikelin böyle bir etkisi bulunmamaktadır (Baysal, 1996).

## 2.2. VOLTAMETRİ

Voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında keşfedilen, özel bir voltametri tipi olan polarografi tekniğinden geliştirilmiştir (Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2000, (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., ve ark.), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Birinci Baskı, Ankara.). Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analiz edilen madde hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotlara verilen genel isimdir. Potansiyeli değişen elektrot, *indikatör elektrot* veya *çalışma elektrotu* adını alır. Voltametricde civa, platin, altın, camsı karbon vb. gibi çok çeşitli indikatör elektrot türleri kullanılır (Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2000, (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., ve ark.), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Birinci Baskı, Ankara.).

Bu elektrotların sulu çözeltilerde kullanılabildiği potansiyel aralığı hem elektrot malzemesine hem de bu elektrotların daldırıldığı destek elektrolitin bileşimine bağlı olarak değişiklik arz eder.

Üç tip (Pt, Hg ve C) elektrot için çeşitli destek elektrolitlerinin potansiyel aralıkları Şekil 2.4' de verilmiştir.



**Şekil 2.4.** Üç tip elektrot için çeşitli destek elektrolitlerinin potansiyel aralıkları (Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2000, (Çeviri Editörleri: Kılıç, E. ve ark.), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Birinci Baskı, Ankara.)

Voltametik yöntemler şu şekilde özetlenebilir; ilk defa Kemula (Kemula, W., 1930, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2, 502.) tarafından tutunma olaylarının incelenmesi için düşünülmüş, ancak analitik kullanımı Ishibashi ve Fujinaga (Ishibashi, M. And Fujinaga, T., 1952, Studies on the polarographic analysis. XI. New differential polarography with one dropping electrode *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 25, 68-71.) tarafından fark edilen **Kare Dalga Voltametrisi**; referans elektroda karşı çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel zamana göre doğrusal olarak değiştirilmesi ve bu esnada akım, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi temelindeki **Doğrusal**

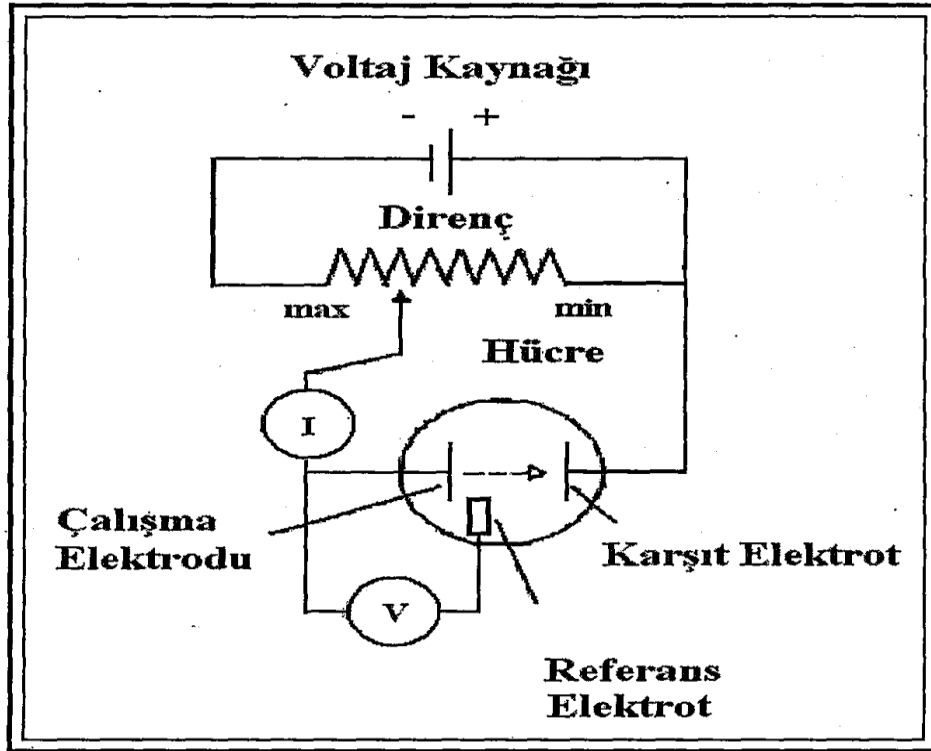


**Taramalı Voltametri;** potansiyelin zamanla doğrusal olarak değiştirildiği **Dönüşümlü Voltametri;** Düşük miktarda madde analizi ( $10^{-9}$ – $10^{-5}$  M) için uygun olan en duyarlı elektroanalitik teknik olması nedeniyle son yıllarda özellikle nicel analizlerde kullanılan **Sıyrma Voltametrisidir** (Biçer, E., 2000). Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği çizilir. Bu akım potansiyel eğrilerine **Voltamogram** adı verilir. (Bond, 1980)

### 2.2.1. Voltametrik Yöntemler

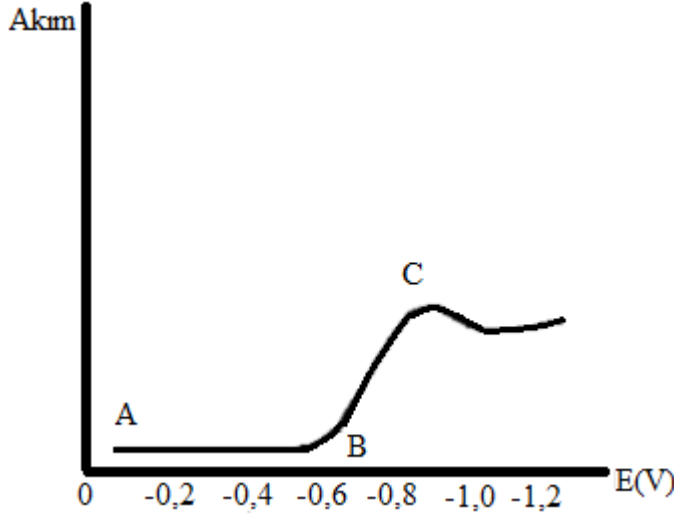
Voltametri maddelerin yükseltgenmesi veya indirgenmesine göre kalitatif ve kantitatif tayinlerin yapıldığı elektroanalitik bir metottur. İndikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, akımın uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanarak analit hakkında bilgi edinilen bir metottur. Polarizasyon sağlanması için yüzey alanı birkaç milimetre kare veya bazılarında birkaç mikrometre kare olan mikro elektrotlar kullanılır.

Şekil 2.5’ te de görüleceği gibi metotta uygulanan potansiyele karşı hücreden geçen akım kaydedilir. Hücrede çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere 3 elektrot bulunur. Ayrıca destek elektrolit ilave edilir.



Şekil 2.5. Potansiyostatik Üç Elektrotlu Lineer Taramalı Voltametrik Sistem (Temur, 2006)

Hücreye uygulanan potansiyel düzgün biçimde artırılarak potansiyel-akım grafiği (voltamogram) elde edilir. Tipik bir voltamogram Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Voltamogram (Eggins, 2000)

Şekil 2.6.'daki voltamograma göre, başlangıçta (A noktasında) akım çok düşüktür. Safsızlık ve çift tabaka yükleme (elektrot yüzeyi kondansatör gibi davrandığından) sebebiyle A ve B noktaları arasında akım yavaşça yükselir. Bu genellikle *zemin akım* olarak adlandırılır. B noktasında potansiyel, yükseltgenmiş türlerin indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır. Potansiyel artışı elektronların, elektrottan yükseltgenmiş türe doğru artan bir hızla göç etmesine sebep olur. İndirgenmedeki hız artışı hücredeki akımı da artırır. Bu artış sürekli devam etmez. Şekil 2.6' da görüldüğü gibi C noktasında bir pik ile sonlanır (Eggins 2000).

Çalışma Elektrotu: Potansiyeli zamanla değişen mikro elektrottur. İndirgenme-yükseltgenme bu elektrotta gerçekleşir (indikatör veya mikro elektrot da denir).

Referans Elektrot: Sabit potansiyele sahip Ag/AgCl elektrot veya doygun kalomel elektrottur.

Karşı Elektrot: sinyal kaynağından gelen elektronları çözüldüden geçirerek çalışma elektrotuna iletir (Berber E., 2008)

## **2.2.2. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri**

### **Destek Elektrolit**

Voltametrde elde edilen akımın yalnız difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstlenmek üzere destek elektrolit eklenir. Bu amaçla ortama KCl, KNO<sub>3</sub> gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Sitrik asit / sitrat veya asetik asit / asetat gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir (Berber, 2008).

### **Voltametrik Kap**

Voltametrik analizler cam, kuvars veya teflon kaplarda yürütülür. Kabın yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon yanlıgılarının en az olduğu maddelerden seçilir (Henden, 2001).

### **Çalışma (İndikatör) Elektrodu**

Voltametrde kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bu nedenle voltametrde sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, bizmut ve karbon bazlı katı elektrotlar ile modifiye elektrotlardır. Durağan ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'a da bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitinin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin yada çözücünün yükseltgenmesi belirler (Berber, 2008).

### **Civa Kökenli Elektrotlar**

Civa elektrotlar, üzerinde hidrojenin çıkış potansiyelinin büyük olması nedeniyle, oldukça geniş bir katodik çalışma potansiyel aralığına ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler. Metallerle amalgam oluşturma özelliğinden dolayı, metal iyonlarının metalik halde ön deriştirilmesini sağlarlar. Bu özellikleri nedeniyle de voltametrde oldukça geniş bir kullanım alanı bulurlar (Haskılıç, 2005).

Damlayan civa elektrot, asılı civa damla elektrot, civa film elektrot bu amaçla kullanılan elektrotlardır.

Bütün bu üstün özelliklerine karşın civa elektrotların bazı sınırlamaları da vardır. Metalik civanın düşük pozitif gerilimde bile kolayca yükseltgenebilmesi, ( $\approx +0.4V$ ), civa elektrotun kullanılmasını sınırlayan en önemli özelliklerden birisidir. Ayrıca kullanılan civanın temizlenmesi, damlama süresinin ayarlanmasının zorluğu, civanın damlatılmasında kullanılan kılcalların tıkanması, civa buharlarının toksik olması, tekniğin doğrudan doğruya uygulanamaması bu elektrotun kullanılmasındaki başlıca sorunlardır (Tural, 2003).

### **Katı Elektrotlar**

Civa kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır. Daha pozitif potansiyelerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyelerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte; kimi sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorblanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler. Katı elektrotlarda, civa elektrotta olduğu gibi elektrot yüzeyinin yenilenmesi söz konusu olmadığından tekrar edilebilir sonuçların alınabilmesi için katı elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. *Ön işlem* adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır (Wang ve ark, 1985;).

Voltametriye değişik tipte katı elektrotlar kullanılmaktadır. Örneğin soy metal elektrotlar, çeşitli karbon elektrotlar, modifiye elektrotlar gibi.

### **Platin Elektrot**

Voltametik tekniklerde katı elektrot olarak en çok platin elektrot kullanılır. Platin doğrudan kullanılabilirdiği gibi yüzeyi değişik kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılabilir (Berber, 2008).

### **Altın Elektrot**

Altın belli bir derişime kadar oksijeni soğurmadığı için, kimi çalışmalarda platine göre daha iyi bir elektrot malzemesidir. Ayrıca yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek de kullanılmaktadır.

Yüksek akım değerlerinde, 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde altın elektrodun anodik sınırı + 1,5 V olmasına karşın; küçük akım değerlerinde bu sınır + 0,8 V' dur. Çünkü +0,8 V' da elektrot yüzeyinde altın oksit oluşur. Bu oluşum, küçük de olsa bir akıma neden olur. Dolayısıyla küçük akım koşullarında göz ardı edilmemesi gerekir (Yağmur, 2005).

### **Bizmut Elektrot**

Hidrojenin bizmut üzerinden çıkış potansiyelinin aşırı yüksek olması, bizmutun katodik bölgede kullanılma olasılığını ortaya koymuştur. Asetik asit – asetat tamponunda -0,2 ve – 1,20 V potansiyel aralığına sahiptir (pH= 4,7). Uçucu ve zehirli olamaması civaya göre üstünlüğüdür (Tural, 2003).

### **Karbon Elektrotlar**

Karbon elektrotlarla yapılan voltametri hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır ( $\approx -1,8$  V - +1,8 V sulu ortamda).

Katı elektrotlar grubunda yer alan karbon elektrodun birkaç değişik şekli bulunmaktadır. Bunlar: elmas, grafit, camsı karbon, karbon pasta vb (Berber, 2008).

### **Karşılaştırma (Referans) Elektrodu**

Voltametricde karşılaştırma (referans) elektrot olarak ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. Akım şiddeti artınca ideal konumlarından saparlar. En çok kullanılanlar kalomel ve Ag / AgCl elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökdiklerinden, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Bu elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise, çözünürlükten gelen metal iyonları

indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrılarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur, böylece potansiyel yine değişmeden kalır.

Sudan başka çözücülerde çalışıldığında ise uygun başka karşılaştırma elektrotları kullanılır. Örneğin asetonitrilde çalışılırken Ag/Ag<sup>+</sup> (Ag/AgNO<sub>3</sub>) elektrodu kullanılır (Berber, 2008).

### **Yardımcı (Karşıt) Elektrot**

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan çalışma elektrotu üzerinde yüksek akım geçtiği için polarlanır. Bununla birlikte, çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyeli yanılığın algılanır. Bunun sonucu olarak  $i = f(E)$  eğrileri yatıklaşırlar ve belirli bir noktadan sonra basamak ya da pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözümlenir. Akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrotu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrotunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir.

Gelişmiş voltametrik tekniklerin çalışma ilkesini anlamak için öncelikle klasik yöntemler hakkında bilgi verilmelidir. Polarize elektrotlarla çalışılırken çözültideki yükseltgenmiş tür (O) elektrot yüzeyinde



Tepkimesine göre n sayıda elektron alarak indirgenmiş türü (R) oluştururken uygulanan potansiyel (E), Nerst eşitliğine göre

$$E = E^0 + (RT/nF) \log (C_O/C_R) \quad \text{Eşitlik 1.2}$$

$R$  = İdeal gaz sabiti

$T$  = Mutlak sıcaklık

$F$  = Faraday sabiti

$n$  = Alınan/verilen elektron sayısı

$E^0$  = İlgili redoks çifti elektrot potansiyeli

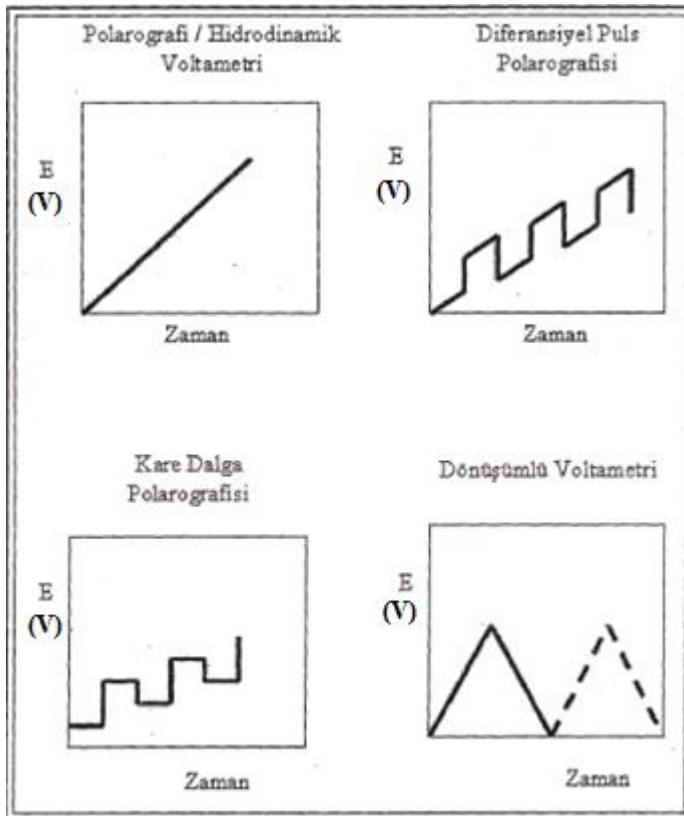
$C_o$  = İndirgen tür konsantrasyonu

$C_R$  = Yükseltgen tür konsantrasyonu

Yukarıdaki redoks tepkimesi sonucu oluşan akıma **Faradaik Akım** denir. Faradaik akım redoks hızının bir göstergesidir. Elde edilen akım-potansiyel grafiğine voltamogram denir (Temur, 2006).

### 2.2.3. Voltametricde uyarma sinyalleri

Voltametricde dört türlü uyarıcı sinyal kullanılır. Bu uyarıcı sinyaller kendilerine özgü akım sinyalleridir. Kullanılan bu uyarma sinyalleri Şekil 2.7.'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Voltametricde kullanılan uyarma sinyalleri (Skoog, 1996)

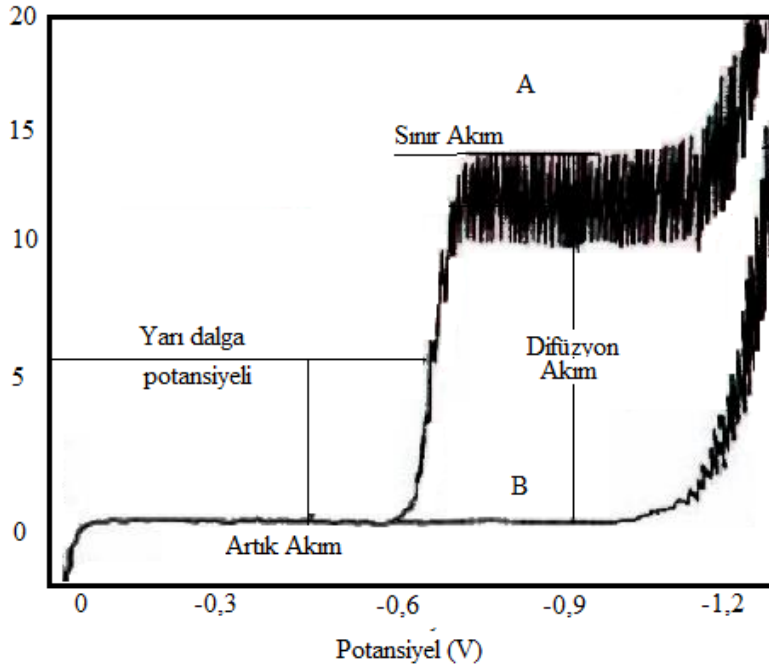
## 2.2.4. Voltamogramlar

Doğrusal tarama voltamogramları genel olarak volumetrik titrasyon eğrilerine benzerler. Voltamogramlarda katodik akım pozitif, anodik akım negatif kabul edildiğinden uygulanan potansiyeller negatiftir.

Voltamogramda dik yükselişten sonra gelen sabit akıma sınır akımı ( $I_d$ ) denir. Bu akım genel olarak konsantrasyonla orantılıdır ve  $I_d = k \cdot C_A$  ile verilir.  $C_A$  analizi yapılan maddenin konsantrasyonu,  $k$  bir sabittir.

Sınır akımının yarısı olan potansiyele yarı dalga potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) denir. Yarı dalga potansiyeli bir madde için fiziksel bir sabittir ve maddenin tanınmasında yardımcı olur.

$1.10^{-4}$  M  $Cd^{2+}$  iyonunun 1 M HCl çözeltisindeki polarogramı ve sadece 1 M HCl çözeltisi polarogramı Şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8. A)  $1.10^{-4}$  M  $Cd^{2+}$  iyonunun 1 M HCl çözeltisindeki polarogramı B) Sadece 1 M HCl çözeltisi polarogramı (Temur, 2006)

Voltametik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analist derişiminin % 1' ini geçmemelidir. Karşıt halde saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğın civa katotta ön elektroliz yapılabilir ya da  $MnO_2$  gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrotunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu elektrotun metal iyonu ile



kompleks oluşturmamalı, katyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametrik dalgaları çakışiyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır. Bazı iyonlar için gerekli olan destek maddeleri ve yarı dalga potansiyelleri Çizelge 2.3' te verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Bazı iyonlar için gerekli olan destek maddeleri ve yarıdalga potansiyelleri (Temur, 2006)

<b>İyon</b>	<b>Destek Maddesi</b>	<b>E<sub>1/2</sub> (volt)</b>
Fe <sup>3+</sup>	0,5 M sitrat	-0,17
Sn <sup>4+</sup>	1 M HCl + 4 M NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,15
Cr <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	0,1 M KCl	-1,00
Cu <sup>2+</sup>	0,1 M KCl	-1,3
Fe <sup>2+</sup>	0,2 M BaCl <sub>2</sub>	-1,51
Mn <sup>2+</sup>	1 M KCl	-1,55
	1 M KSCN	-1,20
Co <sup>2+</sup>	0,1 M KCl	-1,20
Cd <sup>2+</sup>	0,1 M KCl	-0,60
	1 M NH <sub>3</sub> + 1 M NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,81
Ni <sup>2+</sup>	1 M KCl	-1,10
	1 M KSCN	-0,70
Zn <sup>2+</sup>	0,1 M KCl	-1,00
	1 M NaOH	-1,50
	1 M NH <sub>3</sub> + 1 M NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1,33
Sb <sup>2+</sup>	1 M HCl	-0,15
	tartarat + 0,1 M NaOH	-0,132
Bi <sup>3+</sup>	1 M HCl	-0,15
K <sup>+</sup>	(%50 alkol) 0,1 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-0,15
O <sub>2</sub>	Tampon çözelti	-0,05

## **Lineer taramalı Voltametri**

Lineer taramalı voltametri en çok kullanılan yollardandır. Bu voltametride çalışma elektrotunun potansiyeli 3-5 mV/saniye hızda artırılır ve potansiyele bağlı hücreden geçen akım kaydedilip voltamogram elde edilir. Lineer taramalı voltametri ikiye ayrılır. Bunlar:

- 1) Hidrodinamik voltametri
- 2) Polarografi

### **Hidrodinamik voltametri**

Çözelti veya elektrotun sürekli hareketli tutulduğu lineer taramalı voltametridir. Çözelti hızla karıştırılırken mikro elektrot çözelti içinde sabit tutularak, mikro elektrot sabit yüksek hızda döndürülerek veya analizi yapılacak çözelti mikro elektrotun bulunduğu ince bir borudan geçirilerek yapılabilir. Hidrodinamik voltametride iyonların elektrik çekim etkisiyle göç etmelerini engellemek için destek elektrolitten fazlaca ilave edilir. Destek elektrolit konsantrasyonu analizi yapılacak çözeltiden en az 80 kat fazla konsantrasyonda olmalıdır.

### **Polarografi**

Damlayan civa elektrot kullanılarak yapılan lineer taramalı voltametriye polarografi denir. Polarografi konveksiyonun olmaması ve damlayan mikro civa elektrot kullanılması sayesinde hidrodinamik voltametriden farklıdır.

Civa, civa haznesinden kapiler boru yardımı ile çözelti içine düşer. Düşen civa parçacıklarının kütlesi 6-10 mg arasındadır. Elektroanalitik reaksiyonlar bu damlacıklar üzerinde gerçekleşir. Yine referans ve karşıt elektrotlar mevcuttur.

Damlayan elektrot ucunda civa damlasının oluşmasıyla hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda sıfıra çok yaklaşır ama sıfır olmaz. Kapilerin ucunda ince bir film olarak civa halen vardır tekrar civanın oluşması ile bir önceki olay tekrarlanır bu sayede polarografik akım damlanın çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselip alçalır.

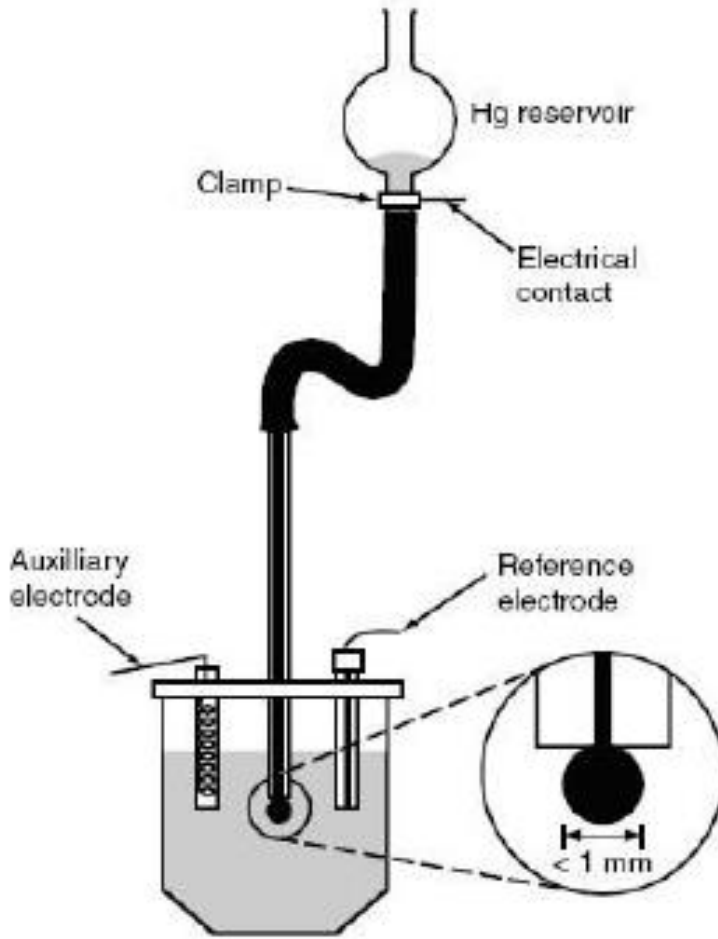
Elektrot yüzeyi büyüdükçe diffüzyon hızı büyüdüğü için devreden geçen akım da büyür. Damlanın meydana gelmesi ile kopması arasında geçen akımın ortalaması

alınır. Buradaki ortalama bilinen ortalama değil damlaların maksimum değerinin 6/7 sidir.

Hidrokinamik voltametri de çeşitli mekanizmalarla elektrot yzeyine taşıyan taneciklerin indirgenmesi sonucu meydana gelen akıma *sınır akım* denir. Polarografide ise tanecikler elektrot yzeyine sadece diffzyon ile gelirler ve bunların meydana getirdiği akıma diffzyon akımı denir. Şekil 2.8’de gbrldüğü gibi diffzyon akımı, ortalama sınır akımıyla artık akım arasındaki farka eşitir. Bu akım analizi yapılanın konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır (Temur, 2006).

Damlayan civa elektrodun başarılı kullanımı için önemli olan nokta kapilerin (hava kabarcıklarını önlemek, kirliliklerin toplanması) doğru bir Şekilde korunmasıdır (Wang, 2000).

Damlayan civa elektrot Őeması Şekil 2.9 da verilmiştir.



Şekil 2.9. Damlayan Civa Elektrot (Wang, 2000a)

Voltametric civa kullanılması avantajları;

- Daha negatif potansiyelerde çalışma imkanı verir
- Her zaman temiz bir metalik yüzeyde çalışılabilir.
- Bir çok metalle amalgam verir
- Civa elektrot her şekilde imal edilebilir.
- Civanın temizlenmesi kolaydır

Voltametric civa kullanılması dezavantajları;

- Kolaylıkla indirgenebilir bu sebeple anot elektrot olarak kullanılması sınırlıdır.
- Elektrotun kullanılması zordur. Ayrıca kapilerde tıkanma olabilir
- Civa elektrotta akım maksimumları görülebilir.

## 2.2.5. Voltametric Analizi Etkileyen Parametreler

### Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametric tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin % 1'ini geçmemelidir. Aksi durumda saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğin civa katotta ön elektroliz yapılabilir ya da  $MnO_2$  gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrotunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu elektrodun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, katyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametric dalgaları çakışiyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır.

### pH Avarı

Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH'a bağımlı olur. Voltametric çalışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı hatalardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir. Seçilen tampon çalışma penceresini daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletilmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşmesi halinde, bunların birbirinden

ayrılabilmesi için analitlerin akım-potansiyel ilişkilerinin pH'a bağıllığı göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'ı ayarlanmalıdır.

### **Sıcaklık Kontrolü**

Tüm voltametik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1 °C' lik değişim, elektroaktiflerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık  $\pm 0,5$  °C aralığında sabit tutulmalıdır.

Normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltide oksijen konsantrasyonu  $2.10^{-4}$  M dir. Bu konsantrasyondaki oksijen oldukça belirgin polarogram verir. Oksijenin ortamdaki uzaklaştırılmaması aşağıda verilen sorunlara yol açabilir:

- a) O<sub>2</sub> indirgenmesi ek bir faradaik akım oluşturur.
- b) O<sub>2</sub>'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- c) Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametesinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bunların önüne geçmek için polarogram alınmadan önce oksijenin uzaklaştırılması için ortamdaki inert gaz geçirilir. İntert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

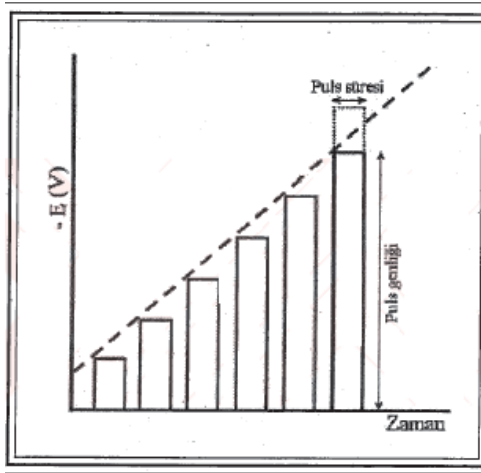
### **Polarografi tekniğinde gelişmeler**

Normal polarografik yöntemle  $1.10^{-3}$  –  $1.10^{-5}$  M konsantrasyonda madde tayini yapılabilmektedir. Bu yöntemle iki ayrı dalgayı ayrı ayrı görebilmek için dalga potansiyelleri arasında fark 100-200 mV olmalıdır. Bazı değişikliklerle yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın küçültülmesi yoluna gidilmiş, türevsel, alternatif akım, kare dalga, puls polarografisi yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar temelde aynı olmakla beraber duyarlılığı artırmak amacıyla bazı devrelerin eklendiği veya modifiye edildiği yöntemlerdir.

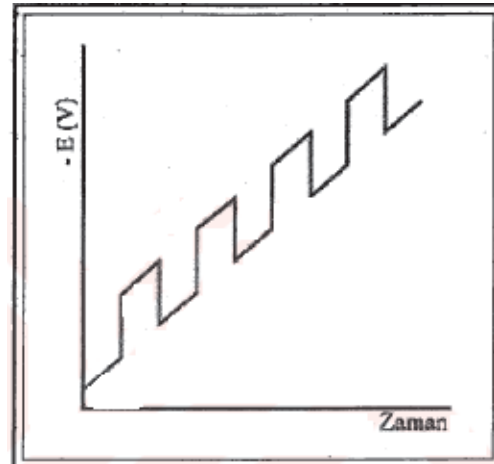
### **Puls polarografisi**

Barker tarafından 1960 da geliştirilmiştir. DC polarografisinde hücreye sabit bir potansiyel uygulayıp oluşan akım ölçülürken potansiyel kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. İki türü vardır. Bunlar:

- Normal puls polarografisi (Puls uyarma sinyali Şekil 2.10' da verilmiştir.)
- Diferansiyel puls polarografisi (Diferansiyel puls uyarma sinyali Şekil 2.11' de verilmiştir.)



Şekil 2.10. Puls Uyarma Sinyali



Şekil 2.11. Diferansiyel Puls Uyarma sinyali

### **Sıyırma voltametri**

Sıyırma voltametri tekniği çevre ve klinik örneklerdeki eser elementlerin tayinine duyulan ihtiyacı karşılayacak tarzda son yıllarda gelişim gösteren bir metottur. Elektroanalitik yöntemler içerisinde en hassas olanı sıyırma voltametrisidir. Periyodik çizelgedeki bir çok element doğrudan veya dolaylı olarak tayin edilebilmektedir.

Sıyırma metotları iki farklı şekilde uygulanabilir. İlkinde analizi yapılacak madde seyreltik çözeltilerden indirgenme veya yükseltgenme yolu ile elektrot yüzeyinde biriktirilir. Çoğunlukla biriktirilen tür metaldir. Daha sonra elektroda pozitif veya negatif yönde potansiyel taraması uygulanır. Bu tarama sırasında elektrot yüzeyinde biriken madde indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyırılarak

tekrar çözeltiliye kazandırılır. Bu sırada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tespit edilir.

İkinci sıyırma tekniği ise **Adsorptif Sıyırma** tekniğidir. Bu teknikte çözeltilde bulunan madde sabit potansiyelde herhangi bir kimyasal değişikliğe uğratılmadan doğrudan doğruya elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla toplanır. Toplanan bu madde yine bir potansiyel taraması ile indirgenme veya yükseltgemeye uğratılarak oluşan akım ölçülür.

Her iki sıyırma tekniği de iki işlem basamağından meydana gelir. İlk işlem basamağı biriktirmedir. Her iki durumda da sabit bir potansiyelde bir ön deriştirme işlemi yapılır. Aradaki fark birinde kimyasal bir reaksiyon yapılırken diğesinde fiziksel adsorpsiyonla yapılır. İkinci işlem basamağının önemi ise biriktirilen maddenin özelliğine göre sıyırılmasıdır.

#### **2.2.6. Numune hazırlama yöntemleri**

Bitki veya genel olarak organik kökenli örneklerin parçalanması için oksitleyici işlemler gerekmektedir. Bu işlemler 2 ana bölümde toplanabilir. İlk çokça oksijenle yapılan parçalama teknikleri diğeri ise oksitleyici özelliklere sahip asitlerle ve katı eriticilerle yapılan eritiştir. İlk yöntem açık ve kapalı kaplarda yüksek veya düşük basınçta alev kullanarak yakma ile gerçekleşir. Açık atmosferde yapılan işlemin adı kuru küllemedir. Örnekteki mineral madde artığı katı eriticilerle bulaştığından pek tercih edilmez. Buna rağmen ikinci yöntem hem kısa sürede gerçekleşmesi hem de madde kaybının daha az olması sebebiyle tercih edilir.

#### **2.3. Kaynak Araştırması**

Bu tez çalışmasında incelenecek olan voltametri metodu ile metal tayinine ait kantitatif tayin yöntemleri ile ilgili kaynaklar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Asılı civa damla elektrot kullanılarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile tıbbi bitkilerde Cd ve Pb'un eş zamanlı tayini için bir yöntem tanımlanmıştır (Mamani, M., 2004). Metallerin ön deriştirilmeleri 0,8 mol/L HCl'de -0,73 V potansiyelinde 180 saniye yapılmıştır. Numune hazırlama tekniği olarak kuru küllenme kullanılmış ve 1,0'er gram tartılmış bitki örnekleri 500 °C de 2,5 saat kül edilmiştir. Metodun tayin sınırı Pb için 0,12 mg/kg olarak bulunmuştur. Metodun

alınan bitki örnekleri için kantitatif olarak rutin analizde kullanılabileceği söylenmiştir.

Bir çalışmaya göre kuru küllenme yöntemi ile hazırlanan zeytin yağı numunesinde bulunan Cd(II) ve Zn(II) metallerin türevlendirilmiş potansiyometrik sıyırma analiz yöntemi ile tayini gerçekleştirilmiştir (Lo Coco, F., ve arkadaşları, 2003). Metal iyonları, önceden ince bir film tabakası ile kaplanmış camı karbon çalışma elektrodu üzerinde amalgamları gibi biriktirilmiş sonra sıyırma yapılmıştır. Potansiyel ve zaman verileri dijital olarak dt/dE dönüştürüldükten sonra E'ye karşı grafiğe geçilmiştir. Kantitatif analizler standart ekleme yöntemine göre gerçekleştirilmiş ve konsantrasyon aralığında iyi bir lineerlik elde edilmiştir. Cd için 5,1 ng/g , Zn için 7,6 ng/g ve dokuz ölçüm için bağıl standart sapmaları sırasıyla %4,1 ve %5,2'dir.

Dugo, G., 2004, çalışmasında ticari yer fıstığı, ayçiçeği, soya, mısır, pirinç, üzüm çekirdeği ve fındık yağlarında bulunan Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Pb(II)'yi türevlendirmiş potansiyometrik sıyırma analizi (dPSA) kullanarak tayin etmiştir. Çalışma verilerine göre kesinliğin %2,1'den daha düşük olduğu ve tayin limitlerinin 0,4-0,9 µg/kg aralığında olduğu belirtilmiştir. Verilen metot referans maddelerle de doğrulanmış ve doğruluğu %93,5-%97,0 olarak bulunmuştur. Makalede verilen analiz ticari yağ analiz sonuçlarını göstermektedir ki Cd 4,90 µg/kg dan daha az, Pb 8,6-55,61 µg/kg , Cu 53,80-674,45 µg/kg ve Zn 51,45-555,61 µg/kg dir.

Agaoni A., 2005, yiyeceklerde bulunan ağır metallerin yiyecek kalitesini etkileyeceği belirtilerek ham zeytin yağında da Cu, Cd, Zn, ve Pb miktarları hasat süresince ve zeytin yetiştirilmesinde etkileri tartışmıştır. Mikrodalga yöntemi ile hazırlanan numuneler ICP-OES kullanılarak metaller tayin edilmiştir. Çinko birinci ve ikinci hasat süresi içerisinde en fazla değişim gösteren tek metal olarak bulunmuş, sonuçlar istatistik değerlendirmesi yapılarak metal miktarları verilmiştir.

Locatelli, C., 2003, yaptığı çalışmada Cu, Pb, Cd, Zn ve Sb tayini için bir analitik metot önermiştir. Numune olarak buğday unu, pirinç unu, mısır unu besinlerini kullanmıştır. Her bir numune derişik HCl'de 130° C'de 3 saat süreyle hazırlanmış ve sonra süzölmüştür. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ve asılı civa damla elektrotu kullanılarak metalleri eş zamanlı olarak tayin etmiştir. 3 elektrotlu sistemde destek elektrolit 0,5 M HCl kullanılmıştır. Elektroliz potansiyeli 1,150 V, elektroliz süresi 210 saniye ve tarama hızı 10 mV/s olarak optime edilmiştir. Aynı metot



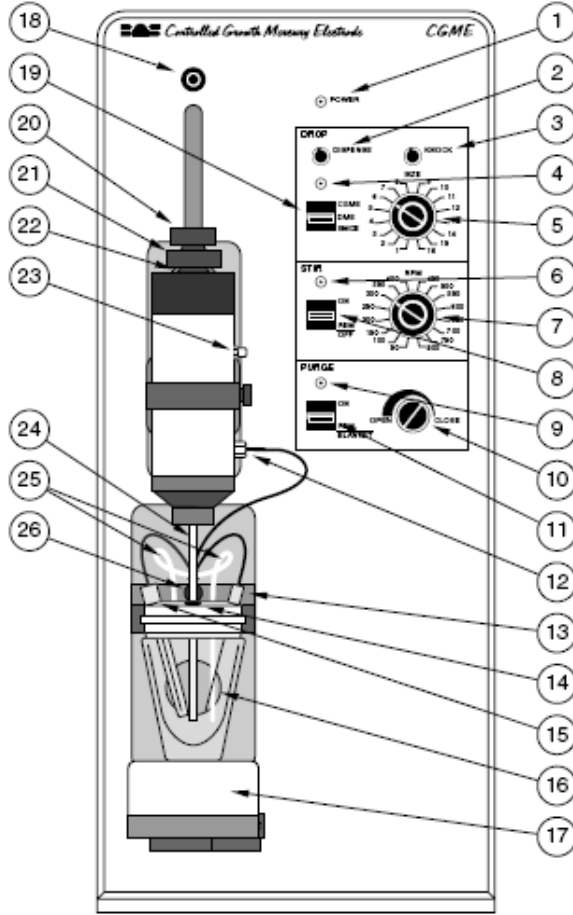
standart maddelerle de tekrarlanmış ve uyum içinde olduğu bulunarak istatistik değerlendirmesi yapılmıştır. Tayin sınırı 0,009-0,096 µg/g olarak belirtilmiştir.

Alkollü bir içki olan romda Zn, Pb ve Cu tayini anodik sıyırma voltametri ile Barbeira, P.J.S., Stradiotto, N.R., 1997, tarafından yapılmıştır. Asılı civa damla elektrot kullanılarak yapılan analizde birikme potansiyeli -1,3 V, damla büyüklüğü 0,52 mm<sup>2</sup>, biriktirme süresi 600 saniye, bekleme süresi 20 saniye ve anodik tarama hızı 50 mV/s olarak optimum şartlar belirlenmiştir. Standart ekleme yöntemi ile 5 mL rom numunesine sırasıyla 0-25-50 µL standart Zn, Pb ve Cu eklenmiştir. AAS ile karşılaştırma yapılmış iki metot arasında %10 kadar fark bulunmuştur. Önerilen voltametrik metodun metal iyonlarını µg/L konsantrasyon seviyesinde tayin etmek için kullanışlı olduğu ileri sürülmüştür. AAS ile bazı metaller görülemezken ASV ile tayin edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada BAS (Bio Analytical Systems Inc) MF-9058 cihazı CGME civa elektrot ve Gamry potansiyostat kullanılmıştır. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak 3,0 M KCl içindeki Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Çalışılan elektrolit ortamındaki oksijeni gidermek için voltamogram öncesinde 600 saniye boyunca yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. Azot gazı geçirme işlemi örnek ve standart ekleme işlemlerinden önce de yapılmıştır. Şekil 3.1' de BAS CGME cihazı önden görünüşü ve açıklamaları verilmiştir.

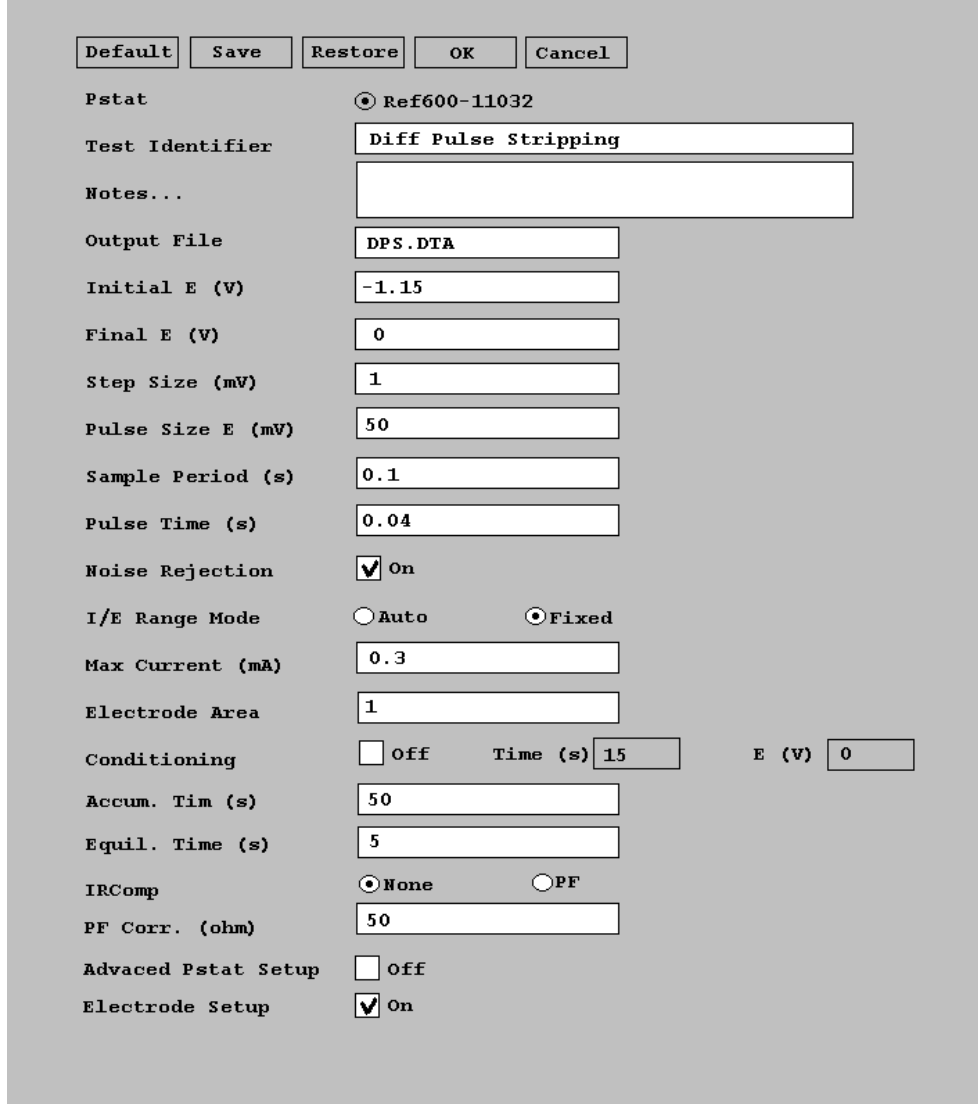


Şekil 3.1. Bas marka damlayan civa elektrot cihazı (Bas, CGME Instruction Manuals, 1993)

Şekil 3.1' de önden görünüşü verilen BAS CGME cihazı numaralandırma açıklamaları

- 1) Açık/Kapalı led ışığı
- 2) Dispense butonu: Civa damlacığını kapiler ucunda oluşturmak için
- 3) Knock butonu: Kapiler ucunda oluşan civa damlacığını düşürmek için
- 4) Dispense led ışığı: Dispense butonuna basılınca yanan ışık
- 5) Damla büyüklüğünü ayarlama kısmı
- 6) Karıştırma açık/kapalı led ışığı
- 7) Karıştırıcı hız ayar kısmı
- 8) Karıştırıcı kontrol kısmı: otomatik/manuel seçim
- 9) Battaniye gaz led ışığı
- 10) Gaz akış kontrol kısmı
- 11) Gaz kontrol kısmı: otomatik/manuel
- 12) Çalışma elektrotu bağlantı kısmı
- 13) Karşıt elektrot bağlantı kısmı
- 14) Standart ekleme noktası
- 15) Referans elektrot bağlantı kısmı
- 16) Hücre yüksekliği ayar kısmı
- 17) Karıştırıcı motor kısmı
- 18) Faraday kafesi zemin soketi
- 19) Çalışma modu seçim kısmı
- 20) Damlacık büyüklüğü hassas ayar kısmı
- 21) Damlacık büyüklüğü ayar kısmı
- 22) Elektrot yüksekliği ayar kısmı
- 23) Rezervuar ekleme/boşaltma kısmı
- 24) Kapiler
- 25) Gaz hortumları
- 26) Damla oluşturucu: Knock tuşu ile tıklama sonucu damlacık oluşturan kısım

Deneyleerde kullanılan Gamry marka potansiyotat cihazı bilgisayar programının ara yüzü Şekil 3.2’ de verilmiştir. Şekil 3.2’ de geçen değerlerde ölçümler yapılmıştır.



The screenshot displays the software interface for a Gamry potentiostat. At the top, there are five buttons: Default, Save, Restore, OK, and Cancel. Below these, the interface is organized into several sections:

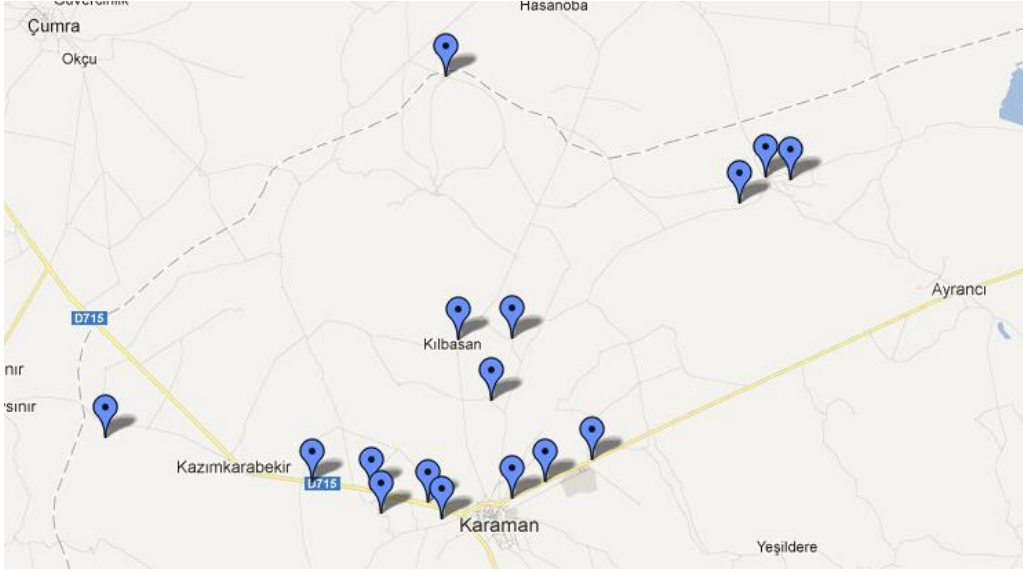
- Pstat:** A radio button is selected for 'Ref600-11032'.
- Test Identifier:** A text box contains 'Diff Pulse Stripping'.
- Notes...**: An empty text box.
- Output File:** A text box contains 'DPS.DTA'.
- Initial E (V):** A text box contains '-1.15'.
- Final E (V):** A text box contains '0'.
- Step Size (mV):** A text box contains '1'.
- Pulse Size E (mV):** A text box contains '50'.
- Sample Period (s):** A text box contains '0.1'.
- Pulse Time (s):** A text box contains '0.04'.
- Noise Rejection:** A checked checkbox is labeled 'On'.
- I/E Range Mode:** Two radio buttons are present: 'Auto' (unselected) and 'Fixed' (selected).
- Max Current (mA):** A text box contains '0.3'.
- Electrode Area:** A text box contains '1'.
- Conditioning:** An unchecked checkbox is labeled 'Off'. To its right, a text box contains '15' under the label 'Time (s)'. Further right, a text box contains '0' under the label 'E (V)'.
- Accum. Tim (s):** A text box contains '50'.
- Equil. Time (s):** A text box contains '5'.
- IRComp:** Two radio buttons are present: 'None' (selected) and 'PF' (unselected).
- PF Corr. (ohm):** A text box contains '50'.
- Advanced Pstat Setup:** An unchecked checkbox is labeled 'Off'.
- Electrode Setup:** A checked checkbox is labeled 'On'.

Şekil 3.2 Gamry marka potansiyotat program arayüzü

pH ayarlamaları için PHM210 meter cihazı kullanılmıştır.

Ölçümlerde özel olarak getirtilen pyrex cam hücreler kullanılmıştır. Bütün cam hücreler seyreltik nitrik asitte 24 saat bekletildikten sonra saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Ölçümler sırasında kullanılan cam hücreler 1/5 (v/v) nitrik asit/su çözeltisinde yıkanıp saf su ile durulandıktan sonra etüvde kurutulmuş ve yeniden kullanılmıştır. Her ölçümden sonra yıkama işlemi bu şekilde tekrarlanmıştır.

Çalışmalarımızda kullandığımız buğday örnekleri Şekil 3.3' de verilen noktalardan toplanmıştır.



Şekil 3.3. Numune alınan noktalar

Numune alınan noktalar: A, B, C şeklinde gruplandırmalar yapıldı. A grubu Karaman-Konya otoyolu etrafı, B grubu Karaman-Organize Sanayi yolu , C grubu Karaman köylerinden alınan numuneler olarak belirlendi.

#### A Grubu Numuneleri

- Bölükyazı köyü ayrımı
- Bölükyazı köyü ayrımı karşısı
- Karaman Konya yolu 6. km
- Yollarbaşı Karaman yolu 1. km
- Yollarbaşı Karaman yolu 7. km

#### B Grubu Numuneleri

- Bifa Bisküvi ve Gıda San.A.Ş. fabrika karşısı
- Babaoğlu ilköğretim okulu önü
- Karaman Organize Sanayi bölgesi Ayrancı çıkışı

#### C Grubu Numuneleri

- Göztepe köyü yolu
- Hamidiye köyü
- Akarköy
- Kılbasan kasabası
- Akçaşehir kasabası 1

- Akçaşehir kasabası 2
- Akçaşehir kasabası 3
- Eğilmez Köyü

Alınan buğday numuneleri gıda laboratuvarı değirmeninde tam buğday unu haline getirildikten sonra numune hazırlama işlemleri yapılmıştır. Numune hazırlama işleminde oksitleyici özelliklere sahip 10 mL %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 mL %35'lik HNO<sub>3</sub> + 10 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinasyonu ile mikrodalga fırında çözündürme işlemi yapılmıştır. Uzaklaştırma ölçümleri için elde edilen tam buğday unu 250 mikron elekten elenerek kepek, ruşeym ve razmol uzaklaştırılıp elenmiş un elde edilip tekrar oksitleyici özelliklere sahip 10 mL %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 mL %35'lik HNO<sub>3</sub> + 10 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinasyonu ile mikrodalga fırında çözündürme işlemi yapılmıştır.

## **3.2. Kullanılan kimyasal madde ve çözeltiler**

### **3.2.1. Kimyasal maddeler**

HNO<sub>3</sub>, Merck firmasından

NaOH, Merck firmasından

KNO<sub>3</sub>, Merck firmasından

HCl, Merck firmasından

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Merck firmasından

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Merck firmasından

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Merck firmasından

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Merck firmasından

Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Merck firmasından

alınmış olup analitik saflıktadır.

### **3.2.2. Kullanılan Çözeltiler**

1.10<sup>-4</sup> M Cu(II), 1.10<sup>-4</sup> M Pb(II), 1.10<sup>-4</sup> M Cd(II), 1.10<sup>-4</sup> M Zn(II) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken Merck marka Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kimyasalları kullanılmıştır.

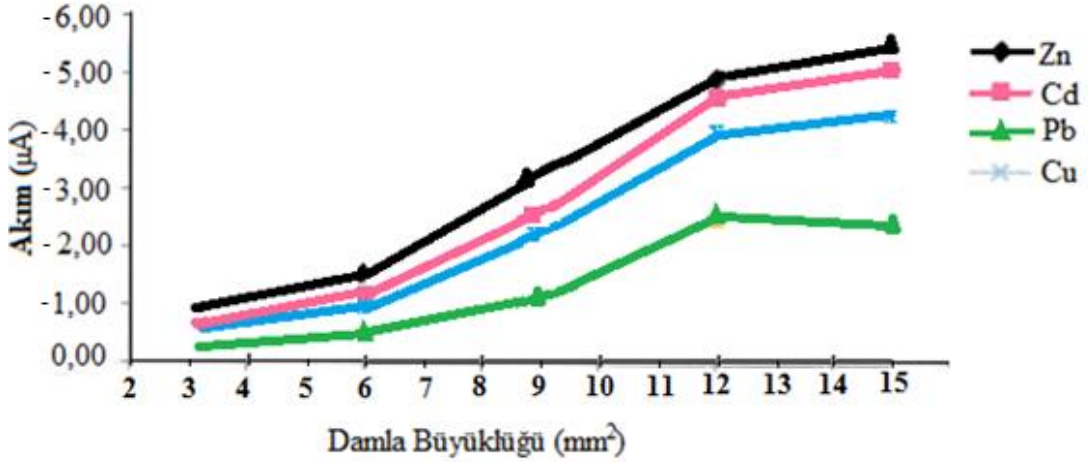
Kullanılan saf ve deiyonize su Millipore cihazından temin edilmiştir.

Standart metal karışımı:  $1.10^{-4}$  M hazırlanan metal çözeltilerinden 4 er mL alınarak deiyonize su ile 100 mL ye tamamlanmıştır.

### 3.3. Optimizasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

#### 3.3.1. Optimum civa damlası büyüklüğünün belirlenmesi:

Numunelerin tayininde kullanılacak asılı civa damlası büyüklüğünün belirlenmesi için hazırlanan standart metal çözeltisinden 3,0 mL alındı. Deney hücresinde bulunan 3,0 mL 0,2 M  $KNO_3$  destek elektrolit çözeltisine ilave edilip azot gazı geçirildikten sonra civa damlası büyüklüğü 3, 6, 9, 12 ve 15  $mm^2$  değerlerinde ayarlanıp optimum şartlarda voltamogramlar elde edildi. Okunan akım değerine karşılık her bir metal için civa damlası büyüklüğü grafiğe geçildi. Şekil 3.4.'te her bir metal için civa damlası büyüklüğüne karşı akım değerleri grafiği gösterilmektedir. Sonuçlar Temur 2006 tezindeki damla büyüklüğüne çok yakındır.

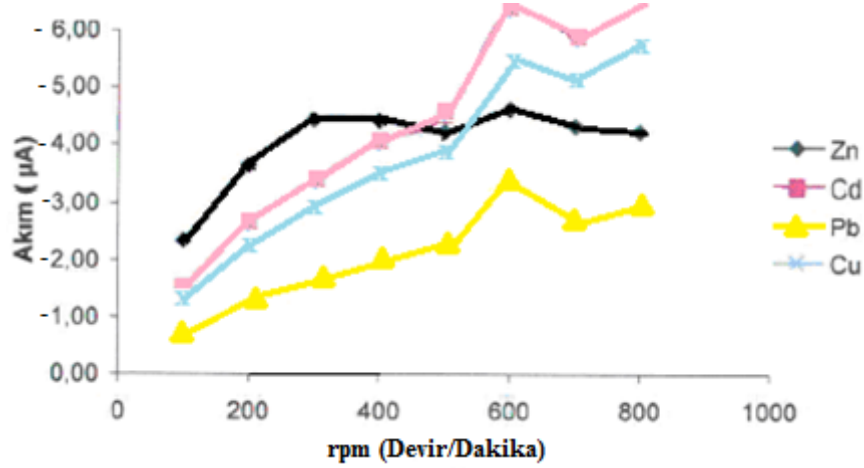


Şekil 3.4.  $2.10^{-6}$  M Metal konsantrasyonlarında asılı civa damlası büyüklüğüne karşı akım değerleri

#### 3.3.2. Optimum karıştırma hızının belirlenmesi

Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) metallerinin anodik sıyırma voltametri ile eş zamanlı tayini için civa elektrodu üzerinde biriktirme sırasında kullanılacak çözelti karıştırma hızının değerini optimize etmek için hazırlanmış olan standart metal çözeltisinden 3,0 mL alındı. 0,2 M  $KNO_3$  ilave edilip belirlenen biriktirme süresinde 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 devir/dakika (rpm) hızlarda karıştırılarak her bir hızda akım değerleri okundu. Okunan akım değerlerine karşılık her bir metal

için karıştırma süreleri grafiğe işlendi. Şekil 3.5'te her bir metal için karıştırma hızına karşı akım değerleri grafiği verilmiştir. Sonuçlar Temur 2006 tezindeki karıştırma hızı değerlerine çok yakındır.



Şekil 3.5.  $2 \cdot 10^{-6}$  M Metal konsantrasyonlarında karıştırma hızına karşı akım değerleri

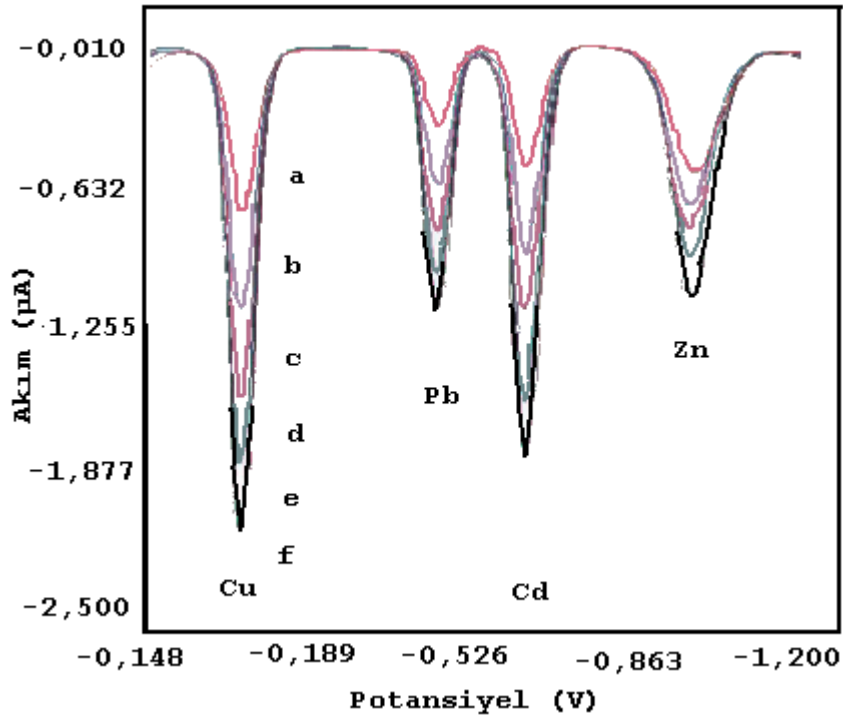
### 3.3.3. Metallerin Eş zamanlı tayini

Hazırlanmış olan Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) metalleri içeren standart metal çözeltisinden 0,1 mL'lik kısım voltametrik cam hücreye alındı. 0,2 M olarak hazırlanan  $KNO_3$  çözeltisinden 3 mL hücreye ilave edilerek hücre içerisinden azot gazı geçirildi ve tespit edilmiş optimum şartlar olan  $12 \text{ mm}^2$  damla büyüklüğü ve 600 rpm karıştırma hızı değerlerinde her metal için akım değerleri okundu. Daha sonra hücreye standart metal karışımından 0,5 mL eklenerek ölçümler yapıldı ve akım değerleri kaydedildi. Her deneme 3 kez tekrar edildi.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tespit edilen optimum şartlar altında öncelikle metaller için hazırlanan standart metal çözeltileri ile her metal için tespit edilen optimum şartlarda voltamogramları alınarak ilgili kalibrasyon grafikleri çizildi. Daha sonra hazırlanan standart metal çözelti karışımı voltamogramları alınarak standart ekleme yöntemi için veriler hazırlandı. Tam buğday unundan ve elenmiş buğday unundan hazırlanan numunelerin voltamogramları ve standart eklenen numunelerin voltamogramları alınarak ilgili metallerin akım değerleri kalibrasyon grafiklerinde karşılık gelen miktarları hesaplandı. Hangi metalin hangi potansiyel değerinde pik verdiği Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Sonuçlar Temur 2006 tezindeki değerlere çok yakındır.



Şekil 4.1. Standart çözelti olarak hazırlanan metallerin değişik konsantrasyonlarda pik verdiği potansiyeller voltamogramları

#### 4.1. Kalibrasyon Grafikleri

Hazırlanan standart Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) çözeltileri kullanılarak tespit edilen optimum şartlarda kalibrasyon eğrileri çizimi için ölçümler yapıldı.

Zn(II) için 0,654 µg – 32,720 µg aralığında

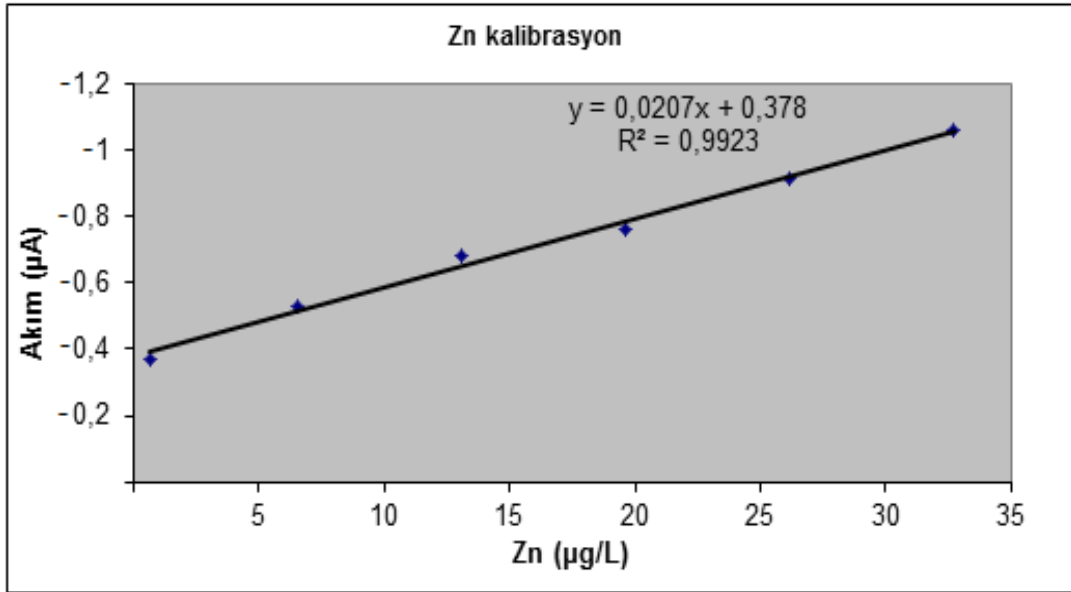
Cd(II) için 1,124 µg – 56,205 µg aralığında

Pb(II) için 2,072 µg – 103,6 µg aralığında

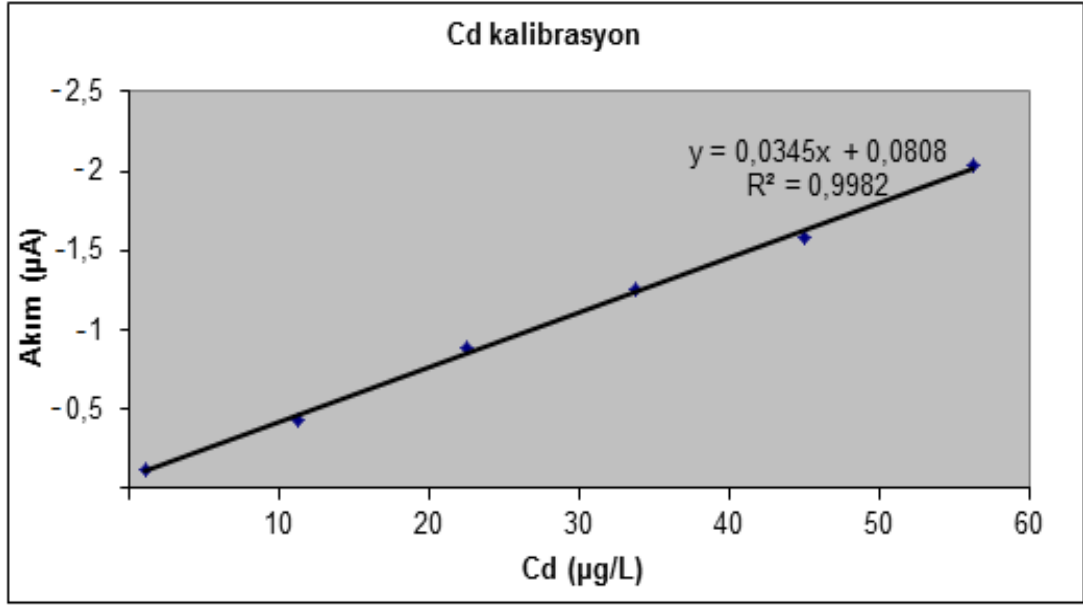
Cu(II) için 0,635 µg – 31,770 µg aralığında

Kalibrasyon eğrileri çizildi. Her eğrinin istatistiksel değerlendirmesi yapıldı.

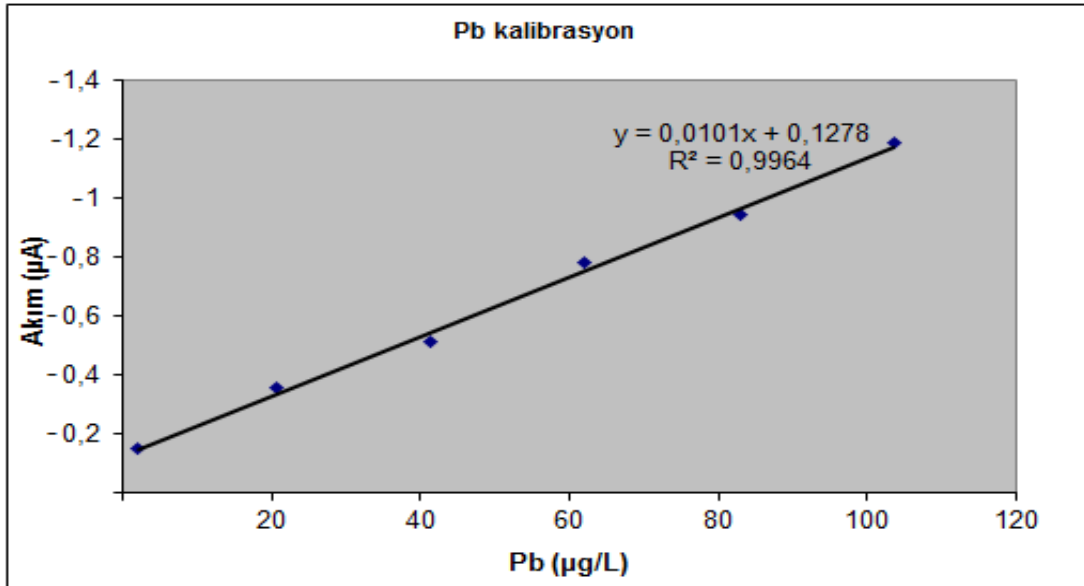
Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) için çizilenn kalibrasyon grafikleri sırası ile Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Grafikler  $y=mx+n$  denklemine göre incelenirse doğrusallıkları iyidir ve regresyon sayıları 1,0000 e çok yakındır.



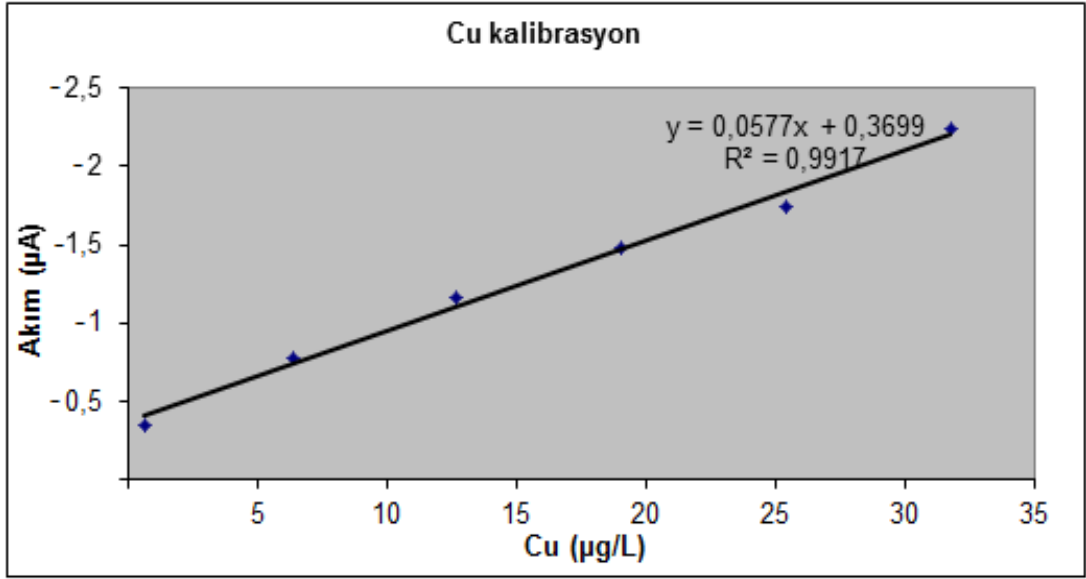
Şekil 4.2. Çinko(II) metali kalibrasyon grafiği



Şekil 4.3. Kadmiyum(II) metali kalibrasyon grafiği



Şekil 4.4. Kurşun(II) metali kalibrasyon grafiği

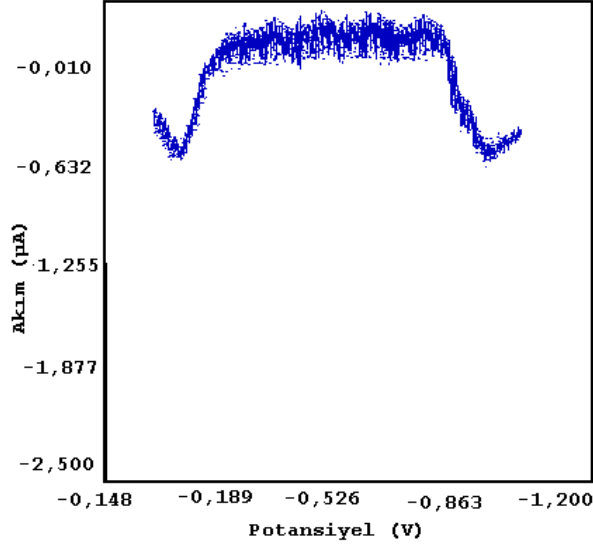


Şekil 4.5. Bakır(II) metali kalibrasyon grafiği

#### 4.2. Tam Buğday Unu Numuneleri Sonuçları

Bölüm 3.1'in son kısmında anlatılan oksitleyici özelliklere sahip  $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O_2$  kombinasyonu ile mikrodalga fırında çözündürme yöntemi ile hazırlanan tam buğday unu numuneleri çözeltilerinden 3,0 mL alınıp üzerine 3,0 mL  $KNO_3$  (destek elektroliti) eklenip azot gazı geçirildikten sonra, belirlenen optimum şartlarda diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri uygulandı. Daha sonra hücreye standart metal karışımından 0,5 mL ekleme yapıp tekrar ölçüm yapılarak akım değerleri kaydedildi. Çizilen doğrunun derişim eksenini ile kesişme noktasından faydalanılarak tam buğday unundaki metal miktarları hesaplandı. Bu işlem 3 kez tekrar edilerek istatistiksel olarak yorumlandı.

A grubu tam buğday unu numunelerini nitelendiren voltamogram Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. A Grubu tam buğday unu numuneleri voltamogramları

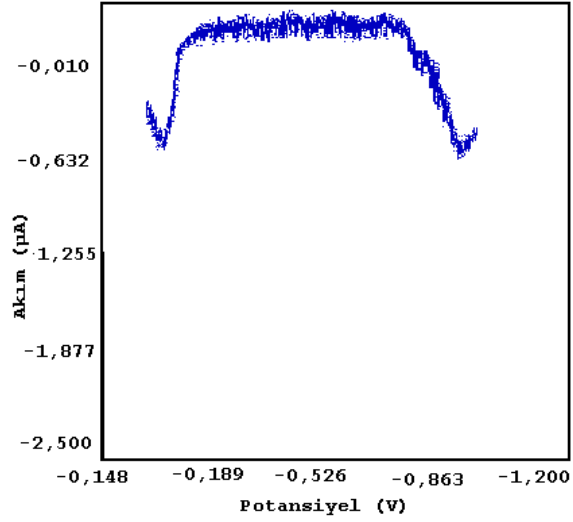
A grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. A grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Numune 1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,4
Numune 2	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,4
Numune 3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,5
Numune 4	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,3
Numune 5	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,3
<b>Ortalama</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>4,0</b>	<b>12,4</b>
<b>Standart Sapma</b>			-	<b>±0,08</b>

A grubu tam buğday unu numunelerinde yapılan ölçümlerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilememiştir. Cu(II) 4,0 µg/L, Zn(II) ise 12,3-12,5 µg/L arasında tespit edilmiştir.

B grubu tam buğday unu numunelerini nitelendiren voltamogram Şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.7. B Grubu tam buğday unu numuneleri voltamogramları

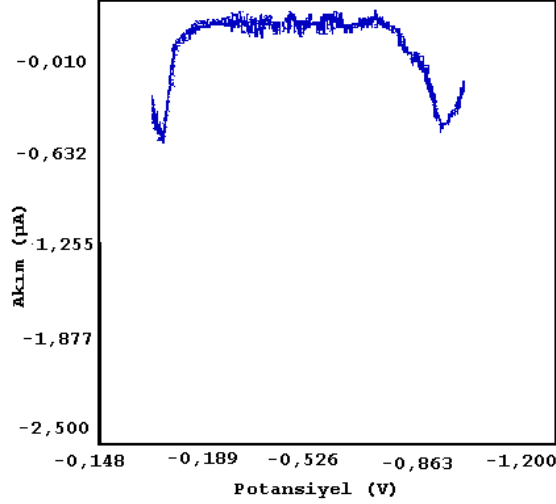
B grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. B grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Numune 1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	3,9	12,3
Numune 2	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,5
Numune 3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	12,4
<b>Ortalama</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>4,0</b>	<b>12,4</b>
<b>Standart Sapma</b>			<b>±0,05</b>	<b>±0,08</b>

B grubu tam buğday unu numunelerinde yapılan ölçümlerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilememiştir. Cu(II) 3,9 - 4,0 µg/L, Zn(II) ise 12,3-12,5 µg/L arasında tespit edilmiştir.

C grubu tam buğday unu numunelerini nitelendiren voltamogram Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. C Grubu tam buğday unu numuneleri voltamogramları

C grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.3' de verilmiştir

Çizelge 4.3. C grubu tam buğday ununda tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları (µg/L)			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Numune 1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	8,2
Numune 2	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,1	8,4
Numune 3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	8,2
Numune 4	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	3,9	8,4
Numune 5	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	8,3
Numune 6	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	8,3
Numune 7	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	4,0	8,3
Numune 8	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	3,9	8,5
<b>Ortalama</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>3,98</b>	<b>8,33</b>
<b>Standart Sapma</b>			<b>±0,06</b>	<b>±0,01</b>

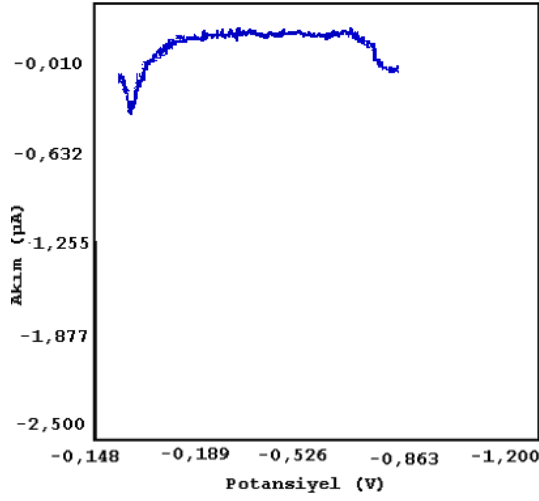
C grubu tam buğday unu numunelerinde yapılan ölçümlerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilememiştir. Cu(II) 3,9 - 4,1 µg/L, Zn(II) ise 8,2-8,5 µg/L arasında tespit edilmiştir.

### 4.3 Elenmiş Buğday Unu Numuneleri Sonuçları

Aynı şekilde elenmiş buğday unları oksitleyici özelliklere sahip  $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O_2$  kombinasyonu ile mikrodalga fırında çözündürme yöntemi ile hazırlanan tam buğday unu numuneleri çözeltilerinden 3,0 mL alınıp üzerine 3,0 mL  $KNO_3$  (destek elektroliti) eklenip azot gazı geçirildikten sonra, belirlenen optimum şartlarda diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri uygulanı. Daha sonra hücreye standart metal karışımından 0,5 mL ekleme yapıp tekrar ölçüm yapılarak akım değerleri kaydedildi. Çizilen doğrunun derişim ekseni ile kesişme noktasından faydalanılarak elenmiş buğday unundaki metal miktarları hesaplandı. Bu işlem 3 kez tekrar edilerek istatistiksel olarak yorumlandı.



A grubu elenmiş buğday unu numunelerini nitelendiren voltamogram Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. A Grubu elenmiş buğday unu numuneleri voltamogramı

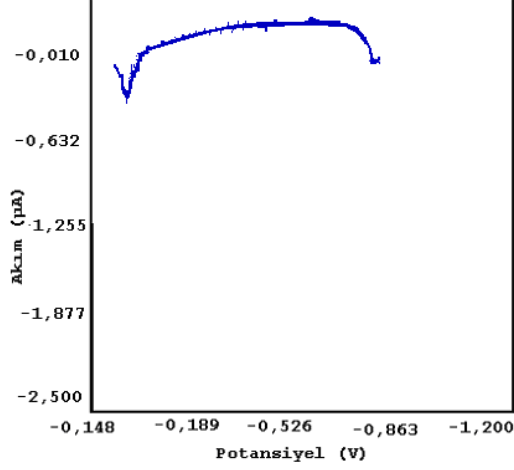
A grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. A grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları (µg/L)			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Numune 1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	0,1
Numune 2	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,8	0,1
Numune 3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,8	0,1
Numune 4	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	0,1
Numune 5	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	0,1
<b>Ortalama</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>1,7</b>	<b>0,1</b>
<b>Standart Sapma</b>			<b>±0,1</b>	<b>-</b>

A grubu elenmiş buğday unu numunelerinde yapılan ölçümlerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilememiştir. Cu(II) 1,7 - 1,8 µg/L, Zn(II) ise 0,1 µg/L tespit edilmiştir.

B grubu elenmiş buğday unu numunelerini nitelendiren voltamogram Şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.10. B Grubu elenmiş buğday unu numuneleri voltamogramı

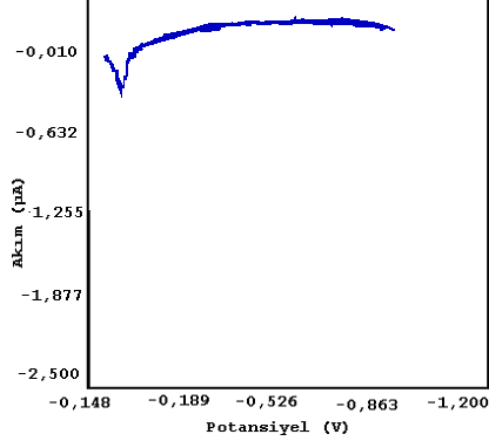
B grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. B grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Numune 1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	0,2
Numune 2	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	0,2
Numune 3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	0,2
<b>Ortalama</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>1,7</b>	<b>0,2</b>
<b>Standart Sapma</b>			-	-

A grubu elenmiş buğday unu numunelerinde yapılan ölçümlerde Pb(II) ve Cd(II) tespit edilememiştir. Cu(II) 1,7 µg/L, Zn(II) ise 0,2 µg/L tespit edilmiştir.

C grubu elenmiş buğday unu numunelerini nitelendiren voltamogram Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.11. C Grubu elenmiş buğday unu numuneleri voltamogramı

C grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. C grubu elenmiş buğday ununda tespit edilen metal miktarları

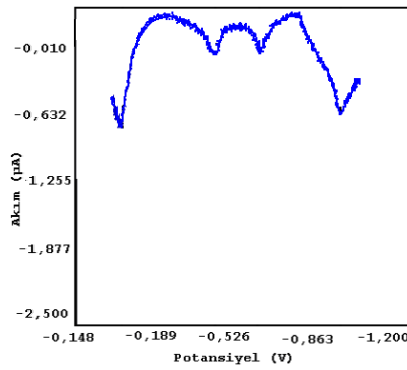
Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)			
	Pb	Cd	Cu	Zn
Numune 1	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 2	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 4	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 5	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 6	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 7	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
Numune 8	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	1,7	Tespit edilemedi
<b>Ortalama</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>Tespit edilemedi</b>	<b>1,7</b>	<b>Tespit edilemedi</b>
<b>Standart sapma</b>			-	

A grubu elenmiş buğday unu numunelerinde yapılan ölçümlerde Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) tespit edilememiştir. Cu(II) 1,7 µg/L tespit edilmiştir.

#### 4.4. Standart ilavesi ile yapılan ölçümler

Tam buğday unu ölçümleri yapıldıktan sonra daha önce hazırlanan standart metal çözeltileri (SMÇ) karışımından 5 mL eklenerek tekrar ölçüm yapıldı. Her ölçüm 3 kere tekrarlandı.

A grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile yapılan ölçümleri nitelendiren voltamogram Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. A Grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramı

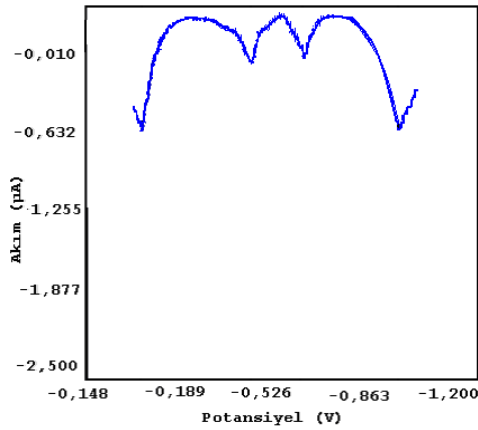
A grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. A grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları (µg/L)							
	Pb (bulunan)	Pb (SMÇ ile eklenen)	Cd (bulunan)	Cd (SMÇ ile eklenen)	Cu (bulunan)	Cu (SMÇ ile eklenen)	Zn (bulunan)	Zn (SMÇ ile eklenen)
Numune 1	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,7	1,31
Numune 2	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,7	1,31
Numune 3	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,8	1,31
Numune 4	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,6	1,31
Numune 5	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,6	1,31
<b>Ortalama</b>	<b>4,2</b>	<b>4,14</b>	<b>2,2</b>	<b>2,24</b>	<b>5,3</b>	<b>1,27</b>	<b>13,7</b>	<b>1,31</b>
<b>Standart Sapma</b>	-	-	-	-	-	-	±0,1	-

A grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile tespit edilen metaller SMÇ eklenmesi ile paraleldir. Pb(II) 4,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Pb(II) 4,14 µg/L 'dir. Cd (II) 2,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cd(II) 2,24

$\mu\text{g/L}$  dir.  $\text{Cu(II)}$   $5,3 \mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen  $\text{Cu(II)}$   $1,27 \mu\text{g/L}$  'dir.  $\text{Zn(II)}$  ortalama  $13,68 \mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen  $1,31 \mu\text{g/L}$  'dir. B grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile yapılan ölçümleri nitelendiren voltamogram Şekil 4.13'de verilmiştir.



**Şekil 4.13.** B Grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramı

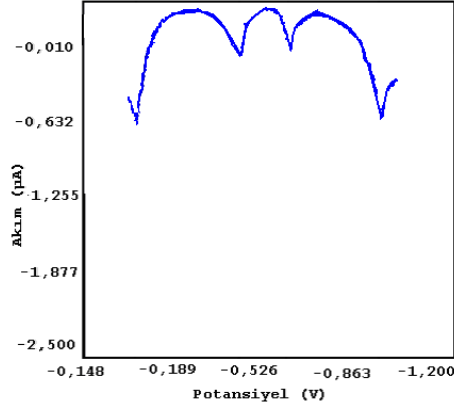
B grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.8 de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** B grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( $\mu\text{g/L}$ )							
	Pb (bulunan)	Pb (SMÇ ile eklenen)	Cd (bulunan)	Cd (SMÇ ile eklenen)	Cu (bulunan)	Cu (SMÇ ile eklenen)	Zn (bulunan)	Zn (SMÇ ile eklenen)
Numune 1	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,6	1,31
Numune 2	4,2	4,14	2,2	2,24	5,4	1,27	13,8	1,31
Numune 3	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	13,7	1,31
<b>Ortalama</b>	<b>4,2</b>	<b>4,14</b>	<b>2,2</b>	<b>2,24</b>	<b>5,3</b>	<b>1,27</b>	<b>13,7</b>	<b>1,31</b>
<b>Standart Sapma</b>	-	-	-	-	$\pm 0,1$	-	$\pm 0,1$	-

B grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile tespit edilen metaller SMÇ eklenmesi ile paraleldir.  $\text{Pb(II)}$   $4,2 \mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen  $\text{Pb(II)}$   $4,14 \mu\text{g/L}$  'dir.  $\text{Cd (II)}$   $2,2 \mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen  $\text{Cd(II)}$   $2,24 \mu\text{g/L}$  'dir.  $\text{Cu(II)}$  ortalama  $5,33 \mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen  $\text{Cu(II)}$   $1,27 \mu\text{g/L}$  'dir.  $\text{Zn(II)}$  ortalama  $13,7 \mu\text{g/L}$  tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen  $1,31 \mu\text{g/L}$  'dir.

C grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile yapılan ölçümleri nitelendiren voltamogram Şekil 4.14' de verilmiştir.



Şekil 4.14. C Grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramı

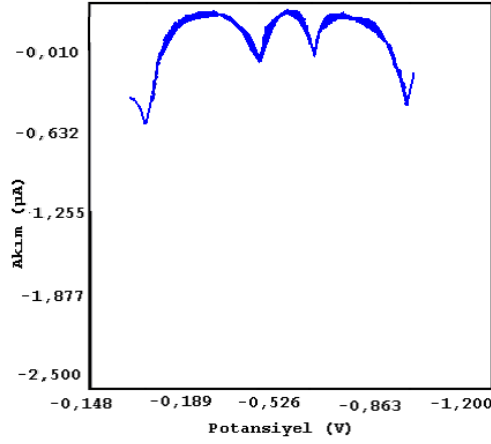
C grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. C grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)							
	Pb (bulunan)	Pb (SMÇ ile eklenen)	Cd (bulunan)	Cd (SMÇ ile eklenen)	Cu (bulunan)	Cu (SMÇ ile eklenen)	Zn (bulunan)	Zn (SMÇ ile eklenen)
Numune 1	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	9,5	1,31
Numune 2	4,2	4,14	2,2	2,24	5,4	1,27	9,7	1,31
Numune 3	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	9,5	1,31
Numune 4	4,2	4,14	2,2	2,24	5,2	1,27	9,7	1,31
Numune 5	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	9,6	1,31
Numune 6	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	9,6	1,31
Numune 7	4,2	4,14	2,2	2,24	5,3	1,27	9,6	1,31
Numune 8	4,2	4,14	2,2	2,24	5,2	1,27	9,8	1,31
<b>Ortalama</b>	<b>4,2</b>	<b>4,14</b>	<b>2,2</b>	<b>2,24</b>	<b>5,3</b>	<b>1,27</b>	<b>9,6</b>	<b>1,31</b>
<b>Standart sapma</b>	-	-	-	-	<b>±0,1</b>	-	<b>±0,1</b>	-

C grubu tam buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile tespit edilen metaller SMÇ eklenmesi ile paraleldir. Pb(II) 4,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Pb(II) 4,14 µg/L 'dir. Cd (II) 2,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cd(II) 2,24 µg/L 'dir. Cu(II) ortalama 5,28 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cu(II) 1,27 µg/L 'dir. Zn(II) ortalama 9,63 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen 1,31 µg/L 'dir.

A grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile yapılan ölçümleri nitelendiren voltamogram Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. A Grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramları

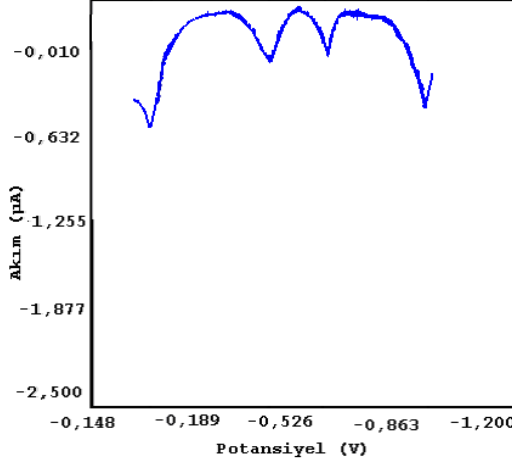
A grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. A grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)							
	Pb (bulunan)	Pb (SMÇ ile eklenen)	Cd (bulunan)	Cd (SMÇ ile eklenen)	Cu (bulunan)	Cu (SMÇ ile eklenen)	Zn (bulunan)	Zn (SMÇ ile eklenen)
Numune 1	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,5	1,31
Numune 2	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,4	1,31
Numune 3	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,4	1,31
Numune 4	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,5	1,31
Numune 5	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,4	1,31
<b>Ortalama</b>	<b>4,2</b>	<b>4,14</b>	<b>2,2</b>	<b>2,24</b>	<b>3,0</b>	<b>1,27</b>	<b>1,4</b>	<b>1,31</b>
<b>Standart sapma</b>	-	-	-	-	-	-	±0,1	-

A grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile tespit edilen metaller SMÇ eklenmesi ile paraleldir. Pb(II) 4,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Pb(II) 4,14 µg/L'dir. Cd (II) 2,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cd(II) 2,24 µg/L'dir. Cu(II) ortalama 3,0 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cu(II) 1,27 µg/L'dir. Zn(II) ortalama 1,44 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen 1,31 µg/L'dir.

B grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile yapılan ölçümleri nitelendiren voltamogram Şekil 4.16' da verilmiştir.



Şekil 4.16. B Grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramları

B grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

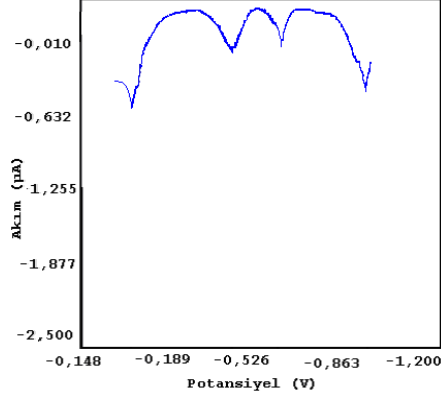
Çizelge 4.11. B grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)							
	Pb (bulunan)	Pb (SMÇ ile eklenen)	Cd (bulunan)	Cd (SMÇ ile eklenen)	Cu (bulunan)	Cu (SMÇ ile eklenen)	Zn (bulunan)	Zn (SMÇ ile eklenen)
Numune 1	4,2	4,14	2,2	2,24	2,9	1,27	1,4	1,31
Numune 2	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,5	1,31
Numune 3	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,5	1,31
<b>Ortalama</b>	<b>4,2</b>	<b>4,14</b>	<b>2,2</b>	<b>2,24</b>	<b>3,0</b>	<b>1,27</b>	<b>1,5</b>	<b>1,31</b>
<b>Standart sapma</b>	-	-	-	-	<b>±0,1</b>	-	<b>±0,1</b>	<b>1</b>

B grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile tespit edilen metaller SMÇ eklenmesi ile paraleldir. Pb(II) 4,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Pb(II) 4,14 µg/L'dir. Cd (II) 2,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cd(II) 2,24 µg/L'dir. Cu(II) ortalama 2,97 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cu(II) 1,27 µg/L'dir. Zn(II) ortalama 1,47 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen 1,31 µg/L' dir.



C grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile yapılan ölçümleri nitelendiren voltamogram Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. C Grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ karışımı eklenmiş voltamogramları

C grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. C grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenerek tespit edilen metal miktarları

Numune No	Aranan Metaller ve Tespit Miktarları( µg/L)							
	Pb (bulunan)	Pb (SMÇ ile eklenen)	Cd (bulunan)	Cd (SMÇ ile eklenen)	Cu (bulunan)	Cu (SMÇ ile eklenen)	Zn (bulunan)	Zn (SMÇ ile eklenen)
Numune 1	4,2	4,14	2,2	2,24	2,9	1,27	1,3	1,31
Numune 2	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,3	1,31
Numune 3	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,3	1,31
Numune 4	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,3	1,31
Numune 5	4,2	4,14	2,2	2,24	2,9	1,27	1,3	1,31
Numune 6	4,2	4,14	2,2	2,24	2,9	1,27	1,3	1,31
Numune 7	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,3	1,31
Numune 8	4,2	4,14	2,2	2,24	3,0	1,27	1,3	1,31
<b>Ortalama</b>	<b>4,2</b>	<b>4,14</b>	<b>2,2</b>	<b>2,24</b>	<b>3,0</b>	<b>1,27</b>	<b>1,3</b>	<b>1,31</b>
<b>Standart sapma</b>	-	-	-	-	<b>±0,1</b>	-	-	-

B grubu elenmiş buğday unu numunelerine SMÇ eklenmesi ile tespit edilen metaller SMÇ eklenmesi ile paraleldir. Pb(II) 4,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Pb(II) 4,14 µg/L'dir. Cd (II) 2,2 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cd(II) 2,24 µg/L'dir. Cu(II) ortalama 2,97 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen Cu(II) 1,27 µg/L'dir. Zn(II) ortalama 1,47 µg/L tespit edilmiştir, SMÇ ile eklenen 1,31 µg/L dir.

## 5. SONUÇ

Karaman – Konya yolu, Karaman – Organize Sanayi Bölgesi yolu ve Karaman’a bağlı bazı köylerden toplanan 2011 yılı mahsülü buğdaylardan hazırlanan tam buğday unu ve elenmiş buğday unu numuneleri ile yapılan ve BAS marka Damlayan Civa Elektrot Cihazı ve Gamry marka Potansiyotat kullanılan bu çalışma, insan sağlığına zararlı olan kurşun ve kadmiyum elementlerinin tespit edilmemesi yönünden sevindiricidir. Bu elementlerin tespit edilememiş olması onların olmadığı anlamına gelmez ama insan sağlığı için risk oluşturacak seviyede olmadıkları açıktır. Yine aynı şekilde bakır elementinin tam buğday ununda ortalama 3,98 µg/L ve elenmiş unda 1,7 µg/L tespit edilmiş olması ve çinko elementinin tam buğday ununda ortalama 11,04 µg/L ve elenmiş unda 0,1 µg/L tespit edilmiş olması insan sağlığını bozacak limitlerin çok altındadır. Bu sonuç bölgedeki sanayinin çevre için kirlilik oluşturacak “ağır sanayi” olmaması şeklinde açıklanabilir. Gıda sanayiinde ve günlük hayatımızda sıklıkla kullanılan buğday unu ve buğday mamüllerinin içerisinde ağır metal olarak tanımlayabileceğimiz bu metallerin risk sınırından uzak olması hem insanlık hem de Karaman ekonomisi için önemlidir. Ayrıca tespit edilen metallerin uzaklaştırılma oranlarına bakılırsa bu elementlerin buğday bitkisinin elenmiş unu oluşturan kısmı olan endosperm yerine daha çok dış katmanları olan kepek kısmında biriktiği sonucuna ulaşılabilir. Kurşun, kadmiyum, çinko ve bakır metallerinin tam buğday unu ve elenmiş buğday unundaki ortalama miktarları ve uzaklaştırma oranları Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

**Çizelge. 5.1.** Metal tespit-uzaklaşma oranı

Metal	Tam Buğday unundaki ortalama miktar (µg/L)	Elenmiş Buğday unundaki ortalama miktar(µg/L)	Uzaklaşma oranı %
Kurşun	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	
Kadmiyum	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	
Çinko	11,04	0,1	99,09
Bakır	3,98	1,7	57,3

## 6. KAYNAKLAR

- Agaoni, A., Cabitza, M., Russo, M.T., Caboni, P., 2005, Influence of olive cultivars and period of harvest on the contents of Cu, Cd, Pb and Zn in virgin olive oils, Food Chemistry, In Press.
- Anonim, Bilim Teknik İnternet sitesi, Elementlerin kullanım alanları, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodyodik/kullanim3.html> (Erişim tarihi: 03.01.2013)
- Anonim, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf> (Erişim Tarihi 10.02.2011)
- Anonim, Meteorological synthesizing centre-east, Maps of the HMs pollution, [http://www.msceast.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=88&Itemid=29](http://www.msceast.org/index.php?option=com_content&view=article&id=88&Itemid=29) , (Erişim Tarihi 03.01.2013)
- Anonim, World Health Organisation, 2006, Guidelines for Drinking-water Quality, First Addendum To Third Edition Volume 1
- Anonim, World Health Organisation, 1996, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva,
- Baldwin, D.R., Marshall, W.J., 1999, Heavy metal poisoning and its laboratory investigation, Ann Clin Biochem, 36;267-300.
- Barbeira, P.J.S., Stradiotto, N.R., 1997, Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry, Talanta 44, 185-188.
- Barker, G. C., 1958, “Square wave polarography and some related techniques”, Anal. Chim. Acta, 18, 118.
- Barker, G. ve Gardner, A. W., 1960, “ Pulse polarography” Anal. Chem., 173 79
- Baysal, A., 1996. Beslenme. Hatipoğlu basım ve yayın Ltd. Şti. Ankara, s.494
- Berber, E., 2008, Civa Kaplanmış Polimer / Grafit Kompozit Elektrotlarla Bazı Ağır Metal İyonlarının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

- Berti, W.R., Jacobs, L.W., 1996 Heavy Metals in the Environment: Chemistry and Phytotoxicity of Soil Trace Elements From Repeated Sewage Sludge Applications, *J. Environ. Qual.*, 25,1025–1032.
- Biçer, E., 2000, Bazı Amino Asitlerin Sakkarin, Glukoz, Galaktoz, Fruktoz ve Folik Asit le Cu(II) ve Cd(II) iyonları Varlığında Oluşturduğu Tek ve Karışık Ligant Komplekslerinin Voltametrik Davranışları. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 128 s.
- Bond, A .M., 1980, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Buffle, J., Tercier-Waeber, M.L., 2005, Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements, *Trends Anal. Chem.*, 24:172.
- Bussy, K.R., Lazar, T. ve Direnzi, D., 1994. *Modern nutrition in health and disease* Waverly Comp. London, Baltimore, 485 p.
- Coco, F. L., Ceccon, L., Ciralo, L. ve Novelli, V., 2002, Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis, *Food Control*, 14-55.
- Coco, F. L., Monotti, P., Fiecchi, V. ve Ceccon, L., 2000, Determination of lead (II) and cadmium (II) in hard and soft wheat by derivative potentiometric stripping analysis, *Anal. Chimica Acta*, 409 1-2 93.
- Copeland, T. R., Christie, J. H., Osteryoung, R. A. ve Skogerboe, R. K., 1973, Analytical applications of pulsed voltammetric stripping at thin film mercury electrodes, *Anal. Chem.* 45 2171.
- Copeland, T. R., Skogerboe, R. K., 1974, Elimination of Copper-Zinc Intermetallic Interferences in Anodic Stripping Voltammetry, *Analytical Chemistry*, 46 1257A Cox J.A., Ph.D. Thesis, University of Illinois.
- Crosmun, S. T., Dean, J. A. ve Stokely, J. R., 1975, Pulsed anodic stripping voltammetry of zinc, cadmium and lead with a mercury-coated wax-impregnated graphite electrode, *Anal. Chim. Acta*, 75-421.
- Daniele, S., Bragato, C. ve Baldo, M. A., 1998, An approach to the calibrationless determination of copper and lead by anodic stripping voltammetry at thin mercury film microelectrodes. Application to well water and rain, *Anal. Chimica Acta*, 346 2 145.

- De Vries, W. T. ve Van Dalen, E., 1967, Linear potential-sweep voltammetry at a plane mercury- film electrode, *J. Electroanal. Chem.* 14, 315.
- Delahay, P., 1954, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York.
- Deman, D.J., 1980. *Principles of food chemistry*, Third edition, The AVI publishing Comp. Westport, p.426.
- Demetriades, D., Economou, Voulgaropoulos, A., 2004, A Study of Pencil-Lead Bismuth- Film Electrodes for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 519, 167.
- Dugo G., La Pera, L., La Torre, L.G., Giuffrida, D., 2004, Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analyses, *Food Chemistry*, 87, 639, 645
- Dunnick, J.K., Fowler, B., A., 1988, Cadmium in *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, Eds; Seiler, H.,G., and Sigel h., Institute Inorganic Chemistry University of Basel, CH-4050 Basel, Switzerland.
- Eggins, R. Brian, 2000, *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley&Sons, Ltd.
- Ellis, W. D., 1973, *Anodic Stripping Voltammetry*, *J. of Chemical Education*, 50 131A, Elsevier, New York.
- European Commission DG ENV. E3 Project ENV. E.3 /ETU /2000 /0058 , “Heavy Metals in Waste” February 2002, Danimarka.
- Fenama, H., 1985 . *Wheat chemistry and utilization*, AVI Publishing Comp. p. 421.
- Fiabane, A. M., Williams D.R., 1977, *The Principles of Bio-Inorganic Chemistry Monographs for Teachers Number 31*, The Chemical Society, 1135.
- Flato, J. B., 1972, *The Renaissance in Polarographic and Voltammetric Analysis*, *Analytical Chemistry*, 44, 75A.
- Fleet, B. and Gunasingham, H., 1992, Electrochemical sensors for monitoring environmental pollutants, *Talanta*, 39:1449.
- Friberg, L., Nordberg, G.F. ve Vouk, S., 1979, *Handbook on the Toxicity of Metals*.

Gıda, Tarım ve hayvancılık bakanlığı, il yatırım rehberi 2011.

Goyer, R. A., 1986 Toxic effects of metals: Casaret and Doull's Toxicology, The Basic Science of Position Third Ed. C.D. Klassen, M.O. Amdur and J. Doull (Eds), Macmillan Pub. Com., New York, 933 p.

Goyer, R. A., 1988, Lead: Handbook on toxicology of inorganic compounds, Eds: Seiler, H., G., and Sigel, H., Institue Inorganic Chemistry University of Basel, CH-4050 Basel, Switzerland, 359, 382.

Gündüz, T., 2002, Enstrumental analiz, Ankara.

Güray, Ç., 1999, Çeşitli gıda maddelerinde ağır metallerin incelenmesi, yüksek lisans tezi, Osmangazi üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, Eylül 1999.

Hamilton, N. M., Whitney, N. E. ve Siezer, S. F., 1991. Nutrition concepts and controverseries West publishing comp. p.97.

Heineman, W. R., 1981, Water Quality Measurement, New York, p. 125.

Heineman, W. R., Mark, H. B., Wise, J. A., ve Roston, D. A., 1984, Laboratory Techniques in Electrochemical Chemistry, New York, p. 499.

Henden, E., Ertaş, F. N., Gökçel, İ., 2002, Eser analiz yaz okulu I, İzmir 2000, Kimyasal analiz yaz okulları II, 21-25 Ekim 2002, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir. Kimyasal Eser Analizin Günümüzdeki Yeri ve Önemi.

Hunt, M. S. ve Groff, L. J., 1990. Advanced Nutrition and Human Metabolism. West publishing Comp., New York., p. 359.

Ishibashi, M. and Fujinaga, T., 1952, Studies on the polarographic analysis. XI. New differential polarography with one dropping electrode Bull. Chem. Soc. Jpn., 25, 68, 71.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. 2nd Edition. CRC Press, Baton Rouge.

Kemula, W., Kublik Z. and Galus Z., 1959), Influence of Gold in a Mercury Electrode on Certain Electrode Processes, Nature, I.84- 1795.

Kemula, W. 1930, Collect. Czech. Chem. Commun., 2, 502.

- Kemula, W. ve Kublik, Z., 1963, Application of hanging mercury drop electrode in Analytical chemistry, *Advan. Anal. Chem. Instr.*, 2 123.
- Kemula, W., 1960, *Advances in Polarography*, Vol. 1, I. S. Longmuir ed., Pergamon, Oxford.
- Kulele, Ö., Gürel, O., 1991, Kimya güzeldir... ama fizik de biyoloji de, İletişim yayınları, 1. Baskı, 62, İstanbul.
- Kün, E., 1996. Tahıllar –I. Ankara Ünivertesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 1451, Ders Kitabı: 431, Ankara.
- Locatelli, C., Torsi, G., 2003, Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals, *Microchemicak journal*, 75, 233-240.
- Mamani, M.C.V., Alexio L.M., Abreu, M.F., Rath, S., 2004, Simultaneous determinationof cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry, *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analyses*, in press.
- Maturin, L.J. ve Peeler, J.T., 2001. *Food chemistry Analytical Manuel*. 8th Edition, Revision A, Chapter 3 p.150-200.
- Nriagu, J. 2002, Field detection and monitoring of explosives, *Trends Anal. Chem.*, 21:292
- Nürnberg, H.W., 1984, The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation, *Anal. Chim. Acta*, 164:1.
- Olsen, K., Wang, J., Setiadji, R. ve Lu, J., 1994, Field Screening of Chromium, Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Sediments by Stripping Analysis, *Environmental Sci. Technol.*, 28:2074.
- Pais, I., Jones, J.B., 1997, *The Hand book of Trace Elements*, St. Luice Press, Boca Raton, Florida.
- Salam, M. A., 2003, *Determination of Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) Speciation in Aqueous Solutions by Electrochemical Techniques*, Carleton University, Ottawa.
- Saldamlı, İ., 1998, *Gıda Kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları 384-398 s.

- Sanchez, G., Moyano, A., Munez, C., 1999, Forms of Cadmium. Lead and Zinc in Polluted Mining Soils and Uptake by Plants (Soria Province, Spain), *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 30,1385–1402.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2000, (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz., H.), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Birinci Baskı, Ankara.
- Somer, G., 2002, Katalitik akımların Eser elementlerin analizinde Kullanımı, Kimyasal eser analiz yaz okulları II, 21-25 Ekim 2002, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir.
- Temür, O., 2006, Bitkisel yağlardan bazı metallerin uzaklaştırılmasının voltametrik metotlarla incelenmesi, yüksek lisans tezi, Selçuk üniversitesi, Konya 2006.
- Tercier, M. L.ve Buffle, J., 1993, In situ voltammetric measurements in natural waters: Future prospects and challenges, *Elektroanalysis* 5:187.
- TMO Türkiye Buğday ekiliş-üretim-verim ve TMO alımları (1938-2012).
- Tuik 2011 Karaman ili tarım bilgileri.
- Vydra F., Stulik K. and Julakova E., 1976, *Electrochemical Stripping Analysis*, Harwood/Wiley, New York.
- Wang, J., 1981, Epoxy-Bonded Graphite Microelectrodes for Voltammetric Measurements, *Anal. Chem.*, 53 2280.
- Wang, J., 2000a, *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication.
- Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B. Ve Farias, P. A. M., 2000b, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.*, 72 3218.
- Wang, J., Thongngamdee, S. ve Lu, D., 2006, Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace beryllium at the mercury film electrode, *Anal. Chimica Acta*, 564 2 248.
- Wang, Qingren Q., Cui,Y. Ve Dong, Y., 2001. Instances of Soil and Crop Heavy Metal Contamination in China. *Journal of Enviromental Sciences Beijing China*, 15.



Yağmur, B., Hakerlerler, H ve Kılınç, R., 2005. Gübreler ve İnsan Sağlığı. Çiftçi Dergisi sayı:2.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

İsim Soyisim: Ferhat Cem ARMUTLU

Doğum Tarihi ve Yeri: 19.04.1976 İSTANBUL

Medeni Hali: Evli

### Eğitim Bilgileri:

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2002
Ön lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi İMYO Rafineri	1997

### İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2007- Halen Devam	Bifa Bisküvi ve Gıda San. A.Ş. Karaman	Arge Mühendisi
2005 - 2007	Keleş Gıda San. A.Ş. Karaman	Üretim/ Vardiya Amiri
2004	Muratdede Köyü İlköğretim Okulu Karaman	Vekil Öğretmen