



ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA (ICP) İLE METAL ANALİZLERİ

Özlem DEMİRKOL

**DÖNEM PROJESİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2014

Özlem DEMİRKOL tarafından hazırlanan “ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA (ICP) İLE METAL ANALİZLERİ” başlıklı Dönem Projesi tarafımdan Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Dönem Projesi olarak kabul edilmiştir.

Danışman:Doç. Dr. Meltem YILMAZ

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu çalışmanın, kapsam ve kalite olarak Dönem Projesi olduğunu onaylıyorum .

Dönem Projesi Teslim Tarihi: 30/05/2014

Danışmanı tarafından kabul edilen bu çalışmanın Dönem Projesi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özlem DEMİRKOL

30.05.2014

ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA (ICP) İLE METAL ANALİZLERİ
(Dönem Projesi)

Özlem DEMİRKOL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2014

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle, metal analizlerinin, su, toprak, bitki gibi çevresel örneklerden ve çeşitli klinik örneklerden, kolaylıkla yapılmasını sağlayan, endüktif eşleşmiş plazma (ICP) yöntemi esas konu olarak seçilmiştir. ICP'nin çalışma prensibi, analiz koşulları ve örneğin analize hazırlık aşamaları, ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bitkide metal birikimi ve metallerin tayini için örnek teşkil etmesi açısından, Ankara'da belirlenen merkezlerde, yol kenarından ve orta kaldırımlardan toplanan *Lolium sp.* (çim) yapraklarında, ICP ile bazı metallerin (Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) analizi yapılmıştır. Merkezler, Ankara'nın en yoğun trafik hareketinin olduğu, Altındağ, Beşevler, Cebeci, Kızılay, Maltepe, Mamak, Sıhhiye, Tandoğan, Ulus ve Yenimahalle bölgesinde bulunan meydanlar, yol kenarları ve orta kaldırımlar olarak seçilmiştir. Bitkilerin yapraklarında biriken ağır metal içeriği ICP ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bitkilerdeki toplam metal birikiminin, Altındağ, Kızılay, Tandoğan, Ulus, Yenimahalle, Mamak, Maltepe, Sıhhiye, Cebeci, Beşevler sırasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Örnek alınan merkezlerin tümünde en yüksek birikim gösteren metal türleri, Fe (8194,15 ppm) > Mn (518,46 ppm) > Zn (312,74 ppm) > Cu (250,88 ppm) > Pb (47,50 ppm) > Cr (34,54 ppm) > Mo (17,04 ppm) > Ni (15,20 ppm) olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 903. 1. 023
Anahtar Kelimeler : *Lolium sp.*, ICP, Metal kirliliği, Biyobirikim
Sayfa Adedi : 88
Danışman : Doç. Dr. Meltem YILMAZ

METAL ANALYSIS WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ICP)

(Semester Project)

Özlem DEMİRKOL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2014

ABSTRACT

In this study, firstly, the inductive coupled plasma (ICP) method which facilitates the metal analysis, from environmental samples such as water, soil, plants, and various clinical samples, has been chosen as the main topic. The working principle of the ICP, conditions of analysis and preparation of samples for analysis steps, are described in detail. To set an example for metal accumulation in plants and determination of metals, the analysis of some metals (Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) was performed with ICP, in *Lolium sp.* (grass) leaves collected from roadside and pavements of designated areas in Ankara. Areas are chosen as the squares, roadsides and pavements located in Altındağ, Beşevler, Cebeci, Kızılay, Maltepe, Mamak, Sıhhiye, Tandoğan, Ulus and Yenimahalle which are observed as having the most heavy traffic movements in Ankara. Accumulated heavy metal contents in leaves were analyzed by ICP. According to the results obtained, the total metal accumulation in plants, has been found to decrease according to the order of Altındağ, Kızılay, Tandoğan, Ulus, Yenimahalle, Mamak, Maltepe, Sıhhiye, Cebeci, Beşevler. The metal species that show the highest accumulations in all of the sampled centers, have been found as Fe (8194.15 ppm) > Mn (518.46 ppm) > Zn (312.74 ppm) > Cu (250.88 ppm) > Pb (47.50 ppm) > Cr (34.54 ppm) > Mo (17.04 ppm) > Ni (15.20 ppm).

Science Code : 903.1.023

Key Words : *Lolium sp.*, ICP, Metal pollution, Bioaccumulation

Page Number : 88

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Meltem YILMAZ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve devamında bu çalışmanın tüm aşamalarında bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan ve ihtiyaç duyduğum her an yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Meltem YILMAZ'a teşekkür eder, en derin saygılarımı sunarım. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'ndaki tüm değerli hocalarıma, enstitü personeline ve öğrencilere her zaman elinden gelen yardımı yapan eski bölüm sekreteri Sayın Hülya AYDIN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım boyunca manevi desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili eşim İbrahim DEMİRKOL'a ve göstermiş olduğu sabrından dolayı biricik kızım Duru DEMİRKOL'a en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Ağır Metaller.....	3
2.2. Ağır Metallerin Çevreye Dağılımı.....	3
2.3. Ağır Metallerin Etkileri	5
2.3.1. Ağır metallerin toprak üzerine etkileri	6
2.3.2. Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri.....	7
2.3.3. Bitkilerdeki ağır metallerin seviyeleri.....	8
3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	13
3.1. Spektroskopik Metotlar	13
3.2. Spektroskopik Cihazlar	14
3.2.1. Atomik emisyon spektroskopisi.....	15
3.2.2. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi.....	21

	Sayfa
3.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı	22
4. ICP ANALİZİ BASAMAKLARI	39
5. MATERYAL VE METOD	51
5.1. Kimyasallar ve Cihazlar	51
5.2. Örneklerin Toplanması	51
5.3. Bitki Örneklerinin Metal Analizine Hazırlanması	73
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	75
6.1. Yapraklarda Tespit Edilen Metal Konsantrasyonları	75
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri	4
Çizelge 2.2. Ağır metallerin toprakta bulunabilen miktarları ile kirlilik sınırı olarak kabul edilebilir değerler	7
Çizelge 2.3. Çeşitli bitkilerde Cd metalinin derişimi	9
Çizelge 2.4. Çeşitli bitkilerde Pb metalinin derişimi	10
Çizelge 2.5. Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırılması	12
Çizelge 3.1. Çeşitli elementler için doğru akım arkı, kıvılcım ve ICP-emisyon spektroskopisi yöntemleri ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları	36
Çizelge 3.2. Atomik analiz yöntemlerinin karşılaştırılması.....	37
Çizelge 4.1. Analiz için koşullar	46
Çizelge 5.1. Örnek alınan noktaların konumları	54
Çizelge 6.1. Yapraklarda tespit edilen metal konsantrasyonları	75
Çizelge 6.2. Yapraklardaki metal yüzdeleri	76
Çizelge 6.3. Örnek alınan noktalar ve örneklerin toplam metal içeriğı	77

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları	5
Şekil 3.1. Çeşitli optik spektroskopi cihazlarında kullanılan kısımlar	15
Şekil 3.2. Atomik spektroskopi için tipik alev sıcaklık profili	17
Şekil 3.3. Doppler etkisi.....	20
Şekil 3.4. Plazmanın oluşumu.....	21
Şekil 3.5. Tipik endüktif eşleşmiş plazma	22
Şekil 3.6. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisletirici.....	24
Şekil 3.7. Argon gazının görevleri	25
Şekil 3.8. ICP kaynağının temel kısımları	26
Şekil 3.9. ICP kaynağında plazma oluşum aşamaları	26
Şekil 3.10. Tipik indüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar.....	27
Şekil 3.11. Spreyleme odası.....	29
Şekil 3.12. ICP-OES cihazı ve bileşenleri	30
Şekil 3.13. ICP-OES cihazının yapısı	31
Şekil 3.14. Bir ICP-MS cihazının kısımları	33
Şekil 3.15. Alevli (FAA), grafit fırınlı (GFAA), ICP ve ICP-MS tayin limitleri	37

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Enstrüman araçları.....	44
Resim 4.2. Yöntem ayarları	45
Resim 4.3. Analiz hattı ayarları	46
Resim 4.4. Hesaplama ayarları	47
Resim 4.5. Kalibrasyon	48
Resim 5.1. Örnek alınan noktalar	55

HARİTALARIN LİSTESİ

Harita	Sayfa
Harita 5.1. Şehir haritası üzerinde örnek alınan bütün noktalar.....	52
Harita 5.2. Uydu haritası üzerinde örnek alınan bazı noktalar.....	53
Harita 5.3. Uydu haritası üzerinde örnek alınan bazı noktalar.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
-----------------	--------------------

ppb	milyarda bir
------------	--------------

ppm	milyonda bir
------------	--------------

Kısaltmalar	Açıklamalar
--------------------	--------------------

AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
------------	-------------------------------

DCP	Doğru Akım Plazması
------------	---------------------

FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
-------------	--

FES	Alev Emisyon Spektroskopisi
------------	-----------------------------

GFAAS	Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
--------------	--

ICP	Endüktif Eşleşmiş Plazma
------------	--------------------------

ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
---------------	---

ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
----------------	---

MIP	Mikrodalga Plazma
------------	-------------------

OES	Optik Emisyon Spektroskopisi
------------	------------------------------

1.GİRİŞ

Tüm dünyada olduğu gibi, ülkemizde de hızla artan nüfus, hızlı kentleşme, artan enerji ihtiyacını karşılamaya yönelik faaliyetler ve sanayileşme; canlılar için çok önemli olan hava, su ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Kirliliğe ve çevre sağlığı problemlerine neden olan, en önemli etkenlerin başında, sanayi atıklarındaki toksik metaller gelmektedir. Evsel ve endüstriyel atıklar, sadece su ortamlarına değil, yakın ve uzak çevreyle birlikte, tüm ekosisteme zarar veren kirleticiler içermektedir. Bu atıkların çevresel etkileri, yüzyıllarca devam edebilecek ağır metal kirlenmelerine neden olmaktadır.

Ağır metal kirliliği, radyoaktivite, klorlu ve fosforlu hidrokarbonlar, uçucu organik bileşikler, kalıcı organik bileşikler, plastikler ve benzeri sentetik kirleticiler gibi, pek çok kirletici ve toksik madde, yaşam alanlarımızı ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Bu kirletici türlerinin, çeşitlerinin ve miktarlarının da giderek arttığı da düşünüldüğünde, insan, bitki ve hayvan sağlığı için, acil koruma önlemlerine ihtiyaç duyulduğu aşikârdır.

Bitkiler için bazı metaller, elzem olup, gelişimlerinde doğrudan rol oynamaktadır. Bazı metaller ise, bitki dokusunda çeşitli hastalıklara ve yapısal bozulmalara yol açmaktadır. Bazı metaller, bitki dokularında biriktirilebilmektedir. Metallerin yok edilemez olmaları ve biyolojik birikim özelliği göstermeleri, çevresel risklerini arttırmaktadır. Metaller, yaş birikim ve kuru birikim olayları ile, hava, su ve toprak ortamlarında, kolaylıkla yayılma göstermektedirler. Partiküler maddelerin yapısında bulunan metaller, hava hareketleri ile çok uzun mesafeler boyunca taşınabilmektedir.

Yapılan araştırmalar, evsel ve sanayi atık sularına maruz kalmış topraklarda yetişen birçok bitkide, ağır metal seviyelerinin izin verilebilen değerlerin üzerinde olduğunu göstermektedir. Özellikle araç sayısının artışı, kentsel kirliliğin en büyük etkeni olarak değerlendirilmektedir ve egzoz dumanının içerdiği, ağır metal partikülleri çevre sağlığını tehdit etmektedir. Bitkilerin egzoz dumanına maruz kalması sonucu, bitki bünyesinde, başta kurşun olmak üzere, yüksek metal derişimlerine rastlanmıştır. Kurşun, biyolojik olarak birikme özelliğine sahiptir ve tüm formları toksiktir. Endüstride ve benzin katkı maddesi olarak kullanımları mevcuttur. Şehir meydanlarında ve trafik yoğunluğu yüksek olan bazı yolların çevresinde, peyzaj ve yeşillendirme çalışmaları kapsamında kullanılan

ya da doğal olarak bu alanlarda yaşayan bitkilerin, metallere toleransının yüksek olması gerekmektedir.

Bu çalışmada, insan, bitki ve çevre sağlığına toksik etkileri ile dikkat edilmesi gereken metallerin, yol kenarlarında ve orta kaldırımlarda yetişen bitkilerdeki birikimi incelenmiştir. Kendiliğinden yetişmesi nedeniyle çim olarak bilinen *Lolium sp.* bitkisi tercih edilmiştir, bitkinin sadece yapraklarında, endüktif eşleşmiş plazma (ICP) ile metal analizi yapılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, periyodik cetvelin, üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan ve bilimsel olmayan bir deyimdir. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir [1].

2.2. Ağır Metallerin Çevreye Dağılımı

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmıştır. Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir [2].

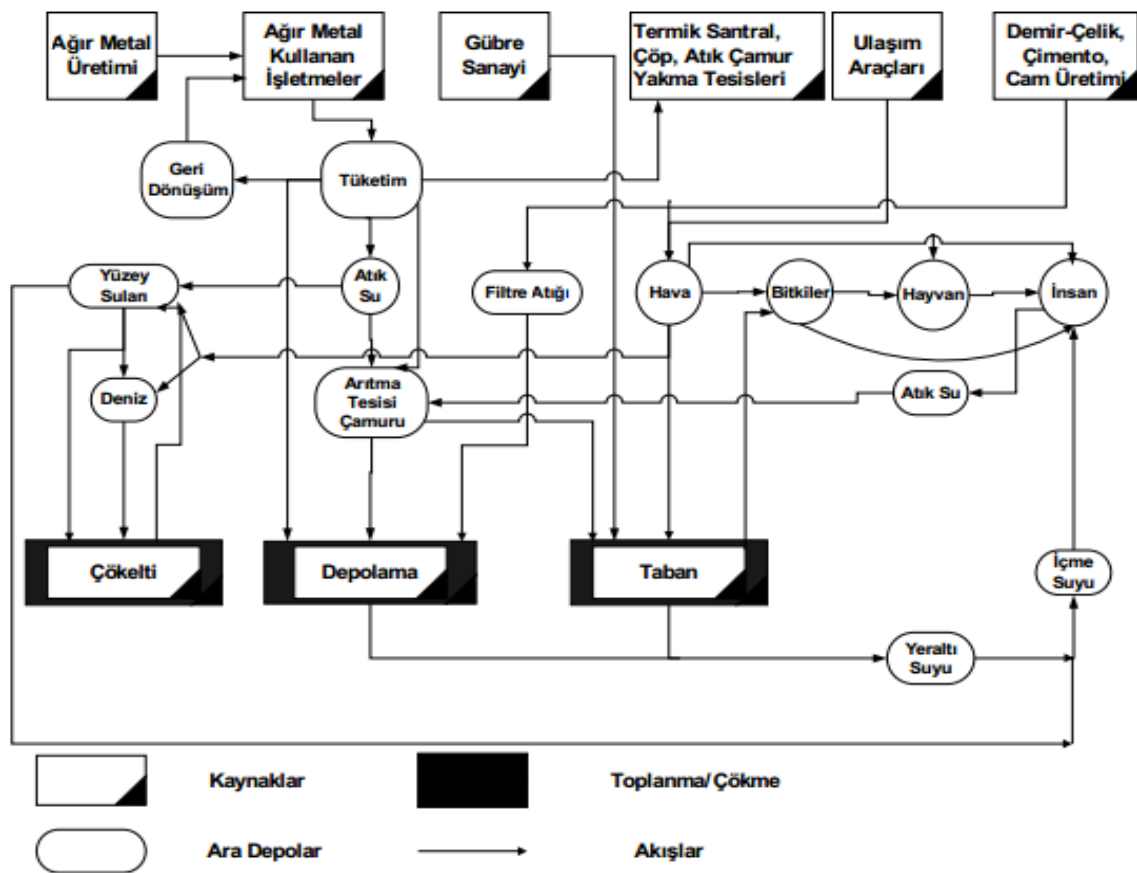
Ağır metallerin çevreye yayılımının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1' de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak

gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar [2].

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri [2]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi(Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 2.1’de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir [3].



Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları [3]

2.3. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır.

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir.

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel durumun aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağı olarak etki göstermezler, etki, canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğı, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceğı maksimum konsantrasyon sınır değeri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [2].

2.3.1. Ağır metallerin toprak üzerine etkileri

Cu, Zn, Mn, Fe ve Mo gibi ağır metaller doğal olarak topraklarda bulunurlar ve bitkiler için gerekli besin maddeleridir. Çeşitli yollarla toprağı önemli derecede ağır metal girişi olmaktadır. Bu şekilde toprağı giren Hg, Cd, Ni gibi ağır metaller toprağın kolloid kompleksi tarafından özellikle üst toprakta ve humusta tutunurlar. Böylece toprak organizmaları üzerindeki toksik etkileri sebebiyle bunların ölümüne yol açarlar. Dolayısıyla ölü örtü ayrışması engellenir, toprak strüktürü bozulur. Ağır metaller üst toprakta kuvvetle tutunduklarından alt toprağı doğru hareketleri zayıftır. Ancak toprak asitleşmeye başlarsa üst topraktaki ağır metaller serbest kalarak taban sularına kadar ulaşabilir. Böylelikle ağır metaller insanlar tarafından içme suyundan ve de bitki bünyesinden besin zinciri yoluyla alınabilirler. Ayrıca ağır metallerin toprak suyunda yoğun bir şekilde bulunması bitkiler için öldürücü etki yapar. Ağır metallerin iyon olarak etkileri yanında organometal bileşikler halindeki zehirleyici etkilerinin daha fazla olduğu belirtilmektedir. Organometal bileşiklerinin ağır metallerin çözünmesi üzerine olan etkileri toprak organik maddesinde (özellikle orman topraklarında) asit humus sorununu meydana getirmektedir [4].

Toprakta ağır metal birikimi

Havayı kirleten katı maddeler arasında bulunan metal ve ametaller yağışlarla toprağı ulaşmaktadır. Bunların arasında bulunan ağır metaller toprağı kirletmektedirler. Bu ağır

metal iyonları bitki tarafından alınarak ve meyvelere geçerek veya et/sütte birikerek insanları etkileyecek düzeye ulaşabilmektedir.

Topraktaki iyonlar (0,2-0,5 mikron) toprak suyu ile birlikte kök hücrelerinin zarından plazmanın dış kesimine (sınır bölgesi = plasmalemma) geçmektedirler (pasif iyon alımı). Toprak suyunda H^+ iyonunun artması kök hücrelerinin zar dokusunda Ca^{++} iyonlarının azalmasına ve zar dokusunun iyon geçirgenliğinin artmasına sebep olmaktadır. Bu durumda pasif iyon alımı artmaktadır. Özellikle, meyve ve tohumlarından yararlanan tarım bitkilerinin yetiştirildiği toprakların ağır metallerle kirlenmesi yukarıda belirtilen asitleşme (H^+ iyonu fazlalığı) ve pasif iyon alımı, bitki organlarında ağır metal birikimi bakımından sorun yaratacak bir olgudur [5]. Bazı ağır metallerin toprakta bulunma miktarları ve sınır değerleri, Çizelge 2.2’de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Ağır metallerin toprakta bulunabilen miktarları ile kirlilik sınırı olarak kabul edilebilir değerler [6]

Metaller		Toprakta		Sulama suyunda mg/lt
		Bulunuş mg/kg	Kabul edilebilir mg/kg	
Bakır	Cu	5-20	50	$A \leq 0,20$
	(Zehir etkisi: 0,1-1,0 mg/lt)			$B \leq 5,00$
Çinko	Zn	10-50	300	$A \leq 2,00$
				$B \leq 10,0$
Kadmiyum	Cd	0,1-1,0	3	$A \leq 0,01$
	(Zehir etkisi: 0,1-1,0 mg/lt) (Bitkide ≤ 50 mg/kg olursa insanda hastalık yapıcı)			$B \leq 0,05$
Krom	Cr			$A \leq 0,01$
	(Zehir etkisi: 0,5-5,0 mg/lt)			$B \leq 0,05$
Kurşun	Pb	0,1-20	100	$A \leq 5,00$
				$B \leq 20,0$
Nikel	Ni	10-50	50	$A \leq 0,20$
	(Zehir etkisi: 0,5-5,0 mg/lt)			$B \leq 2,00$

A: İri taneli toprak, B: İnce taneli toprak

2.3.2. Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri

Topraklar gibi bitkilerin de ağır metal biriktirme kapasiteleri sınırlıdır. Önemli mikro besleyicilerin aşırısı da toprakta fitotoksik etki yapabilir. Bunların bitkilerce kullanımını

etkileyen çeşitli toprak etmenleri dışında, aşağıda değinilecek olan etmenler de bitkilerin biriktirme yeteneklerini etkiler.

Bitkilerin ağır metallere karşı duyarlılıkları farklıdır. Şalgam ve pancar gibi Chenopodiaceae üyeleri metallere çok duyarlıdır. Diğer sebze bitkileri ile mısır, soya ve tahıllar nispeten dayanıklı olup çimlen çok toleranslıdır. Domates, pirinç, kabak ve lahana bitkilerinde olumsuz etki ortaya çıkıncaya kadar 100 ppm'in üzerindeki Cd derişimleri tolere edilebilir. Bununla beraber, ıspanak, marul, tere ve soya fasulyesi gibi bitkiler Cd'lu topraklara çok duyarlıdır [7].

Genel olarak, yapraklı sebzeler topraktaki Cd'un en büyük biriktiricisidirler. Halbuki kabak, domates ve turpun yenen kısımları az miktarda Cd biriktirme eğilimindedir. Tarım ürünleri sadece iz elementlere genel duyarlılık açısından değil, aynı zamanda her bir elemente ayrı ayrı nispi duyarlılık açısından da önemli farklılık gösterirler. Genel olarak, pH 5,5 ile 6,5'de Cu, Zn'nun iki katı, Ni ise Zn'nun dört katı toksik etki gösterebilir.

Bitkilerdeki ağır metal derişimi üzerinde yaşı da etkisi vardır. İlkbahar sürgünlerinin Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb ve Zn içeriği daha sonraki mevsimlerde gelişen dokulardakinden daha yüksektir. Diğer taraftan, büyüme mevsiminde çayır otunda Cd, Cr, Cu, Mn, Pb ve Zn gibi ağır metal derişimlerinin azalma eğiliminde olduğu gösterilmiştir [7].

2.3.3. Bitkilerdeki ağır metallerin seviyeleri

Bir bitkide bulunan bir elementin gerçek seviyesini çok sayıda faktör etkiler; bunlar bitkinin tipi, özel bitki dokusu, topraktaki elementin mevcudiyeti ve seviyesi, element kaynağının bitkiye uzaklığı, mevsimsel ve iklimsel koşullar ve çöken aerosollerden alımlar şeklinde sıralanabilirler. Bu faktörlerden dolayı, bitkilerdeki ağır metal derişimleri oldukça değişkendir. Örnek olarak, bitki dokularındaki Cd seviyeleri Çizelge 2.3'te, Pb seviyeleri ise Çizelge 2.4'te verilmektedir. Bitkilerdeki ağır metal seviyeleri genellikle $\leq 1 \mu\text{g.g}^{-1}$ civarlarındadır [6].

Çizelge 2.3. Çeşitli bitkilerde Cd metalinin derişimi [6].

Bitki tipleri	Bitki dokuları	Derişim, $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm)	Yer/yorum
Çimenler (otlar) ve mera			
Çimenler		0,05-1,26*;0,27 0,05-0,20;0,08 0,03-0,3;0,16	B.Almanya Polonya USA
Yonca		0,28 0,07-0,3;0,10 0,02-0,35;0,16	Kanada Polonya D.Almanya
Saman		0,14-0,33;0,18	
Yerli bitki örtüsü		0,11-7,6	UDA
Tahıllar			
Arpa	Tane	0,006-0,044;0,022	
Yulaf	Tane	0,21	
Pirinç	Tane	0,05-0,11;0,08	Japonya
Çeşitleri	Tane Tane Tane Tane	0,01-0,75;0,22 0,14-0,21;0,047 0,39-0,12 0,015-0,08;0,38	B.Almanya USA Hindistan
Buğday	Tane	0,012-0,036;0,022	Avustralya
Sebzeler			
Fasulye	Tohum	0,29	
Lahana	Yapraklar	0,05	
Havuç	Kökler	0,07;0,27;0,2	
Genel		0,017-0,98;0,044	Hindistan
Marul	Yapraklar	0,5-3,3 0,12;0,4;0,66;0,062	İrlanda
Patates	Yumru	0,03;0,23	
Kırmızı turp	Yumru Tepe	0,1-14 0,2-58	USA USA
Çeşitleri	Yapraklar	0,2-3,3 0,93-0,88;0,056	İrlanda USA
Ağaçlar			
Ladin	Çeşitli kısımlar	<0,1-5,4	İsveç
Karışık ağaçlar	Çeşitli kısımlar	0,2-0,4	USA
Çeşitleri	Yapraklar	30-55	

* dağılım, ** ortalama

Çizelge 2.4. Çeşitli bitkilerde Pb metalinin derişimi [6].

Bitki tipleri	Bitki dokuları	Derişim, $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm)	Yer/yorum
Çimenler (otlar) ve mera			
Yonca		1-3*;1,3** 3,3-4,7;4,2	İngiltere B.Almanya
Çimenler		<1,2-3,6;1,8	Kanada
Yonca		1-9;2,1 5-6 <0,8-5,6;1,6	İngiltere İsveç USA
Tahıllar			
Arpa	Tane	<1,25-1,5	İngiltere
Genel	Tane	0,1-0,2	Kanada
Yulaf	Tane	2,28	Kanada
Çavdar	Tane	0,64	Avusturya
Buğday	Tane Tane Tane	0,13-0,28 0,2-0,8 0,42-1,0	Finlandiya Polonya USA
Sebzeler			
Lahana	Yapraklar	1,7-2,3 1,4-26	İrlanda
Havuç	Kökler	3;1,5;0,5	
Pırasa		8,3	İrlanda
Marul	Yapraklar	0,7;2;3,3;3,6 2,1-67	İrlanda
Patates	Yumru	0,5;3	
Kırmızı Pancar	Kökler	2;0,7	
Şalgam		12,4	İrlanda
Tatlı Mısır	Tane	<0,3;3;0,88	
Domates	Meyve	1;1,2;3	
Çeşitleri		0,01-3,85;0,05	
Ağaçlar			
Çeşitleri	Yapraklar İnce Dal Odun Kökler		USA USA USA USA

* dağılım, ** ortalama

Bitkilerdeki ağır metallerin toksik etkileri

Mangan, nikel, krom, kurşun, demir, çinko, bakır, civa vb. olarak bilinen çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, genellikle toprak ve su aracılığı ile bitkilere taşınmasına rağmen bazı durumlarda havadan direk olarak bitkilere, solunum yoluyla stomalardan girerek zarar verebilmektedirler. Ağır metaller hücrelerde plazmanın sertleşmesine, şişme ve büzülmeye neden olmaktadır. Ayrıca bitki bünyesindeki proteinleri çöktürerek solunum intensitesi ve buna bağlı olarak bitkinin oksijen tüketimini azaltırlar [8].

Ağır metallerle bitkilerin bir yandan büyüme olaylarında gerileme söz konusu olurken, öte yandan bitkisel kalite unsurları da olumsuz yönde etkilenmektedir. Ağır metal etkisindeki bitkilerde nişasta sentezinde protein miktarında önemli bazı besin elementlerinin alımında dikkat çekici düşüşler ortaya çıkmaktadır. Hatta kurşunla kirlenen bir toprakta aynı toprağın biyolojik aktivitesi de (mikroorganizma faaliyetleri) kötüleşmektedir [7]. Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırılması, Çizelge 2.5'te sunulmuştur [9].

Çizelge 2.5. Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırılması [9].

Element	g/cm ³ özgül ağırlık	Bitki ve hayvan için gereklilik	Kirletici olup olmadığı
Ag Gümüş	10.5	–	K
Cd Kadmiyum	8.5	–	K
Cr Krom	7.2	G	K
Co Kobalt	8.9	G	K
Cu Bakır	8.9	G	K
Fe Demir	7.9	G	K
Hg Civa	13.6	–	K
Mn Mangan	7.4	G	–
Pb Kurşun	11.3	–	K
Mo Molibden	10.2	G	K
Ni Nikel	8.9	G	K
Pt Platin	21.5	–	–
Tl Talyum	11.9	–	K
Sn Kalay	7.3	–	K
U Uranyum	19.1	G	K
V Vanadyum	6.1	G	K
W Tungstem	19.3	G	K
Zn Çinko	7.1	G	K
Zr Zirkon	6.5	–	–

3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Nitel (kalitatif) analiz: Bir örnekte hangi bileşen ve/veya bileşenlerin (atom, iyon, molekül) olduğunun tayinine nitel (kalitatif) analiz denir.

Nicel (kantitatif) analiz: Bileşenin miktar veya derişiminin tayinine de nicel (kantitatif) analiz denir.

Klasik (yaş) analiz: Terazı, etüv, fırın gibi temel laboratuvar cihazlarının kullanılmasıyla major ve/veya minör düzeydeki bileşenlerin tayin edilmesine denir. 1-5 katyon ve 1-5 anyon analizleri klasik (yaş) nitel analize örnek verilebilirken, gravimetrik ve volumetrik analiz ise klasik (yaş) nicel analizi oluşturur.

Enstrümantal analiz: Bir örnekteki herhangi bir bileşenin cinsi veya derişimiyle orantılı sinyal üreten cihazlarla yapılan analize Enstrümantal Analiz denir. Enstrümantal Analiz dört grupta sınıflandırılabilir [10].

- 1- Spektroskopik Metotlar
- 2- Elektrokimyasal Metotlar
- 3- Kromatografik Metotlar
- 4- Termal Analiz Metotları

3.1. Spektroskopik Metotlar

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının ve bazı parçacıkların bir cisim (bir miktar madde) tarafından; saçılması, yansıtılması, soğurulması veya salınması ile ilgilenen fen bilimi dalıdır [11]. Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve değerlendirilmesi esasına dayanmaktadır. En geniş tanımıyla spektroskopi, yüklü ve yüksüz taneciklerle maddenin etkileşmesi sonucu meydana gelen olayların incelenmesine denir [10]. Spektrometrik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopiye dayanan geniş bir analitik yöntemler grubudur [12].

Atomik spektroskopi yöntemleri;

- Optik atomik spektrometri,
- Atomik absorpsiyon ve atomik floresans spektrometri,
- Atomik emisyon spektrometri,
- Atomik kütle spektrometri,
- Atomik X- Işını spektrometri'dir.

Moleküler spektroskopi yöntemleri ise;

- Ultraviyole/Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometri,
- Moleküler luminesans spektrometri,
- İnfrared spektrometri,
- Raman spektroskopi,
- Nükleer manyetik rezonans spektroskopi
- Moleküler kütle spektrometri

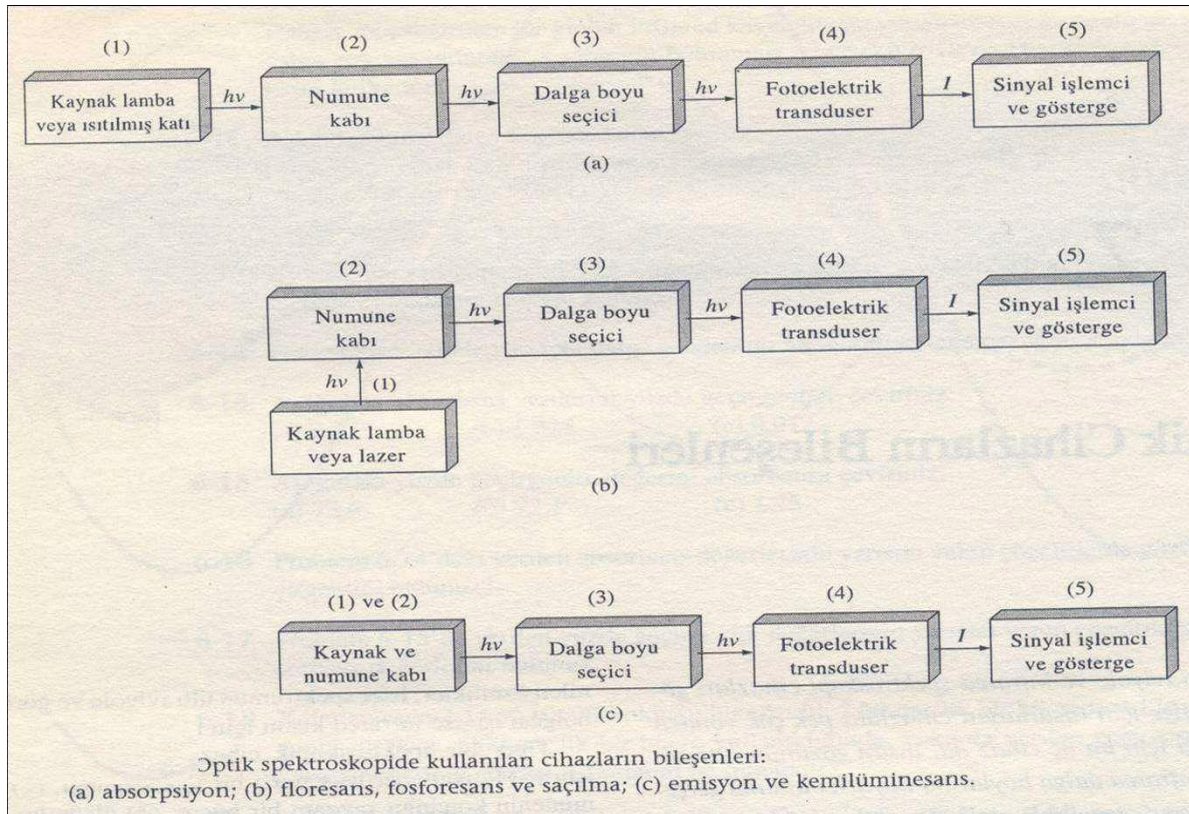
olarak çeşitlere ayrılır.

3.2. Spektroskopik Cihazlar

Spektroskopik cihazlarda beş kısım bulunur;

1. Işın enerjisi kararlı bir ışın kaynağı,
2. Numunenin bulunduğu saydam bir hücre,
3. Ölçümler için spektrumun belirli bölgesini ayıran bir düzenek,
4. Işınlardan enerjisini ölçülebilir bir sinyale dönüştüren bir ışın dedektörü,
5. Sinyal işlemcisi ve kayıt sistemi [12].

Şekil 3.1'de, çeşitli optik spektroskopi cihazlarında kullanılan kısımlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çeşitli optik spektroskopi cihazlarında kullanılan kısımlar [12]

3.2.1. Atomik emisyon spektroskopisi

Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışığının ölçülmesi, AES'nin temelini oluşturur. Örnekler genellikle içerisinde örnek elementlerinin atomlaştırıldığı bir aleve püskürtülür. Atomlaştırmada kullanılan yakıcı gaz olarak genellikle; asetilen-hava veya asetilen-N₂O-hava karışımları kullanılmaktadır. Analiz örneğinin atomlaştırılması ve uyarılması için alev dışındaki düzeneklerin kullanıldığı cihazlarda, alev yerine elektrotların veya plazmanın yerleştirilmesinden başka bir değişiklik yoktur. Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve uyarılması için yaygın olarak kullanılan yöntem, iki elektrot arasına elektrik boşalımı uygulamaktır. Bu yöntemde örnek elektrotlardan birisinin içine konulur ve örnek içermeyen bir karşıt elektrotla bu elektrotun arasına elektrik boşalımı uygulanır. Elektrot malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Bunun nedeni grafitin yüksek iletkenliği ve spektral girişimlere neden olmayışıdır. Pek yaygın olmamakla birlikte bazı uygulamalarda grafit yerine bakır elektrotlar da kullanılmaktadır [11].

Emisyon spektroskopisi, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilir.

Örneği atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yönteme, Alev Emisyon Spektroskopisi (FES), elektriksel boşalım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yönteme ise Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) veya Optik Emisyon Spektroskopisi (OES) denir.

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcımı atomlaştırmaya ve uyarmaya dayanmaktaydı ve günümüzde halen bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektroskopisinde plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır[13].

Atomizasyon işlemi ve atomizer çeşitleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- 1- Alevli Atomizasyon: Laminar akış
- 2- Elektro (Alevisiz) Atomizasyon
- 3- Elektrottermal Atomizasyon (Grafite Fırını)

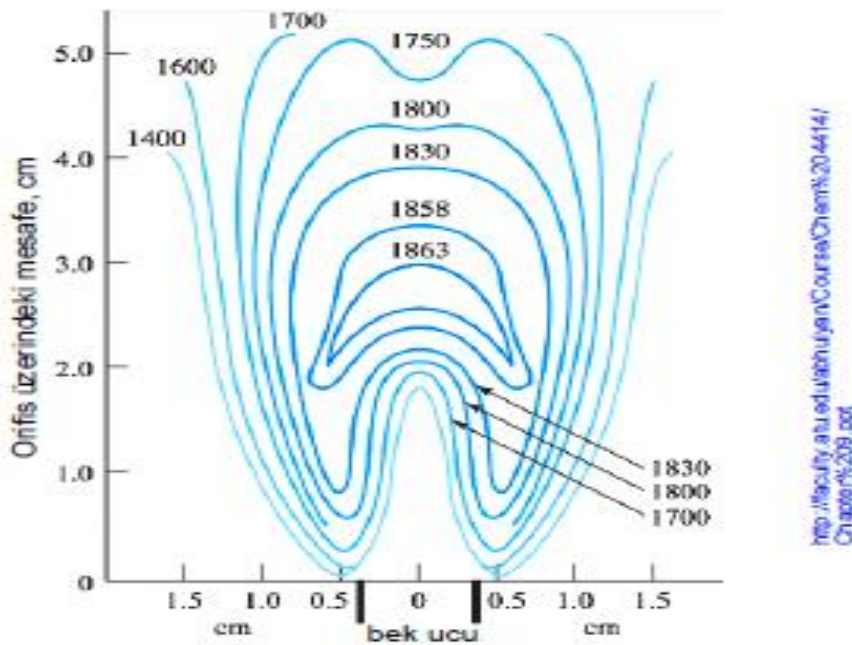
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, bir hava / asetilen veya azot oksit / asetilen alevini çözeltinin buharlaşması ve bileşenlerin atomlarına ayrılması için kullanılır. Boş bir katot lambası analiz edilecek elemente göre seçilir. Işığı, atom bulutundan geçerken, ilgilenilen atomlar, lambadan gelen ışığı absorplar. Bu, bir detektör tarafından ölçülür ve orijinal örnekteki bu elementin konsantrasyonunun hesaplanması için kullanılır. Alev kullanımı en fazla (N_2O /asetilen alevi ile) yaklaşık 2600 °C'lik bir sıcaklığa ulaşır. Birçok unsur için bu bir sorun değildir. Alkali metaller, geçiş metalleri, ağır metaller gibi birçok bileşiği ppm seviyesinde tipik bir FAAS ile tespit etmek mümkündür. Ancak, V, Zr, Mo ve B gibi refrakter elementler için alev kaynağı ile iyi performans elde edilemez. Maksimum

sıcaklıkta bile, bu elementlerin bileşiklerinin kırılması yetersizdir. Sonuç olarak, bunlar için, FAAS duyarlılığı, diğer element analizi teknikleri kadar iyi değildir.

Alev spektroskopisi yöntemlerinde uyumsuz sonuçlar elde edilmesinin en önemli nedeni alevinin özelliklerindeki değişikliklerdir. Bu nedenle alevlerin en önemli özelliklerinin ve bunları etkileyen değişkenlerin bilinmesi zorunludur[11].

Şekil3.2’de atomik spektroskopi için tipik bir alev sıcaklık profili görülmektedir. En yüksek sıcaklık içteki koninin biraz üstünde bulunur. Kalibrasyonda ve analitik ölçmelerde alevin bu kısmının giriş slitine odaklanması, özellikle emisyon yöntemlerinde çok önemlidir [12].



Şekil 3.2. Atomik spektroskopi için tipik alev sıcaklık profili [12]

Elektro (alevsiz) atomizerler

Analitin sadece çok az miktarda olması yeterlidir (10^{-8} için 10^{-11} g). Katılar genellikle herhangi bir ön işlem olmadan, doğrudan analiz edilebilir. Sıvı örneklerine, 0,5-10 μ l

kadar, çok küçük miktarlarda ihtiyaç vardır. Arka plan gürültüsü çok düşüktür. Serbest analitin üretimi, alevli olana göre daha etkili olduğu için hassasiyeti daha yüksektir [14].

Elektrotermal atomizasyon: Grafit fırını

Elektrikle ısıtılan fırın, alevli tiplere göre daha yüksek bir hassasiyet sağlar. Daha küçük hacimde örnek, analiz için yeterlidir.

Atomizerin ana kısmı, 5 cm uzunluğunda ve 1 cm çaplı, küçük bir grafit tüptür. Bir grafit fırını için, tavsiye edilen maksimum sıcaklık, 7 saniyeden uzun olmamak üzere, 2550 °C'dir [12].

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS):

Bu teknik esasen alevli AA ile aynıdır. Sadece alev yerine küçük bir elektrikle ısıtılan grafit tüp ya da küvet vardır. Sıcaklık 3000 °C'ye kadar yükseltilerek, atom bulutu oluşturulur. Daha yüksek atom yoğunluğu ve tüp içinde daha uzun kalış süresi, fırınlı AAS'nin tayin sınırını alevli AAS'ye göre 1000 katına kadar geliştirir, ppb altı bir aralığa kadar düşürür. Bununla birlikte, sıcaklık sınırlanmasından ve grafit küvetlerin kullanımından dolayı, refraktör element performansı hala biraz sınırlıdır [12].

Atomik absorpsiyonda çizgi genişlemeleri

Atomik spektroskopide elde edilen absorpsiyon piklerinin çizgi (hat) olması beklenir. Ancak bu hiç bir zaman beklendiği gibi olmaz. Piklerin özellikle de zemin çizgisine yaklaştıkları yerlerde genişlemeler görülür. Çizgi değil, neredeyse bir moleküler absorpsiyon piki şeklini alır.

Spektral çizgilerin genişlemesine neden olan olaylar başlıca şöyledir:

1) Belirsizlik etkisi,

- 2) Doppler etkisi,
- 3) Üzerinde çalışılan numunenin kendisinin atomları arasında ve numune atomlarıyla ortamda bulunan diğer atom veya iyonlar arasında meydana gelen çarpışmalardan ileri gelen basınç artması etkisi,
- 4) Elektrik manyetik alan etkisi (Zeeman effekt) [12].

Doppler genişlemesi

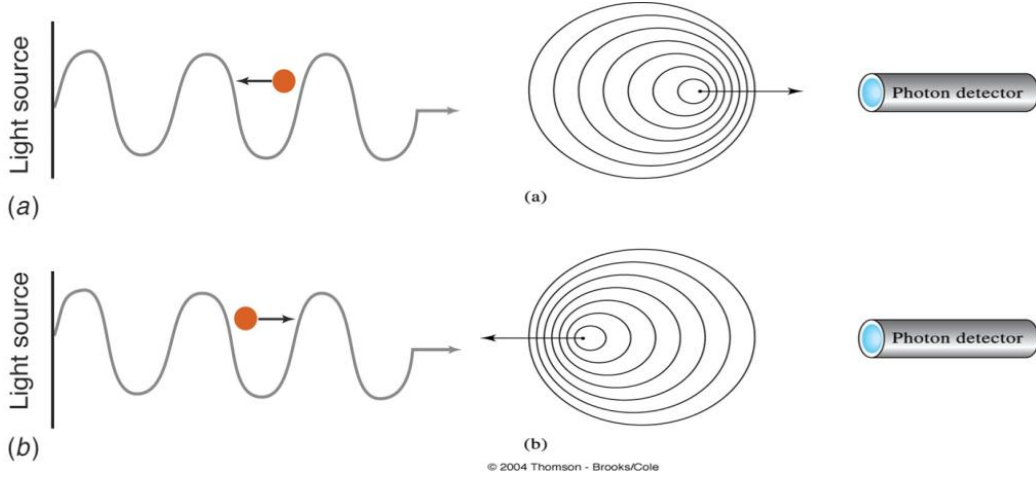
Doppler spektral çizgi genişlemesi, hızlı hareket eden atomların absorpladığı (veya yaydığı) ışının dalga boyunun detektöre doğru giderken azalması, ters yöne doğru giderken artması olayına dayanır. Buna Doppler kayması da denir.

Alev ortamında bulunan atomlar her yöne doğru (rastgele) hareket ederler. Ancak bunların hızları bir birinden çok farklıdır. Hız dağılımları Maxwell-Boltzmann kanununa uyar. Atomların ortalama hızı, içinde bulundukları ortamın Kelvin olarak sıcaklığının kareköküyle orantılı olarak artar. En kuvvetli Doppler kayması gösteren atomlar hızla detektöre doğru giden veya hızla detektörden uzaklaşan atomlardır. Detektör yönüne dik olan yönde giden atomların Doppler kayması sıfırdır. Hızı düşük ve yönü detektör yönüne 90° den farklı olan atomlardan daha az Doppler kayması meydana gelir.

a) Atom foton dedektörüne doğru hareket ediyorsa ve radyasyon yayıyorsa, dedektör, dalgaları olduğundan daha sık görür, bu nedenle dalga boyunu daha kısa, frekansı da daha yüksek olur.

b) Atom, foton dedektöründen uzaklaşıyorsa ve radyasyon yayıyorsa, dedektör, daha uzun aralıklarla dalgayı görür ve daha düşük frekans algılar. Enerjetik bir ortamdaki sonuç, frekansın istatistiksel dağılımıdır ve spektral çizgilerin genişlemesidir [12].

Şekil 3.3'te Doppler etkisi şematik olarak açıklanmıştır [12]



Şekil 3.3. Doppler etkisi [12]

Arka plan düzeltme

Arka plan sinyali, analitin yanı sıra, örnek içindeki herşeyin (matriks) absorpsiyonundan, emisyonundan ya da saçılımdan meydana gelebilir. Alev, fırın ya da plazmanın absorpsiyonu, emisyonu ve saçılımı da arka plan sinyaline sebep olabilir.

Arka plan düzeltme yöntemleri:

Işın kesme: Alev arka plan emisyonu nedeniyle sinyalin azaltılması için bir ışın kesici kullanılır. Kare dalga sinyali ile sonuçlanır.

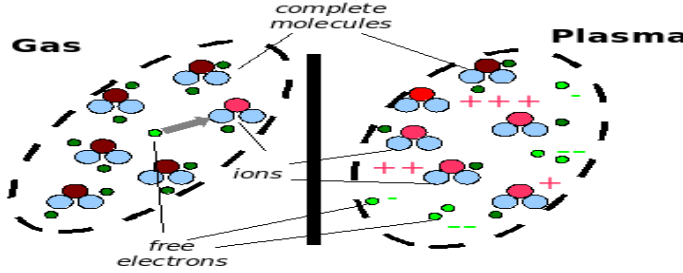
D2 lamba: Katot tüpü ile belirlenen absorbans ile D2 lambası ile belirlenen absorbansın arasındaki fark analit nedeniyle meydana gelmiştir.

Zeeman: Atomik buhar güçlü bir manyetik alana maruz bırakıldığında (0.1 – 1 tesla), atomların elektronik enerji düzeylerinin bölünmesi meydana gelir, bu da her elektronik geçiş için birkaç absorpsiyon çizgisi oluşumuna yol açar.

Smith-Hieftje: Yüksek akımlarda işletildiğinde, katot lambasından yayılan radyasyonun kendi ışınını absorplama davranışına dayanır[12].

3.2.2. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi

Kasyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir [15].



Şekil 3.4. Plazmanın oluşumu [16]

Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlaşan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlaşan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluşuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonlarının enerji absorplamasıyla ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 °K'de sabit olarak tutulur.

Üç tip yüksek sıcaklık plazması vardır. Bunlar:

- 1) Endüktif eşleşmiş plazma (ICP): Argon akımına güçlü bir radyofrekans uygulanır. Bu kaynak, hassasiyet ve girişimsizlik açısından en üstün tekniktir.
- 2) Doğru akım plazması (DCP): Bir argon gazı akımı içine daldırılmış elektrotlar arasında çok yüksek amperlik bir akım geçirilebilen bir DC elektrik kaynağıdır. Basit ve daha ucuz olan kaynaktır.
- 3) Mikrodalga plazma (MIP): Argon akımına güçlü bir mikrodalga frekansı uygulanır. Üretimi yapılmadığından, kullanılmamaktadır [12].

Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon, şekilde oklarla belirtildiği gibi borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç duvarlarını soğutur.

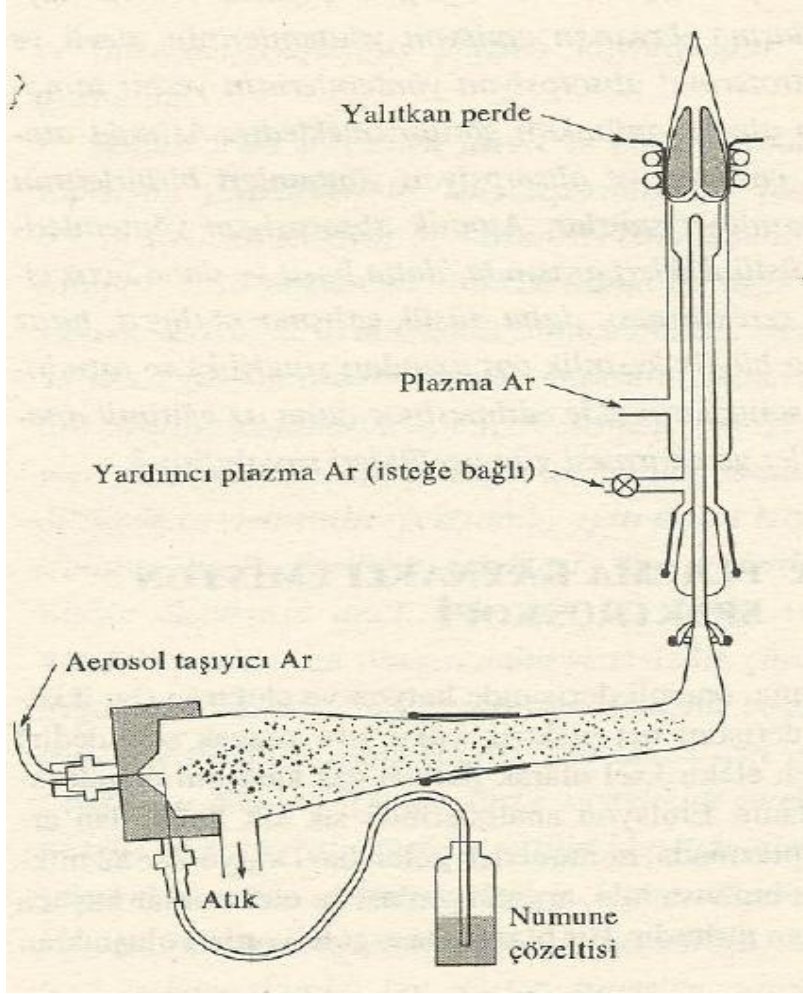
Bazı üreticiler tarafından önerilen hamlaç tasarımındaki yeniliklerde, hamlacın spektrometre sistemiyle yatay olarak düzenlenerek 90° döndürüldüğü görülür. Plazma merkezinden yayılan ışın analiz için kullanılır. Bu düzenlemenin, gözlenebilme sınırını 4-10 kat kadar iyileştirdiği rapor edilmektedir.

Tipik bir hamlaç içinde argon akış hızının, maliyeti önemli ölçüde artıracak kadar yüksek (yıllık birkaç bin dolar) olduğuna dikkat edilmelidir [12].

Numune verme

En içteki kuvars borudan 0,3 – 1,5 L/dakika'lık argon akışıyla, Şekil 3.5'de gösterilen hamlaç içine numuneler taşınır. Numuneler argon akışı içine, uygun yöntemlerden herhangi birisiyle verilir. Bir ICP yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır [18].

Numune enjeksiyonu için en yaygın kullanılan düzenekler, pnömatik sisleştiricilerdir. Şekil 3.6 tipik bir düzenlemeyi göstermektedir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirci içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosoller, ultrasonik bir sisleştirci vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır [12].



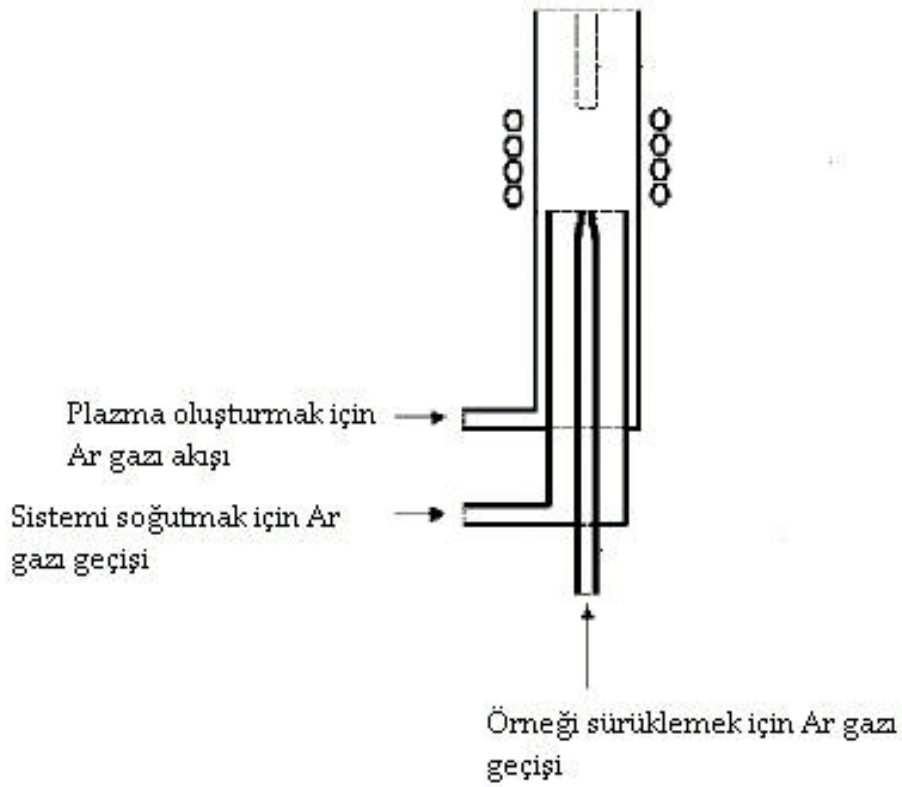
Şekil 3.6. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirci [17]

Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için diğer bir yöntem, elektrotermal buharlaştırmadır. Burada numune elektrotermal atomlaşma için uygun bir fırında buharlaştırılır. Bununla beraber, plazma uygulamalarında, fırın numunenin atomlaşmasından çok, yalnızca numune girişi için kullanılır. Şekil 3.6'da, açık grafit çubuk üzerinde numunenin buharlaştırıldığı ve bir cihaz üreticisi tarafından önerilen bir elektrotermal buharlaştırıcı gösterilmiştir. Sonra buhar plazma hamlacına bir argon akışıyla taşınır. Gözlenen sinyal, elektrotermal atomik absorpsiyonda elde edilen piklere benzer geçişli bir piktir. Bir plazma hamlaç ile, eşleşmiş elektrotermal buharlaştırmada çok az miktarda numunelerle çalışılabilir ve geniş, doğrusal bir çalışma aralığında düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilir, girişimler önlenir ve ICP ile çoklu element tayini mümkün olabilir. Katılar için lazer aşındırma buharlaştırma cihazları da bulunmaktadır. Bu tip numune verme sistemlerinde, elektrik arkı veya kıvılcımı veya bir lazer demetiyle

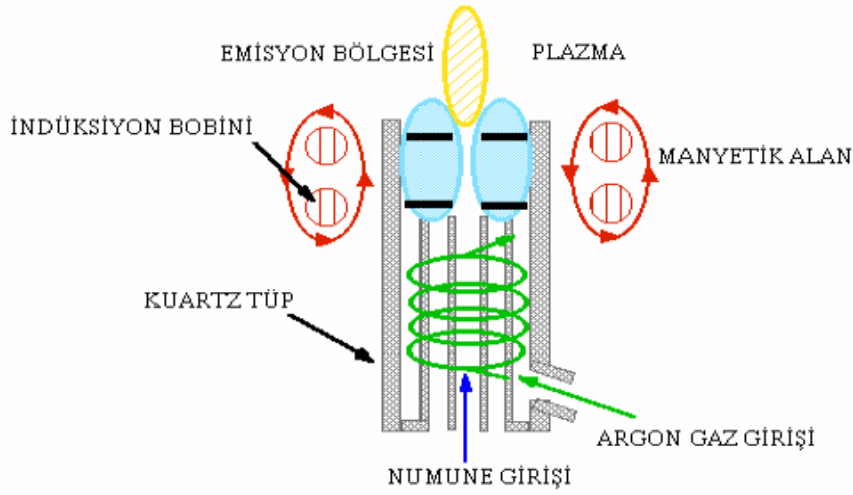
numunenin etkileşmesi ile oluşan tanecikli madde ve buhar karışımı, daha sonra atomlaşma ve uyarmanın olduğu hamlaç içine bir argon akışı ile taşınır [12].

Kullanılan argon gazının üç temel görevi vardır. Bunlar:

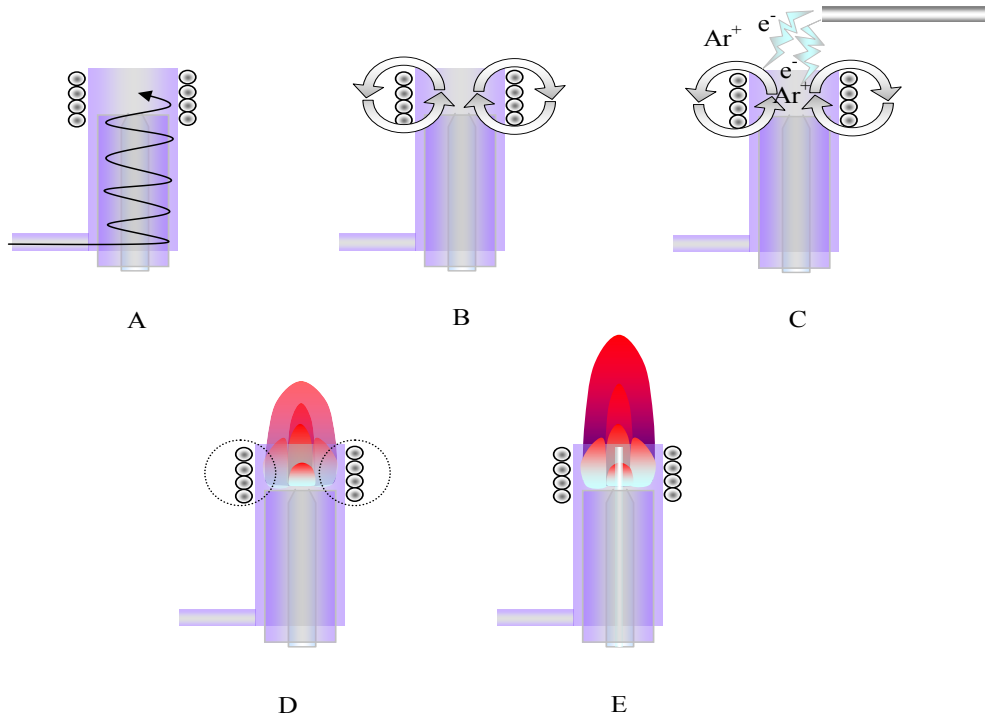
- Plazmayı oluşturmak,
- Numuneyi sürüklemek,
- Dışarıdan geçirilerek tüplerin soğumasını sağlamaktır.



Şekil 3.7. Argon gazının görevleri [19]



Şekil 3.8. ICP kaynağının temel kısımları [20]



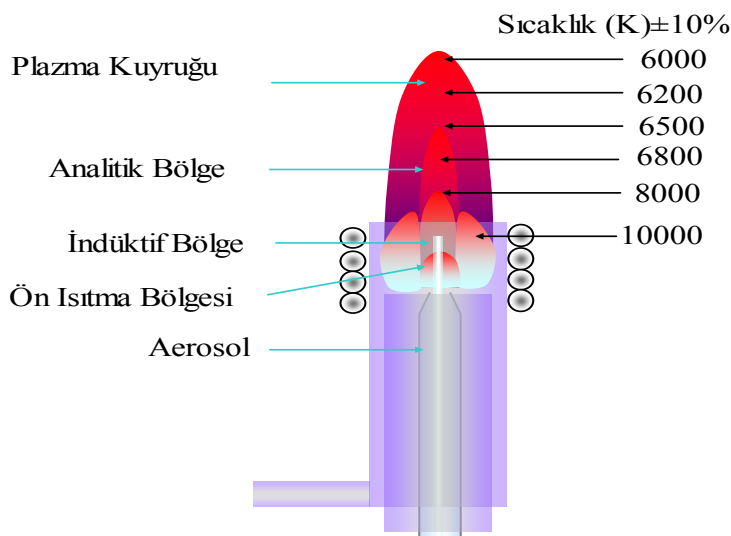
Şekil 3.9. ICP kaynağında plazma oluşum aşamaları [20]

- A) Argon gazı verilmesi
- B) Radyofrekans uygulanması
- C) Kıvılcımla ilk serbest elektronların oluşması,
- D) Radyofrekans etkisi ile elektronların artması ve plazma oluşması,
- E) Örneğin plazmaya gönderilmesi.

Tipik bir plazma, bir aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Borunun birkaç milimetre yukarısına kadar uzanan bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran bir sürekli spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla yeniden birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır. Sürekli ışımanın solduğu merkezin üzerindeki 10-30 mm'lik bölgede, plazma optik olarak geçirgendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobinin üzerinde 15-20 mm'lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışıması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygundur. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin birçoğu Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlarından ileri gelir [20].

Analitin atomlaşması ve iyonlaşması

Şekil 3.10, plazmanın çeşitli kısımlarındaki sıcaklıkları gösterir. Numune atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır. Burada atomlar 4000-8000 °K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde (asetilen/nitröz oksit) görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. Sürpriz olarak, iyonlaşma girişimi etkileri çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre çok büyüktür [12].



Şekil 3.10. Tipik endüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar [20]

Plazma kaynaklarının birkaç üstünlüğü daha vardır. Bunlardan birincisi atomlaşmanın, oksit oluşumunu önleyerek, analitin ömrünü artıran kimyasal olarak inert bir ortamda oluşturulmasıdır. Ayrıca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine, plazmanın sıcaklığının nispeten her bölgesinde aynı olmasıdır; bunun sonucunda self-absorpsiyon ve self-dönüşüm etkileriyle karşılaşmaz. Böylece genellikle birkaç mertebelik derişim aralıklarında doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilir [12].

ICP kaynağının avantajları

1. Analitler, dar bir bölgeye sınırlandırılmıştır.
2. Plazma birçok elementin eş zamanlı uyarılmasını sağlar.
3. Analist, temel durum geçişlerini içeren analitik hatlarla sınırlandırılmış değildir, birinci hatta ikinci iyonizasyon durumu hatlarını seçebilir. Ba, Be, Mg, Sr, Ti ve V elementleri için, iyon hatları en iyi tespit limitlerini sağlar.
4. Plazmanın yüksek sıcaklıkta olması, kimyasal bileşiklerin (sıcaklığa dirençli bileşikler dahil) tamamen yıkımını sağlar ve diğer girişim yapan bileşiklerin oluşumunu engeller, böylece matriks etkisini hemen hemen ortadan kaldırır.
5. ICP meşalesi kimyasal olarak inert bir atmosfer ve optik olarak ince bir emisyon kaynağı sağlar
6. Uyarma ve emisyon bölgeleri uzamsal olarak ayrılır: Bu düşük bir arka planla sonuçlanır. Analiz için kullanılan optik pencere sadece birincil plazmanın tepe noktasının yukarısında ve alev benzeri ışıma bölgesinin tabanının altında yer alır.
7. Düşük arka plan, analit emisyonunun yüksek S/N oranı ile birlikte, genellikle milyarda bir (ppb) seviyesinde düşük tayin limitleri ile sonuçlanır [12].

Örnek özellikleri ve örneğin hazırlanması

- Gerekli minimum sıvı numune hacmi, tespit edilecek elemanların sayısına ve gerekli olan konsantrasyon seviyelerine bağlı olarak bir kaç µl ile birkaç ml arasında değişir.

- Gerektiğinde örnek seyreltilebilir. İdeal olarak 10 ml gereklidir. Analiz edilmeden önce katı numuneler çözünmüş olmalıdır.
- Lazer ablasyon kullanılırsa, katı örnekler doğrudan analiz edilebilir.
- Katılar için parçalanma imkânları mevcuttur.
- Çözelti içindeki minimum katı örnek 0.1-20 mg arasında değişmektedir.
- Örnek matriksine, örnek homojenitesine, parçalama metoduna ve ilgilenilen elementlerin konsantrasyon seviyesine bağlı olarak bu düzey değişebilir.
- Analiz edilecek nihai çözelti içinde, toplam çözünmüş katı (TDS) içeriği, % 1 'den daha az olmalıdır.
- Ancak, yüksek çözünürlüklü ICP-MS'in yüksek hassasiyeti yüksek seyreltmelere izin verir ve böylece yüksek TDS'li örneklerin analizi mümkün olur [21].

Sisleştiriciden gelen damlalar, boyut olarak çok değişken olabilmektedir. 1 μm 'den küçük ya da 10 μm 'den büyük olabilirler. ICP'ya gönderilecek olan damlaların boyutlarının 5 μm 'nin altına indirilmesi gereklidir. Büyük damlaların uzaklaştırılması gereklidir. Bu işlem, bir spreyleme odasında yapılır. Sisleştiriciden gelen sıvı, spreyleme odasına girer. Daha büyük damlacıklar odanın altına düşer ve drenaj ile atılır. Buhar içindeki ince damlacıklar plazmaya taşınır. Yaygın olarak kullanılan spreyleme odası çeşitleri:

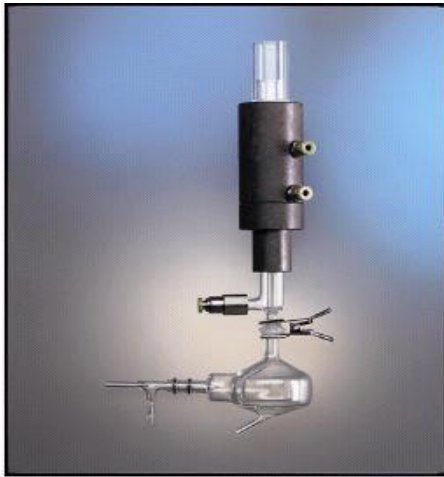
Scott

Siklonik

İnert

Soğutmalı

Düşük Hacimli



Şekil 3.11. Spreyleme odası [21]

ICP spektrometre türleri

ICP Spektrometrelerin iki türü bulunmaktadır:

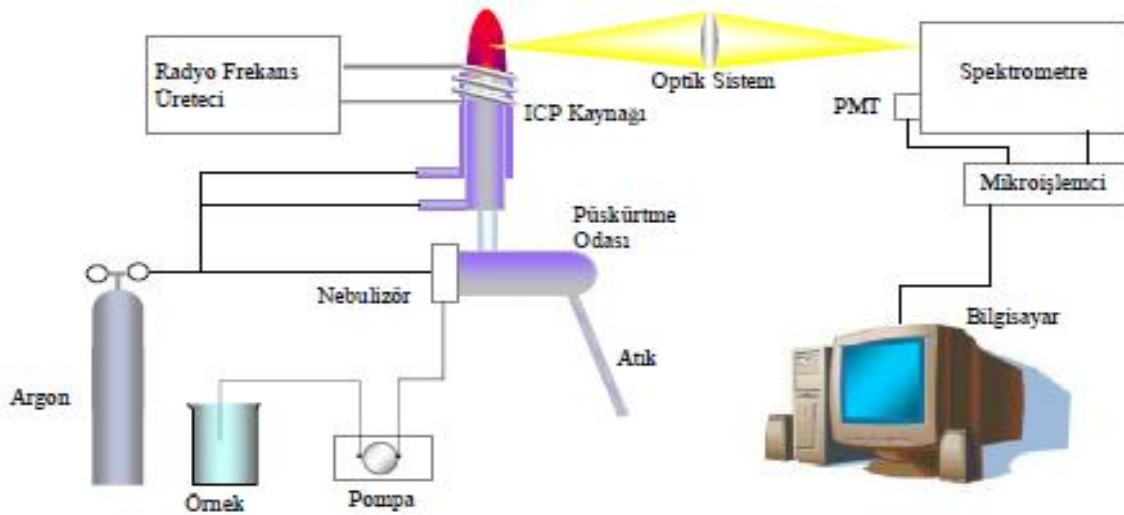
- 1) ICP-OES; (Endüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi) İyonizasyon sonrası açığa çıkan ışımının (emisyon) dalga boyuna göre analiz yapar.
- 2) ICP-MS; (Endüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi) İyonizasyon sonrası açığa çıkan iyonları kütlelerine göre ayıran bir sistemdir [12].

ICP-OES'in çalışma prensibi

Bir ICP-OES cihazı;

- ✓ bir örnek giriş sistemi,
- ✓ sinyal üreten bir ICP plazma,
- ✓ sinyali okumak için bir ya da daha çok optik spektrometre ve
- ✓ analizi kontrol etmek için bir bilgisayardan oluşur.

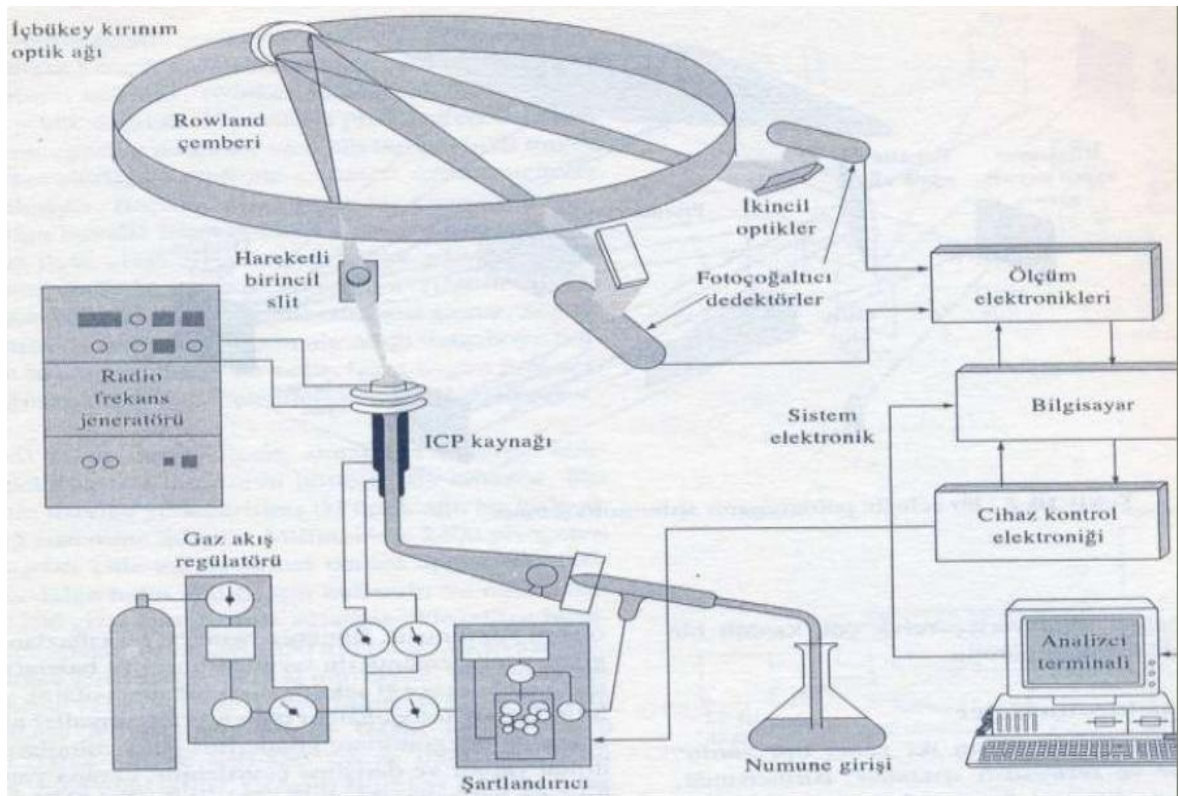
Çoğu örnek giriş sistemi, bir sisleştirici içine analit sıvısının sürekli akışını sağlayan bir peristaltik pompa ve kapiler tüpten oluşmaktadır [22].



Şekil 3.12. ICP-OES cihazı ve bileşenleri [20]

ICP-OES kısa sürede, çoklu element analizi yapabilen bir cihazdır. Kurşun, bakır, nikel, çinko gibi iz elementlerin ve kalsiyum, magnezyum ve sodyum gibi majör katyonların

analizinde kullanılmaktadır. ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elemental analiz tekniğidir. Örnek 6000-10000°K sıcaklığındaki argon plazmaya gönderilir. Plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Bu oluşan atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışınım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. OES, bu karakteristik dalga boyunda yayılan ışığın yoğunluğunu ölçer. İlgilenilen elementlerin konsantrasyonunu belirlemek için, ışığın yoğunluğu ile orantı kurulur. Emisyon sinyalleri polikromatör ve dedektör sistemiyle ölçülmektedir. Gözlenebilme sınırları $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir [22].



Şekil 3.13. ICP-OES cihazının yapısı [23]

ICP-OES üstünlükleri

- ✓ ICP-OES orta derecede hassas bir tekniktir.
- ✓ Eş zamanlı analiz yapabilir.
- ✓ Geniş bir aralıktaki elementlerin çoklu analizlerini gerçekleştirir.
- ✓ Optimum şartlar altında, günde 100 örnek analiz edebilir.

ICP-OES sakıncaları

- ✓ Farklı elementler arasında spektral girişimler olabilir. (Elementin ışık emisyonunun dalga boyu, bazen başka bir elementinkine problem çıkaracak derecede yakın olabilir.)
- ✓ Örnekteki bazı elementlerin yüksek konsantrasyonda olması, matriks etkisine sebep olur. (Bunlar çoğunlukla kolay iyonlaşabilen Na, K, Mg ya da Ca elementleridir. Matriks etkisi, aleve gönderilen örneğin ya da plazmanın termal karakteristiklerini değiştirebilir ve örnek konsantrasyonunun yüksek ya da düşük tespit edilmesine sebep olur.)
- ✓ Farklı elementler için farklı optimum şartlar meydana gelir. Bundan dolayı, çoklu element analizi için hassasiyet tehlikeye girebilir [11].

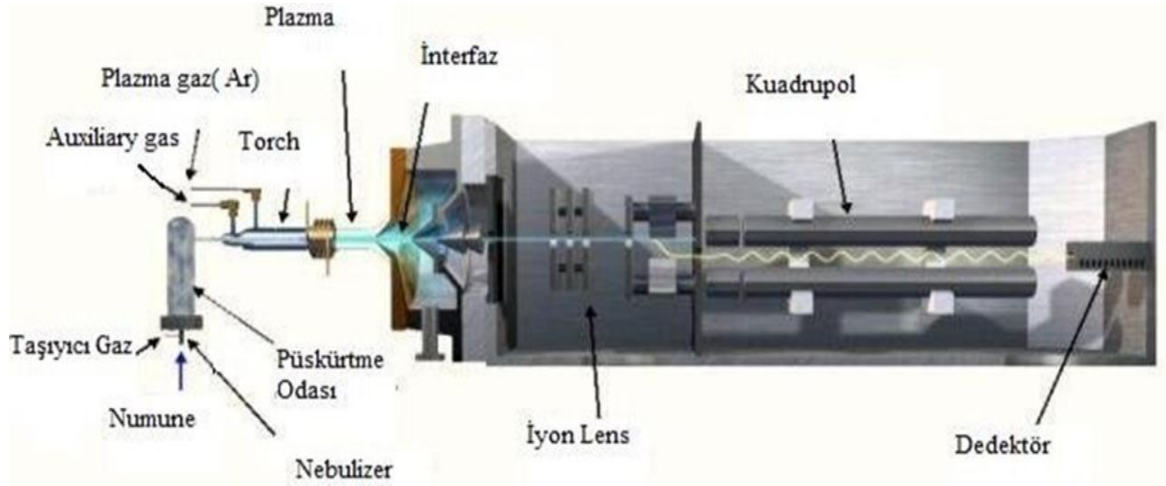
ICP-MS

1980'lerin başından beri ICP-MS, birçok element için düşük gözlenebilme sınırları, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliğiyle en önemli tekniklerden biri olarak gelişmektedir. Bu uygulamalarda bir ICP hamlacı atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak iş görür. Çözeltiler için, numune klasik ya da ultrasonik bir sisletirici ile verilir. Katılar için farklı bir numune verme tekniği uygulanır. Bu bir kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı olabilir. Bu cihazlarda pozitif metal iyonları klasik bir ICP hamlacında üretilir. Diferansiyel bir pompa yardımıyla, bir kuadropol kütle spektrometreye iletilir. Bu şekilde elde edilen spektrumlar, varolan bütün elementler için bir dizi izotop pikinden oluşur. Bu spektrumlar numunede bulunan elementlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılır. Miktar tayini, analit için iyon sayımının bir iç standart için iyon sayımına oranı ile derişim arasında çizilen bir kalibrasyon eğrisi aracılığıyla yapılır [12].

ICP-MS'in bileşenleri ve çalışma prensibi

Şekil 3.14'te bir ICP-MS sisteminin bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir. Cihazın en kritik parçası, ICP hamlacını cihaza bağlayan ara birimdir ve bu 10^{-4} torr'dan daha düşük bir basınca gerek gösteren kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışır. Bu bağlantı diferansiyel pompa ile vakuma alınan bir ara yüzey bağlantı birimi ile sağlanır. Bu birim, ortasında 1mm'den küçük bir deliği olan ve suyla soğutulan, nikel bir numune verme konisinden oluşur. Sıcak plazma gazı, bu delikten basıncı bir mekanik pompa yardımıyla 1 torr civarında tutulan bir bölgeye geçer. Bu bölgede gaz hızla genişler ve

soğur. Gazın bir kısmı küçük bir delikten sıyrıcı denen ikinci bir koniye ve buradan da basıncı, kütle spektrometresinin basıncıyla aynı tutulan bir odacığa geçer. Burada pozitif iyonlar, elektronlardan ayrılır ve moleküler türler, negatif bir potansiyel yardımıyla hızlandırılarak, bir manyetik iyon merceği ile kuadrupol kütle analizörünün giriş deliğine odaklandırılırlar [12].



Şekil 3.14. Bir ICP-MS cihazının kısımları [24]

Kısaca şu şekilde özetleyebiliriz:

Bir ICP-MS cihazında esas olarak şu bölümler bulunmaktadır [25]:

- ⊙ Örnek gönderici sistem,
- ⊙ ICP
- ⊙ Aktarıcı koniler (interface cones),
- ⊙ İyon lens sistemi,
- ⊙ Kütle seçici (mass filter),
- ⊙ Dedektör (electron multipliertube) ve
- ⊙ Vakum sistemi.

Böyle tipik bir kütle spektrometrenin performans özellikleri şöyledir: Kütle aralığı 3-300, m/z değerleri 1 birim fark ile iyonları ayırma yeteneği, dinamik aralığı ise 6 ondalık mertebesinde. Periyodik çizelgedeki elementlerin %90'ı bu cihazla tayin edilebilir. Her element için ölçüm zamanı 10 saniye, birçok element için gözlenebilirlik sınırı 0,1-10 ppb'dir. Kalibrasyon eğrilerinin ortalarında bir derişim için standart sapması %2-4 civarındadır.

Son zamanlarda katı numuneler için, numune hazırlamaya en az gereksinmesi olan lazer sistemi kullanılmaktadır. Bu cihazlarda pulslu lazer demetleri, katı numunenin üzerinde birkaç mikrometre kare bir alanda odaklanarak 10^{-12}W/cm^2 mertebesinde güç yoğunlukları elde edilebilir. Böyle yüksek şiddette ışın birçok malzemeyi, hatta bazı refrakterleri hızla buharlaştırır. Daha sonra bir argon akışı, buharlaşmış numuneyi, atomlaşma ve iyonlaşmanın olduğu bir ICP hamlacına taşır. Oluşan plazma kütle spektrometreye iletilir. Bu tip cihazlar, jeolojik numuneler, alaşımlar, camlar, tarımsal ürünler, kentsel tozlar ve topraklar gibi bozunması ve çözünmesi çok güç olan bir çok numunenin yarı-kantitatif analizlerinde başarıyla kullanılır [12].

Başlıca kullanım alanları:

Silah Sanayi örnekleri (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), gıda örnekleri, çevresel örnekler (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), klinik örnekler (kan, saç, idrar), jeolojik örnekler (toprak, kaya) [25].

ICP-MS cihazı ile analizi yapılabilen elementler: Se, Fe, B, Ca, Mn, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Sb, Na, Co, Mg, Y, Hg, Al, Sn, Au, Ag, As, Ba, Bi, Cs, Ga, Hf, Mo, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr, La, P, Tl, K, Li, Be, Ge, Br, Ru, Rh, Pd, In, Te, I, Re, Os, Ir, Pt, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Th [25].

ICP-MS uygulamalarına bazı örnekler:

Jeoloji/hidrojeoloji :

Kaya, toprak ve cevher minerallerinin jeokimyasal analizleri,

Kaya ve toprakta altın, platin gibi değerli metal analizi

Yer altı suyu, kaynak ve mineralli suların içme suyu kalitesinin belirlenmesi

Mineralli ve termal su analizleri

Toprak ve sularda ağır metal kirliliği tespiti

Endüstriyel hammaddelerde iz element analizleri

Hidrojeolojik çalışmalarda

Çevre :

Su ve atık su analizi

Toprak, çamur analizleri

Yarı-iletkenler:

Yarı-iletken cihazı kalite kontrolü

Silikon devre levhası analizi

Nükleer:

Nükleer atık analizleri

Çalışma alanı etkisi / endüstriyel hijyen

Kanda ve idrarda uranyum

Uranyum zenginleştirme ölçümleri

Nükleer bir patlamada ortama yayılan düşük kütleli fizyon (parçalanma) ürünleri

Klinik / ilaç ve tıbbî:

Vücut sıvılarında iz metaller

Metal zehirlenmeleri

Çalışma alanı etkisi

İlaç ve besin preparatlarında iz metaller

Adli:

Suç mahallî maddeleri tanımlamaları

Silah atışı kalıntıları

Kaynak doğrulaması:

Meyve suları, şaraplar, mücevherat ve değerli metaller

Petrokimya:

Bitmiş üründe ve hammaddelerdeki safsızlıklar

Kimyasal proses izleme

Yağ olgunluk göstergeleri [25].

Çizelge 3.1.Çeşitli elementler için doğru akım arkı, kıvılcım ve ICP-emisyon spektroskopisi yöntemleri ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları($\mu\text{g/L}$) [13]

Element	Doğru Akım Arkı	Kıvılcım	ICP
Ag	0,6	20	4
Al	50	50	0,08
As	100	5000	2
Au	50	100	40
Ba	5	20	0,01
Be	0,6	0,2	0,003
Bi	30	100	50
Ca	10	50	0,0001
Cd	20	1000	0,2
Ce	20	300	0,4
Co	100	50	3
Cr	10	50	0,8
Fe	10	500	0,09
Hg	70	1000	10
Mg	7	50	0,003
Mn	3	10	0,02
Na	5	100	0,02
Ni	20	50	0,1
Pb	5	100	1
Sb	70	2000	200
Si	100	200	10
Sn	50	300	3
Sr	0,03	2	0,03
V	20	20	0,06
Zn	10	500	0,01
Zr	4	10	0,06

Detection limits (ng/mL)																							
Fe		Inductively coupled plasma emission																					
0.7		Flame atomic absorption																					
5		Graphite furnace atomic absorption																					
0.02		Inductivity coupled plasma-mass spectrometry																					
0.008																							
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
0.7	0.07																	1	10				
2	1																	500	—				
0.1	0.02																	15	—				
0.0002	0.0009																	0.0008					
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Si	P	S	Cl	Ar						
3	0.08												2	5	7	3	60						
0.2	0.3												30	100	40 000	—							
0.005	0.004												0.01	0.1	30	—							
0.0002	0.0003												0.0002	<0.0001	<0.0001	0.0001							
K	Ca												10	20	7	10	150	Kr					
20	0.07	0.3	0.4	0.7	2	0.2	0.7	1	3	0.9	0.6	60	200	200	250	—							
3	0.5	40	70	50	3	2	5	4	90	1	0.5	0.5	200	200	0.2	0.5							
0.1	0.01	—	0.5	0.2	0.01	0.01	0.02	0.02	0.1	0.02	0.001	0.006	0.002	0.003	0.05	0.02							
0.0002	0.007	0.0002	0.004	0.0003	0.0003	0.0002	0.008	0.0002	0.001	0.0005	0.003												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
1	0.2	0.6	2	5	3		10	20	4	0.8	0.5	20	9	9	4	40							
7	2	200	1000	2000	20		60	4	10	2	0.4	40	30	40	30	—							
0.05	0.1	—	—	—	0.02		1	—	0.3	0.005	0.003	1	0.2	0.1	0.1	—							
0.0003	0.0003	0.0003	0.0006	0.0008	0.002		0.001	0.0003	0.001	0.0007	0.0008	0.0003	0.0009	0.001	0.02	0.002							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
40 000	0.6	1	4	10	8	3	0.2	7	7	2	7	10	10	7									
4	10	2000	2000	2000	1000	600	100	400	100	10	150	20	10	40									
0.2	0.04	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.1	2	0.1	0.05	0.1									
0.0003	0.0003	0.0003	0.0008	0.0005	0.002	0.0007	0.002	0.0004	0.001	0.0009	0.0009	0.0004	0.0006	0.0005									
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
2	9	10		10	0.9	5	6	2	2	0.7	2	0.3	0.3										
—	6000	1000		1000	20	2000	500	30	40	30	900	4	300										
—	—	—		—	0.5	—	0.1	1	—	2	—	—	—										
0.0003	0.0002	0.001		0.001	0.0004	0.001	0.0002	0.0009	0.0002	0.0007	0.0002	0.001	0.0002										
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										
7		60																					
—		40 000																					
0.0003		0.0005																					
Requires N₂O/C₂H₂ flame and is therefore better analyzed by inductively coupled plasma Best analyzed by emission																							

Şekil 3.15. Alevli (FAA), Grafit fırınlı (GFAA), ICP ve ICP-MSTayin limitleri [10]

Çizelge 3.2. Atomik analiz yöntemlerinin karşılaştırılması [26]

	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
Tayin sınırı (ng/g)	10-1000	0,01-1	0,1-10	0,00001-0,0001
Lineer Aralık	10 ²	10 ²	10 üzeri5	10 üzeri8
Kısa süreli (5-10 dk.)	%0,1-1	%0,5-5	%0,1-2	%0,5-2
Uzun süreli (saatler)	%1-10	%1-10	%1-5	<%5
Spektral	Çok az	Çok az	Fazla	Az
Kimyasal	Fazla	Çok fazla	Çok az	Orta
Kütle	-	-	-	Fazla
Örnek analiz hızı	10-15 s/element	3-4 dk/element	6-60 element/dk	Tüm elementler 2-5 dakikada
Çözünmüş katılar	%0,5-5	>%20	%1-20	%0,1-0,4
Örnek hacmi	Fazla	Çok az	Orta	Orta
Bağlı maliyet	1	2	4-9	10-15

4. ICP ANALİZİ BASAMAKLARI

Bu bölümde ICP analizinin basamakları için, EPA'nın "Standard Operating Procedure for the Analysis of Metals in Waters and Wastewaters by ICP Method" başlıklı standart işletme prosedürü (SOP) özetlenmiştir [27].

ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma) spektrometre

1) Genel proses açıklaması

Bu cihaz, çeşitli asitler kullanılarak sindirilmiş çözelti içindeki çoğu elementin konsantrasyonunu ölçer. Herhangi bir asit ile çalışmaya başlamadan önce WHMIS (Workplace Hazardous Materials Information System) (İşyeri Tehlikeli Maddeler Bilgi Sistemi) eğitimi alınmalıdır.

2) Tehlikeli kimyasallar / tehlikeli kimyasalların sınıfı

Kullanılan çözeltilere genellikle ortalama %30-40 asit karıştırılır.

ICP için bazı sık kullanılan asitler:

(~% 65), Nitrik asit (HNO_3)

(~% 32) Hidroklorik Asit (HCl)

(~% 96) Sülfürik Asit (H_2SO_4)

(~48%) Hidrofluorik asit (HF)

Bunlar ICP 'de en yaygın kullanılan asitlerdir, bunlardan başka kullanılanlar da vardır.

3) Kişisel koruyucu ekipman (KKE)

Başlamadan önce, en azından aşağıdaki koruyucu malzemeler sağlanmalıdır:

1. Güvenlik gözlükleri

2. Güvenlik duşu ve göz yıkama istasyonu (Düzgün çalışıp çalışmadığı kontrol edilmelidir.
3. Davlumbaz (Kontrol edilmelidir.)
4. Eldivenler - tercihen nitril
5. Çorap ile kapalı ayakkabılar
6. Uzun pantolon
7. Kimyasal dökülme kiti.

Devam etmeden önce, kullanılacak tehlikeli maddelerin her biri için Malzeme Güvenlik Bilgi Formları (MSDS – Material Safety Data Sheets) okunmalıdır. Dökülme kitinin bir maruziyet durumunda kullanılabilir olduğundan emin olunmalıdır. Eğer Hidroflorik asit dökülürse asit dökülme kitleri kullanılmamalı, HF dökülme kiti kullanılmalıdır.

4) Mühendislik / havalandırma kontrolleri

ICP ile çalışırken, meşale yanıyorken kapı yanındaki duvarda bulunan yardımcı egzoz fanı açık olmalıdır.

5) Özel taşıma usul ve depolama koşulları

ICP içine çözelti aspire ederken, daima eldiven giyilmeli, örnekler veya standartlar depolanacaksa polipropilen şişe kullanılmalı ve bu şişe etiketlenmelidir.

6) Dökülme ve kaza prosedürleri

Yanlışlıkla asit çözeltisi dökülürse, panik yapılmamalı. Dökülme küçük ise, (30mL ‘den daha az, "Bir 5 inç x 7 inç kağıt havlu, 5 mL su emici ") ve bir sağlık sorunu teşkil etmeyecekse; dökülme çevreleme kiti kullanılmalı; önce dökülen kısmı kapsayan bir daire çizilip sonra emiciyi dökülmeli. Bir plastik / neopren-bertaraf şişeye emici dikkatlice yerleştirilir ve kabın üzerine Kimyasal Atık etiketi yapıştırılır. Temizlik sırasında asit ile teması en aza indirmek için, şişenin içine emiciyi koyarken küçük süpürge ve toz tava kullanılır. Tüm bunlar davlumbazda yapılmalıdır.

Dökülme önemliyse; (30 ml'den daha büyükse) ve bir sağlık tehlikesi arz etmiyorsa dökülme çevreleme kiti kullanılır. Dökülen yerin etrafına emici uygulanır, daha sonra tüm sızıntı üzerine emici dökülür.

Dökülme 30 ml'den fazlaysa veya temizleme 15 dakikadan uzun sürerse, laboratuvar muayene formları doldurularak belgelendirilir.

Eğer asit yere dökülürse, emici dökülen yerin üzerine uygulanıp acil durumla irtibata geçilir, laboratuvardan çıkılır, fakat müdahale edecekler bilgi vermek için çok uzaklaşmaz.

Neopren şişe içine batırılmış emici yerleştirilmeye çalışılmamalıdır, konsantre asitlerden buharlaşan duman ciddi sağlık tehlikesi oluşturabilir. Acil personeline bilgi vermek için ve hangi kimyasalların çevrede bulunduğunu anlatmak için yakında bulunulmalıdır.

7) Atık bertarafı

Eğer asit döküldüyse ve emici kullanılarak asit alındıysa, neopren şişenin (4L) içine yerleştirilmiş olduğundan emin olunmalıdır. Kimyasal Atık Etiketleri konteynıra yapıştırılır. Herhangi atık asitler, davlumbazda yerleştirilmiş Kimyasal Atık Kovalarında tutulur.

8) Eğitim gereklilikleri

Bu SOP ayrıntılı bir çalışma prosedürü içerse de kullanıcının tam kalifiye teknik personel tarafından eğitilmiş olması zorunludur. Laboratuvarında bulunmak ve çalışmak için İşyeri Tehlikeli Maddeler Bilgi Sistemi (WHMIS – Workplace Hazardous Materials Information System) Eğitimi tamamlanmalı; EOHSS yoluyla Özgül İşyeri Eğitimini de almak gereklidir. Amir tarafından güvenlik raporu tutulmalıdır. Her yıl güvenlik raporu yenilenmelidir.

9) Gereken onay

Tüm araştırma personelinin WHMIS Eğitimi ve konsantre asitlerle çalışmak için Özel İşyeri Eğitimi olmalıdır. Daima konsantre asitler ile çalışırken laboratuvarında ikinci bir kişi

bulunmalıdır. Eğer laboratuvarında konsantre asitlerle tek kişi çalışılacaksa, Laboratuvar Müdürü ve yöneticinin onayı alınmalıdır.

10) Dezenfekte

Asit karıştırma süreci esnasında kullanılacak bütün cam eşya ve ölçme silindirleri iyice damıtılmış su ile 3 kez, sonra sabun ve suyla 1 kez yıkanmış olmalıdır. Tehlikeli atık olarak ilk üç yıkama suyu toplanmalıdır.

11) Özel alan

Konteynıra numune hazırlarken, asit eklenirken konteyner davlumbazın içinde olmalıdır. Dolum ve konteynerin yıkanması yalnızca ikincil muhafaza tepsisi ile yapılmalıdır. Belirli bir çalışma alanı ayrıldıktan sonra, herhangi bir kişisel koruyucu ekipmanı çıkarılır; eller, kollar, yüz ve boyun yıkanır. Her kullanımdan (ya da günden) sonra çalışma alanı ve kimyasal kalıntı birikimini önleyen ekipmanlar silinir. Bölgede normal laboratuvar çalışmaları devam etmeden önce belirlenen alan dezenfekte edilir.

12) Hassas süreç tanımı

1. Pompanın düzgün bir şekilde kurulduğundan emin olmak için:
 - a. Peristaltik pompaya tüpler yerleştirilir. Silindirlerin ortasındaki sette örnek IN(beyaz-beyaz sekme), silindirlerin içindeki sette atık OUT (mavi-mavi sekme) bulunur. Dış kanal çoğu uygulama için kullanılmaz. Pompanın sol tarafındaki iç ve dış oklara dikkat edilmelidir.
 - b. Tüm tüpler konektörlerden ayrılır ve uçları su kabının içine yerleştirilir.
 - c. Pompa açılır. (Tüpler sıvıyla dolana kadar Hızlı Pompa "Ctrl F11", daha sonra normal hız için "Shift F11")
 - d. Örnek alımı veya atık alımı için giriş borusu bir anlık kaldırılır, böylece borunun içinde hava kabarcığı görülebilir.
 - e. Basınç vidası saat yönünde yavaşça çevrilerek ayarlanmalıdır ki kabarcık bu noktada dursun daha ileri gitmesin.
 - f. Basınç vidası saat yönünde 2 tam tur döndürülür.
 - g. Diğer tüp için d-f arası adımlar tekrarlanır.

Not: Basınç vidaları hiçbir zaman 2 tam turdan fazla döndürülmemelidir. Fazla sıkmak pompa arızasına neden olabilir.

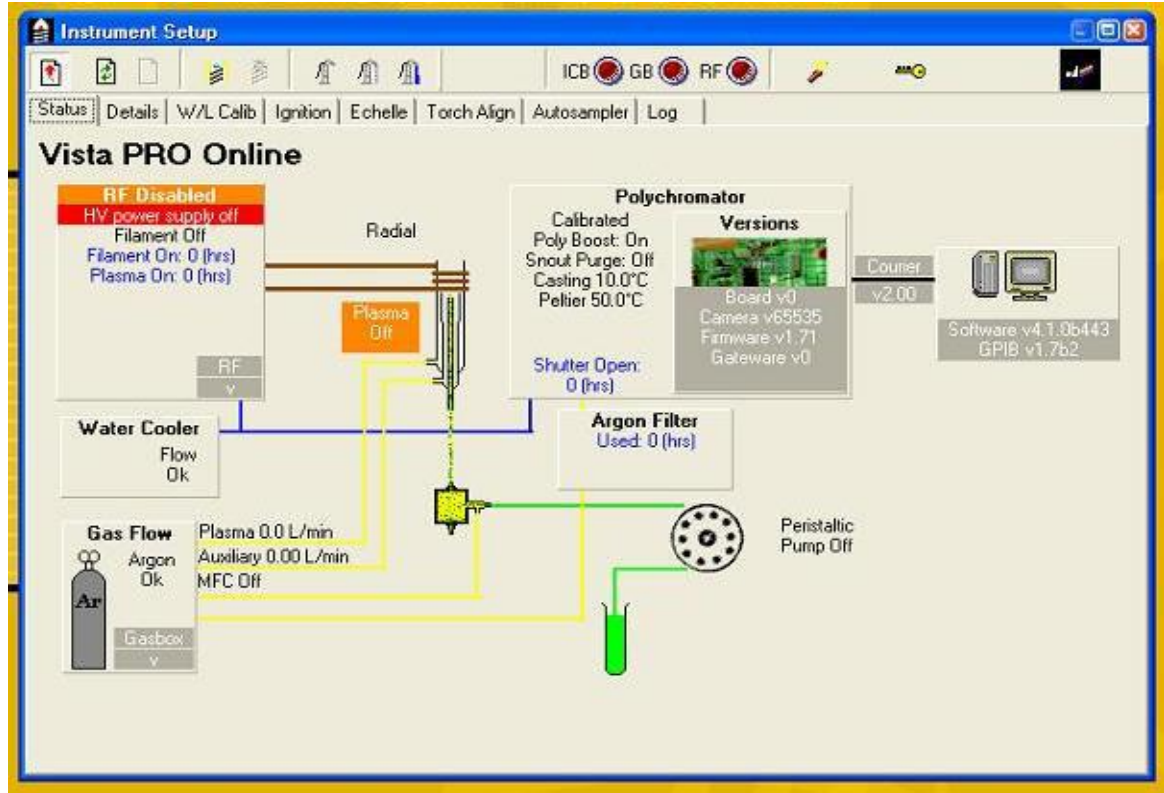
2. Tüpler yeniden bağlanmadan önce, numune ve atık için akışın aynı olduğundan emin olunmalıdır. Bu, giriş tüplerinin her ikisi de aynı anda suyun dışına kaldırılarak yapılmalıdır ve tüp boyunca hava kabarcığının hareketi izlenmelidir, eğer kabarcık bir tüpte daha hızlıysa akışı ayarlamak gerekebilir. Eğer numune atıktan daha hızlıysa, spreyl bölmesi dolacak ve tüm numuneler için hafıza etkisi olacaktır.
3. Tüpler dikkatli bir şekilde yeniden takılmalıdır. Numune girişi ortadaki silindirik setinin altına (IN) takılır, nebulizatör tüpü aynı setin üstüne (OUT) takılır. Sprey bölgesinden içteki setin altına(IN), atık için aynı setin üzerine (OUT) deşarj bağlanır.
4. Düzgün çalışma sırasında hızlı bir kontrolde atık borusunda bir dizi kabarcık olacaktır.
5. Analiz tamamlandığında tüpler pompadan ayrılmalıdır ve gerilim regülatörü serbest bırakılmalıdır.

ICP başlangıç

Plazmanın ateşlenebilmesinden önce ICP Uzman programının 25 dakika çalışması ve soğutucu ve Argon gazının olması gerekir. Bu, optik yolundan tüm nemli havanın temizlenmesi içindir. Soğutucu ICP'nin yanına yerleştirilir. 3 şişe ve regülatör altındaki vana açılır. Basınç regülatörü ayarlanır. Bilgisayar ekranının sol üst köşesindeki ICP Uzman ikonu kullanılarak program başlatılır. Programın açılmasıyla ve Enstrüman araçlarının çalışmasıyla, arındırma işleminin ilerlemesi ekranın altındaki mavi çubukla takip edilebilir. İki önemli parametre döküm ve peltier sıcaklığıdır. Döküm 35°C vepeltier 35°C'nin altında olmalıdır. Peltier sıcaklık, temizleme döngüsünün son birkaç dakikasına kadar yanıt vermez, böylece optik parçalarda buzlanmayı önlemek için tüm nemli hava tasfiye edilmelidir.

Dikkat 1: Tüm analiz tamamlanıncaya kadar program kapatılmamalıdır ve cihaz yeniden başlatılmadan önce 25 dakika temizleme çevrimi için süre gerekmektedir.

Dikkat 2: Eğer ICP çalıştırmadan veriler incelenmek veya bir yöntem üzerinde çalışılmak isteniyorsa, simülasyon modunda programı açılır. Başlatma ikonu ekranın altındadır. Bu model gaz arındırıcı veya soğutucu hakkında hata mesajı vermeyecektir.



Resim 4.1. Enstrüman Araçları [27]

Plazma ateşleme

Plazma araç çubuğunun üzerindeki ikonla ateşlenir. Ateşleme işlemi tamamen otomatiktir. İndüksiyon alanının ısınması için bir dakika kadar elektronik gecikme olur. Doğru ateşlemenin yapıldığından emin olmak için kapıdaki karanlık pencereden plazma gözlenmelidir. Kapı açılırsa plazma gidecektir. Ayrıca kapı tam kapalı değilse plazma alev almayacaktır. Plazma ateşlendikten sonra egzoz fanı açılır.

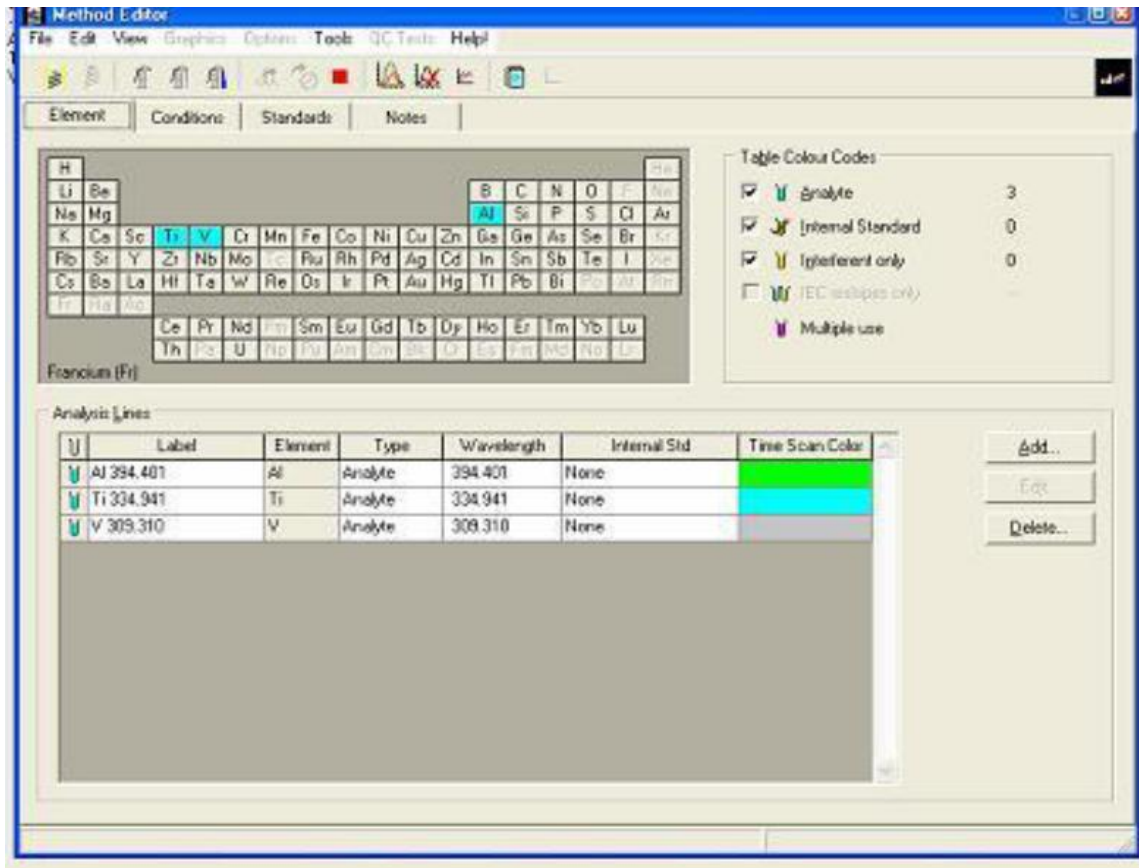
Yöntem ayarlama

Yöntemler ve sonuçlar çalışma sayfasında bulunur. Yeni geliştirilen yöntem veya saklanan bir dizi açma(önceden geliştirilen bir yöntem) veya kalibrasyon için **New** fonksiyonu vardır. Bir dosya adı girilmelidir. Ad, örnek tipi ve tarihi ileride dosyanın bulunması için

girilir. Yöntemden memnun kalındıysa, onu bir dizi olarak kaydetmek ileride zaman kazandıracaktır.

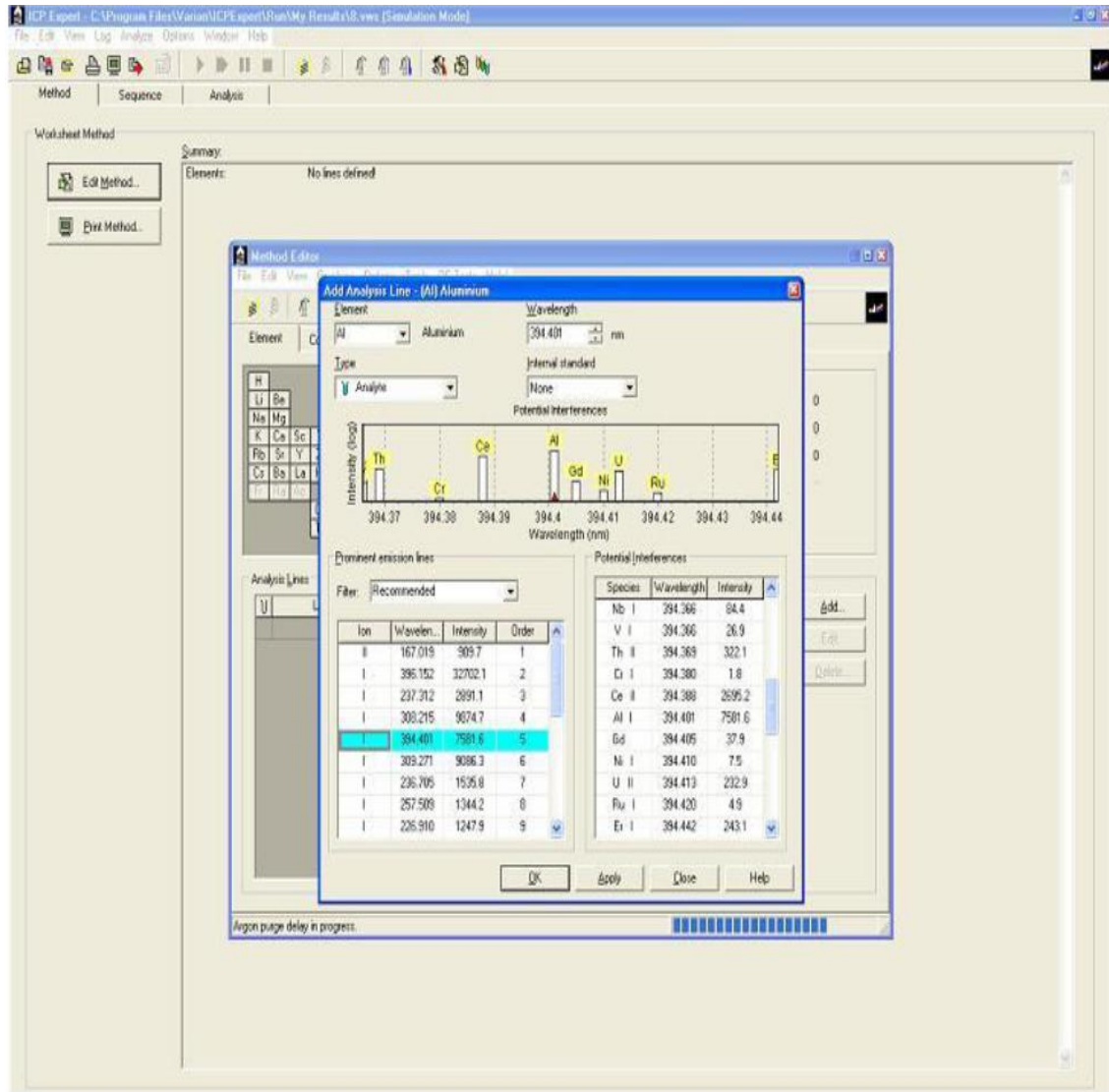
Open fonksiyonu, mevcut çalışma sayfalarının bir dizinini açar. Bu şekilde açılan yöntemlerin düzenlenmesinde sınırlamalar vardır.

Edit Method elementleri eklemeye, ICP koşullarını belirtmeye ve standart bilgilerini girmeye izin veren bir sayfa açar.



Resim 4.2. Yöntem ayarları [27]

En yüksek yoğunluktaki dalgaboyları seçilir, bunlar çalışmadaki diğer elementlerin hatlarından en azından 0,03nm uzaklıkta olmalıdır. Elementler seçildiğinde program hatları (satırları) vurgulayacaktır. Bir hattı seçmek için **Apply** tıklatılır. Bittiğinde **Close** tıklatılır. Eğer **OK** tıklatılırsa, bu ekran kapanacak fakat satır eklenecektir. Her element için 3 hat seçilir.

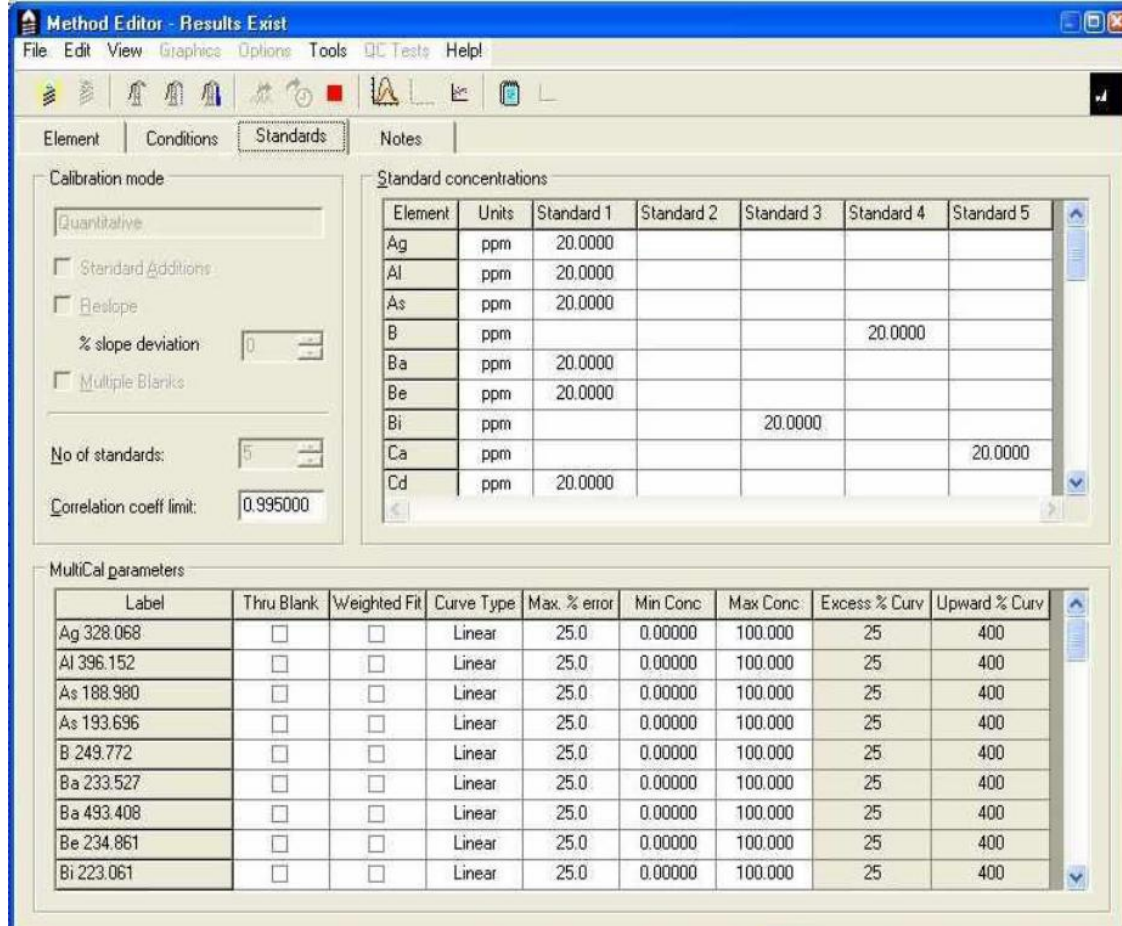


Resim 4.3. Analiz hattı ayarları [27]

Çizelge 4.1. Analiz için koşullar [27]

Güç:	1.2
Plazma Akışı (L/min):	15
Yardımcı Akış (L/min):	1.5
Nebulizer Akışı (L/min):	0.7
Görünen Yükseklik:	8.0
Tekrar Okuma Zamanı (s):	10
Enstrüman Stabilizasyon Zamanı (s):	30
Numune Alım Zamanı (s):	30
Pompa Oranı (rpm):	15
Hızlı Pompa(örnek gecikme/durulama):	ON
Tekrar:	3

Standartlar: Bu ekran standartlar hakkındaki tüm bilgilerin (numarası, konsantrasyonları, birimleri, eğri oluşturma tipi, (lineer veya kuadratik) ve kabul edilebilir hata vb.) ayrıntılı olarak belirtilmesine izin verir. Bu değerler sonuçları optimize etmek için analizden sonra düzenlenebilir.



Resim 4.4. Hesaplama ayarları [27]

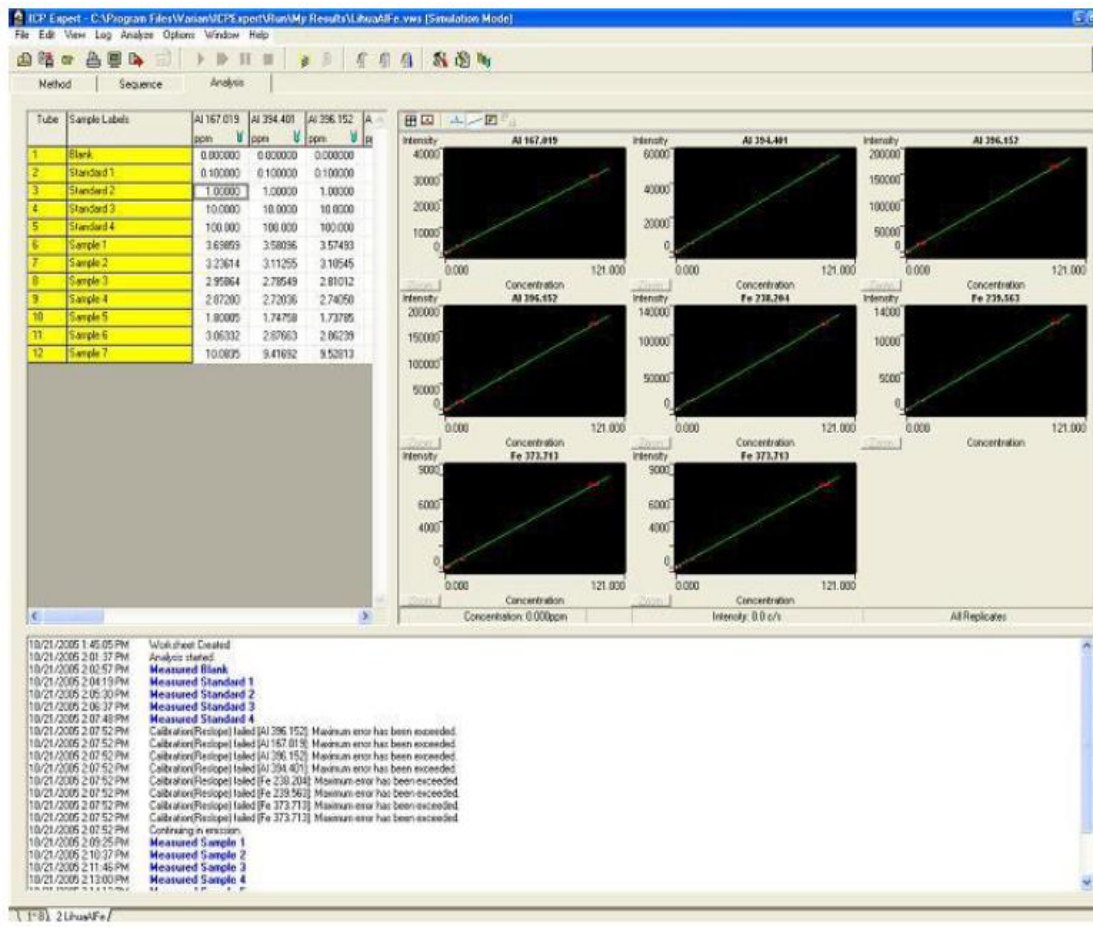
Dizi: Bu ekran, örneğin otomatikten manuele değiştirilmesini sağlar. Otomatik örnekleyici yoksa bu gereklidir.

Dizi Editörü: Numune sayısını ve ne sıklıkta yeniden kalibrasyon yapılması gerektiğini belirtmeyi sağlar. 10'dan fazla örnekli yöntemlerde, her 10 örneğin yeniden kalibrasyonu enstrümanın kaymasına bağlı hataları en aza indirecektir. Örnek adlarının değiştirilebilmesi için, adı alanına yazılır, sonra alandan çıkılır. Eğer bu özellik kullanılırsa, standartların sayısı asgaride tutulur.

Analiz: Bu kısım analiz için ana alandır. Üst araç çubuğu üzerindeki simgeler kendiliğinden gelir. Sütunların tanımlanabildiği **View** sembolünde bir değerli fonksiyon

bulunur ve her elementin birden çok dalga boyu için bir ortalama değer hesaplanır. Tanım Sütunları'na sonra Elementler'e tıklanır ve Kombinasyonlar'a her bir dalga boyu çizilir. Bu ekrandan ayrılmadan önce Sembol'le Tür Sütunları'na son bir işlem yapılır.

Analize başlamak için üst bardaki yeşil oku tıklatılır ve ekrandaki talimatlar takip edilir. Sağdaki pencereler, verileri izlemek için birden fazla yol sağlar. Grafik pencerelerinin üzerindeki semboller, verilerin gözlemlendiği yolu değiştirir.



Resim4.5. Kalibrasyon [27]

Kalibrasyon optimizasyonu

Analiz sonrası sonuçları düzenlemek karışık olabilir. Bazı genel sorunlar çıkabilir.

Kalibrasyon hatası

Genellikle bu, bir veya daha fazla standart yanlış olduğunda meydana gelir. 4 standartın 3 tanesi tamam ise, büyük bir hata ile standart gizlenir ve kalibrasyon genellikle tamam olacaktır. Hücreye sağ tıklatılır, Mask tıklatılır ve Hesapla ve Kapat tıklatılır. Bazen bir elementin dalga boylarının biri kalibrasyonu engelleyen bir girişim olacaktır. Bu durum, zirve incelenmesi ile tespit edilebilir. Eğer zirve çiftse veya genişse, o zaman bu dalga boyu için sonuçları yok saymak muhtemelen en iyisidir.

Tekrar okumalar

“Analiz Koşulları” kurulumunda 3 tekrar girilmelidir ki aslında bu varsayılan değerdir. Tek bir zirve gözlemlenirse, her birinin hemen hemen tepesinde 3 hat çizilmiş olmalıdır. Bu hatlar oldukça uzak ise, birşeyler yanlıştır. Bu, zayıf pompalamadan, tüp ve/veya püskürtme haznesinin içindeki Ca veya Si gibi zayıf çözünen türlerin kurulumundan kaynaklanan bir hafıza etkisi veya kısmen nebulizatör takma standartları veya örneklerdeki çözeltiler ve parçacıklardan kaynaklanabilir. Bu çökeltiler jelatinli ve şeffaf olabilir, böylece görünmezler. Sıvılar bu jeli uzaklaştırmak için filtre edilmeli ve ilgili elementler de uzaklaştırılmalıdır. Bu yüksek Si örnekleri veya standartlarıyla olabilir. Sindirim sırasında H_3BO_3 (borik asit) kullanılmalıdır. Hazırlık bu problemi giderir.

Sonuç elde etme

ICP yazılımından sonuçları almanın birçok yolu vardır. Biri, Windows’da kopyala-yapıştır fonksiyonunu kullanmak, sonuçları bir Excel elektronik tablo içine kopyalamak, etiketleri vurgulamak için özen göstermektir. Başka bir yol programda ihracat fonksiyonunu kullanmaktır. Herşey vurgulanmalı, Export tıklanır, "highlighted" (vurgulanan) kutusunun işaretli olduğundan emin olunmalı, bir dosya adı ve klasör atanmalı ve ardından "exportnow" tıklanmalıdır.

Kapanma

- Plazmayı kapatmak için ateşleme için kullanılan yanındaki simge tıklatılır.
- Program kapatılır.

- Boru, gerilim vidaları ve tırnaklar açılır.
- Soğutucu kapatılır.
- Ar silindiri ve regülatörün altındaki vana kapatılır.
- Egzoz fanı kapatılır.

Nihai sonuç

ICP'den gelen sonuçları, örnekteki "% ağırlık" a dönüştürmek için, aşağıdaki basitleştirilmiş hesaplama kullanılır:

$$\% \text{ Ağırlık} = (\text{ppm} * \text{seyreltme faktörü}) / (10000 * \text{numune ağırlığı})$$

5. MATERİYAL VE METOD

5.1. Kimyasallar ve Cihazlar

ICP analizi için standart metal tuzu çözeltileri (1000 ppm) Sigma-Aldrich(ABD) firmasından elde edilmiştir. Nitrik asit (HNO_3), Hidroklorik asit (HCl), Sülfirik asit (H_2SO_4) ve kullanılan diğer tüm kimyasallar, Merck A.G. (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Yıkama aşamalarında ultra saf su kullanılmıştır ve Millipore Direct Q UV (Fransa) cihazı ile elde edilmiştir.

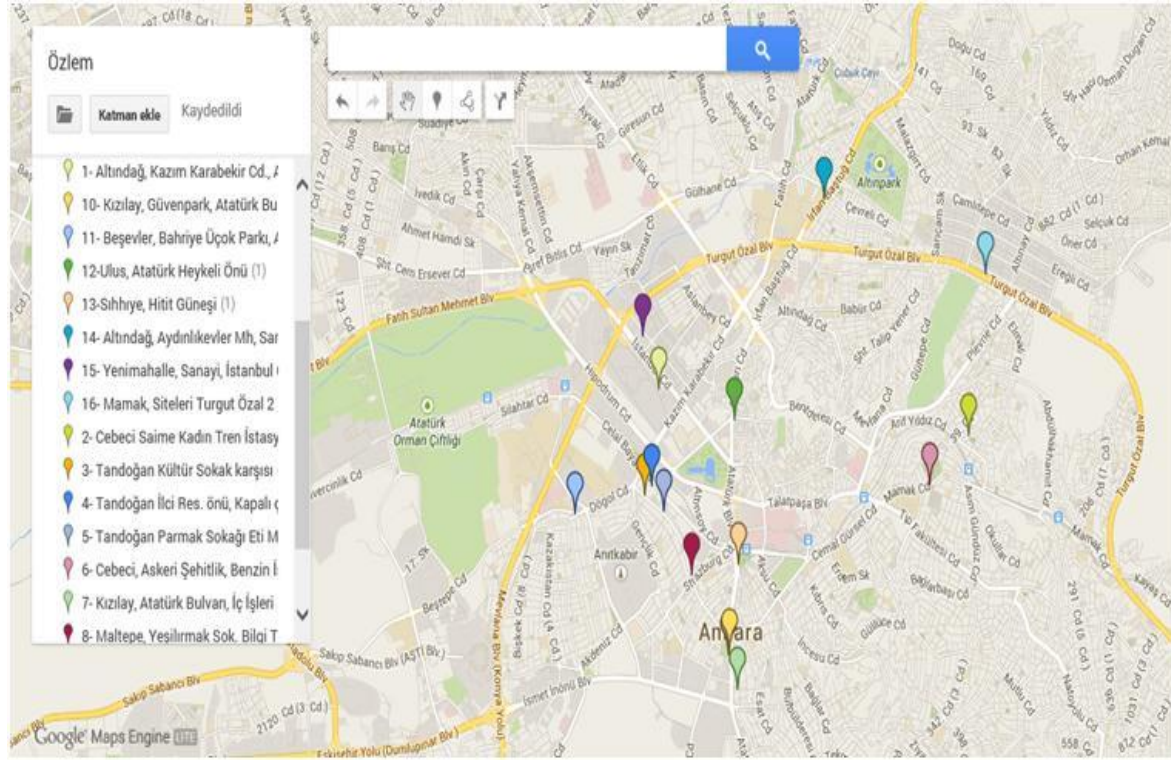
Analizler, bir endüktif eşleşmiş plazma (ICP-OES) cihazı ile (Model Varian 720-ES, Varian, CA, ABD) gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkların belirlenmesi için, Precisa marka, Model 310 M, (İsviçre), 0.001g hassaslıktaki terazi kullanılmıştır. Çim örneklerinin kurutulması için bir kurutma fırını (Şimşek Labortek, Türkiye), ve ekstraksiyon aşamalarında manyetik karıştırıcı (Şimşek Labortek, MK-200 model, Türkiye) ve vakum filtre (Nüve, EV018, Türkiye) kullanılmıştır.

5.2. Örneklerin Toplanması

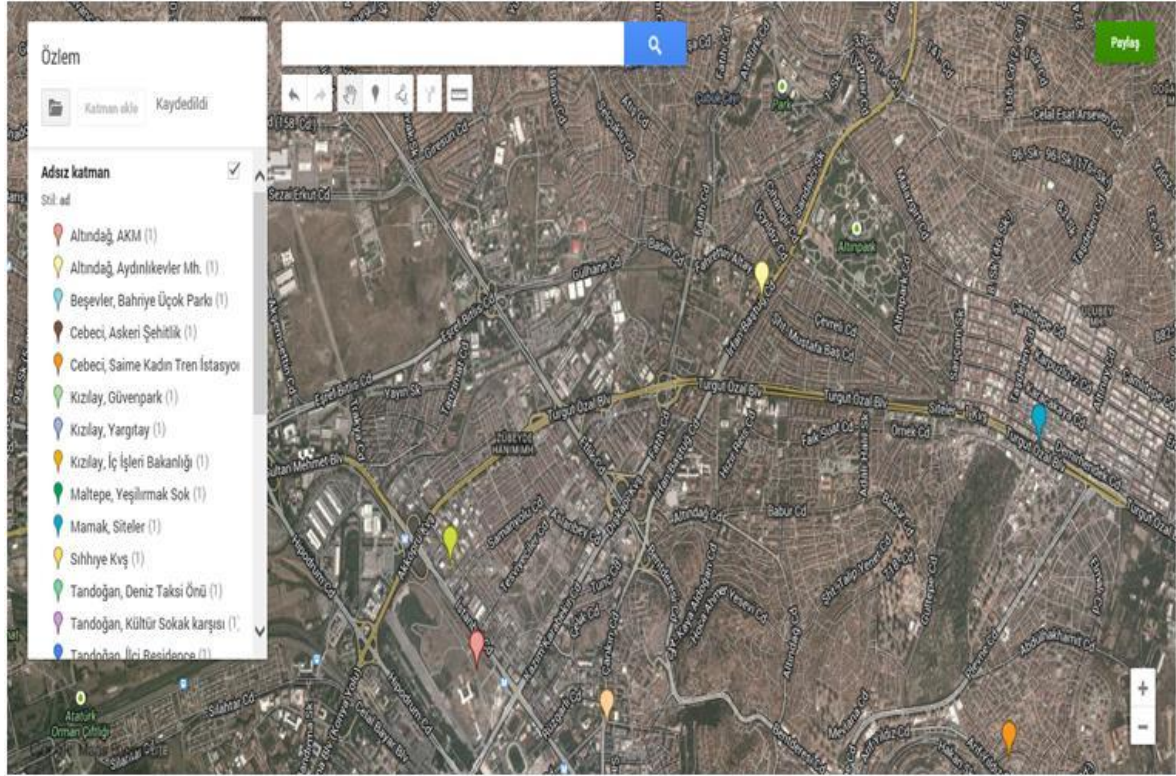
Bu çalışmada, Ankara'nın en yoğun trafik hareketi görülen, Altındağ, Beşevler, Cebeci, Kızılay, Maltepe, Mamak, Sıhhiye, Tandoğan, Ulus ve Yenimahalle meydanlarında, yol kenarlarından ve orta kaldırımlardan örnek alınmıştır. Harita 5.1, 5.2 ve 5.3'de örnek alınan noktalar şehir ve uydu haritaları üzerinde gösterilmiştir. Çizelge 5.1'de örnek alınan merkezlerin açık tanımları ve koordinatları bildirilmiştir. Resim 5.1'de örnek alma noktalarının fotoğrafları sunulmuştur.

Örnek alınan yerler ile yol arasında doğal ya da yapay bir engel bulunmamaktadır ve büyük bir yükseklik farkı olmamasına dikkat edilmiştir. Toplanan bitki, Ankara'da peyzaj çalışmalarında çok yaygın olarak kullanılan, İngiliz çimi olarak da bilinen, *Lolium perene* ve İtalyan çimi olarak bilinen *Lolium multiflorum* türlerinin yapraklarıdır. Toplanan yapraklar, plastik kilitli poşetler içine alınmış, etiketlenmiş ve en kısa sürede laboratuvara ulaştırılarak, analize hazırlanmıştır.

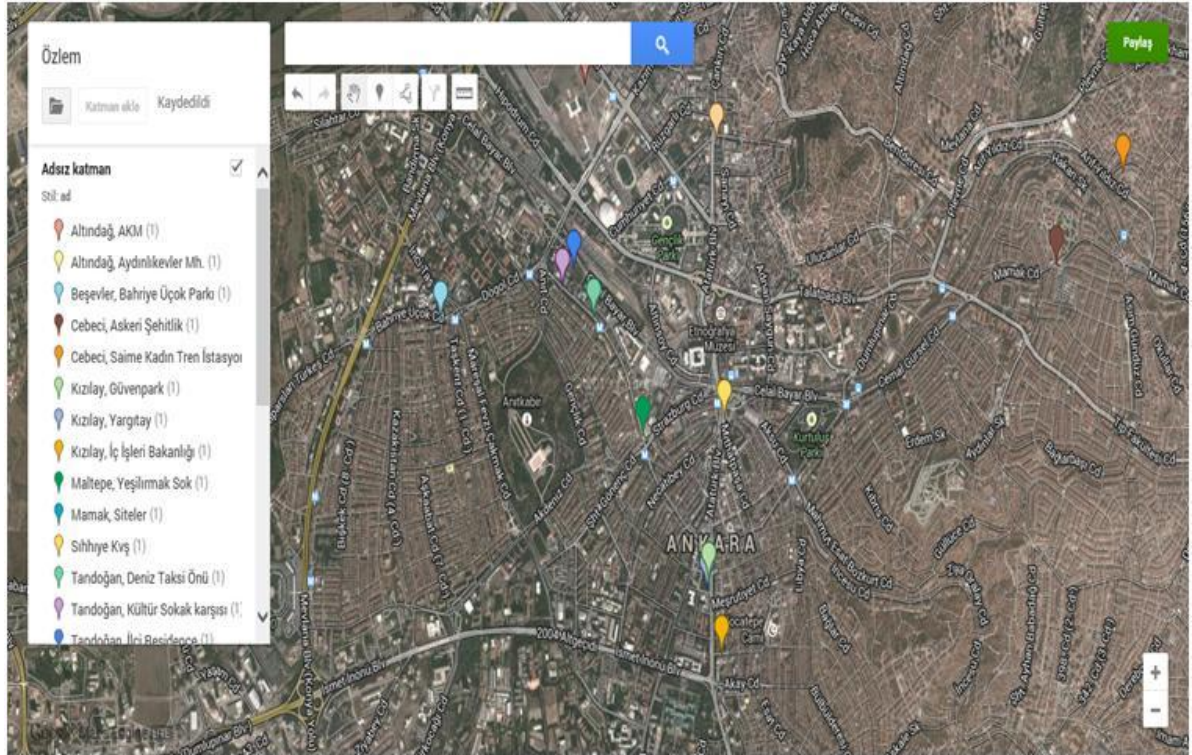
Harita 5.1. Şehir haritası üzerinde örnek alınan bütün noktalar



Harita 5.2. Uydu haritası üzerinde örnek alınan bazı noktalar



Harita 5.3. Uydu haritası üzerinde örnek alınan bazı noktalar



Çizelge 5.1. Örnek alınan noktaların konumları

Kod	Konum	Mevki	Açıklama	Koordinatlar
1	Altındağ	Atatürk Kültür Merkezi Önü	Zübeyde Hanım Mahallesi, Kazım Karabekir Caddesi	39.944699, 32.841672 39°56'40.9"N 32°50'30.0"E
2	Cebeci	Saime Kadın Tren İstasyonu	29. Sokak (8. Sk.) 2-4 Bahçelerüstü Mahallesi	39.940092, 32.895059 39°56'24.3"N 32°53'42.2"E
3	Tandoğan	Kültür Sokak	Gazi Mustafa Kemal Bulvarı, Anıttepe Mahallesi	39.934179, 32.839407 39°56'03.0"N 32°50'21.9"E
4	Tandoğan	Tandoğan Kapalı Çarşısı	İlci Residence önü, Gazi Mustafa Kemal Bulvarı	39.935079, 32.840550 39°56'06.3"N 32°50'26.0"E
5	Tandoğan	Parmak Sokak	Parmak Sokak girişi, Gazi Mustafa Kemal Bulvarı	39.932595, 32.842518 39°55'57.3"N 32°50'33.1"E
6	Cebeci	Askeri Şehitlik	Taşlıçay Sokak, Şafaktepe Mahallesi	39.935296, 32.888377 39°56'07.1"N 32°53'18.2"E
7	Kızılay	İçişleri Bakanlığı	Kavaklıdere Mahallesi	39.915003, 32.855227 39°54'54.0"N 32°51'18.8"E
8	Maltepe	Yeşilırmak Sokak	Başkent Doğalgaz Dağıtım AŞ Eti Mahallesi	39.926391, 32.847417 39°55'35.0"N 32°50'50.7"E
9	Kızılay	Yargıtay	Yargıtay, Atatürk Bulvarı Girişi, Devlet Mahallesi	39.918360, 32.853768 39°55'06.1"N 32°51'13.6"E
10	Kızılay	Güvenpark	Atatürk Bulvarı, Devlet Mahallesi	39.918826, 32.853899 39°55'07.8"N 32°51'14.0"E
11	Beşevler	Bahriye Üçok Parkı	Bahriye Üçok Parkı, Bahçelievler Mahallesi	39.932408, 32.827357 39°55'56.7"N 32°49'38.5"E
12	Ulus	Atatürk Heykeli	Atatürk Heykeli Önü, Anafartalar Mahallesi	39.943502, 32.854884 39°56'36.6"N 32°51'17.6"E
13	Sıhhiye	Sıhhiye Kavşağı	Abdi İpekçi Parkı Sağlık Mahallesi	39.928629, 32.855742 39°55'43.1"N 32°51'20.7"E
14	Altındağ	Aydınlıkevler	İrfan Baştuğ Cd.	39.963530, 32.870280 39°57'48.7"N 32°52'13.0"E
15	Yenimahalle	Büyük Sanayi	Zübeyde Hanım Mahallesi	39.950017, 32.839005 39°57'00.1"N 32°50'20.4"E
16	Mamak	Siteler	Ulubey Mahallesi, Koçak Sokak, Turgut Özal Bulvarı	39.956197, 32.898041 39°57'22.3"N 32°53'53.0"E

Resim 5.1. Örnek alınan noktalar

A) Kod: 1, Altındağ, Atatürk Kültür Merkezi



B) Kod: 2, Cebeci, Saime Kadın Tren İstasyonu



C) Kod: 3, Tandoğan, Kùltür Sokak



D) Kod: 4, Tandoğan, Tandoğan Kapalı Çarşısı



E) Kod: 5, Tandoğan, Parmak Sokak



F) Kod: 6, Cebeci, Askeri Şehitlik



G) Kod: 7, Kızılay İçişleri Bakanlığı





H) Kod:8, Maltepe, Yeşilırmak Sokak



İ) Kod: 9, Kızılay, Yargıtay

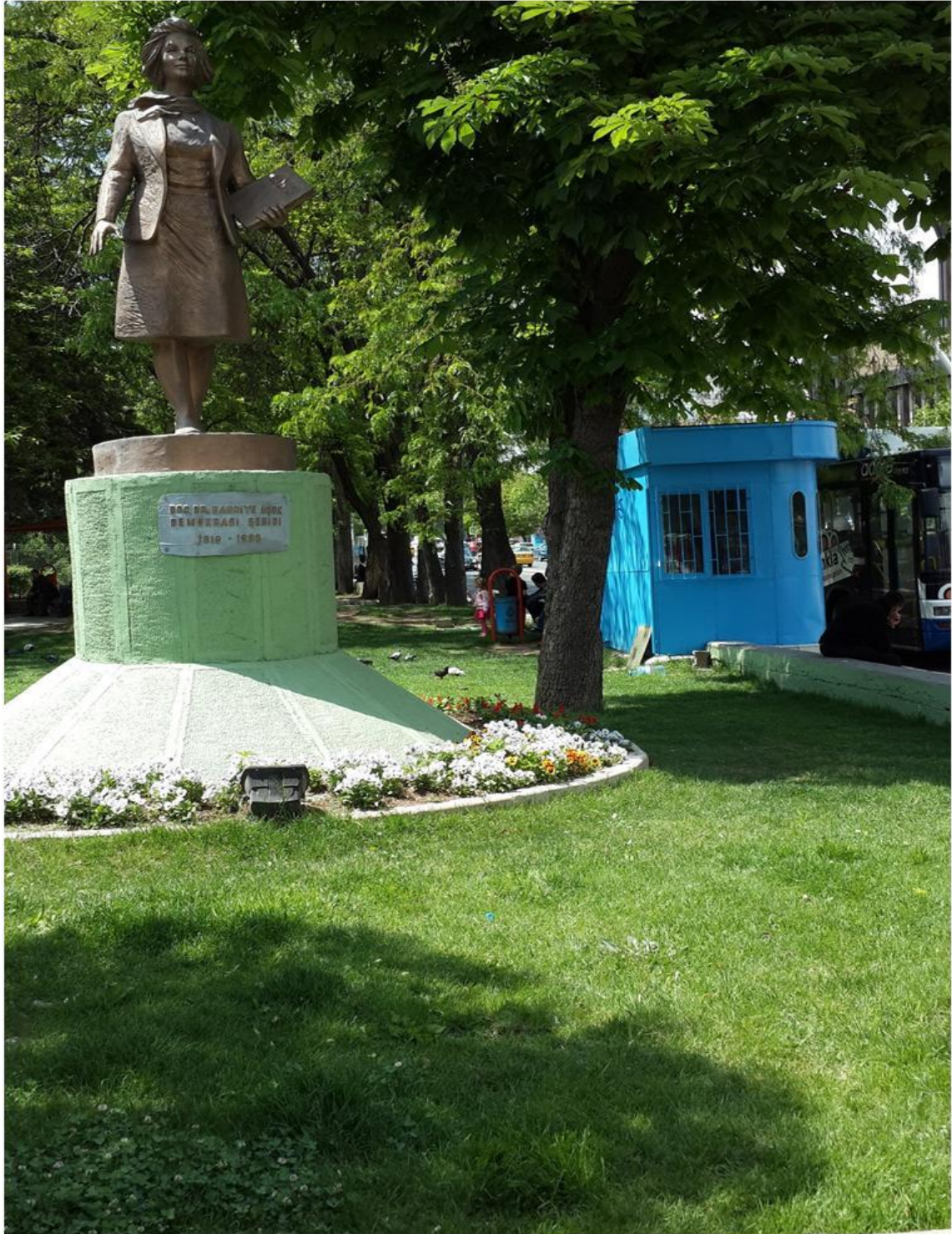


İ) Kod: 10, Kızılay, Güvenpark





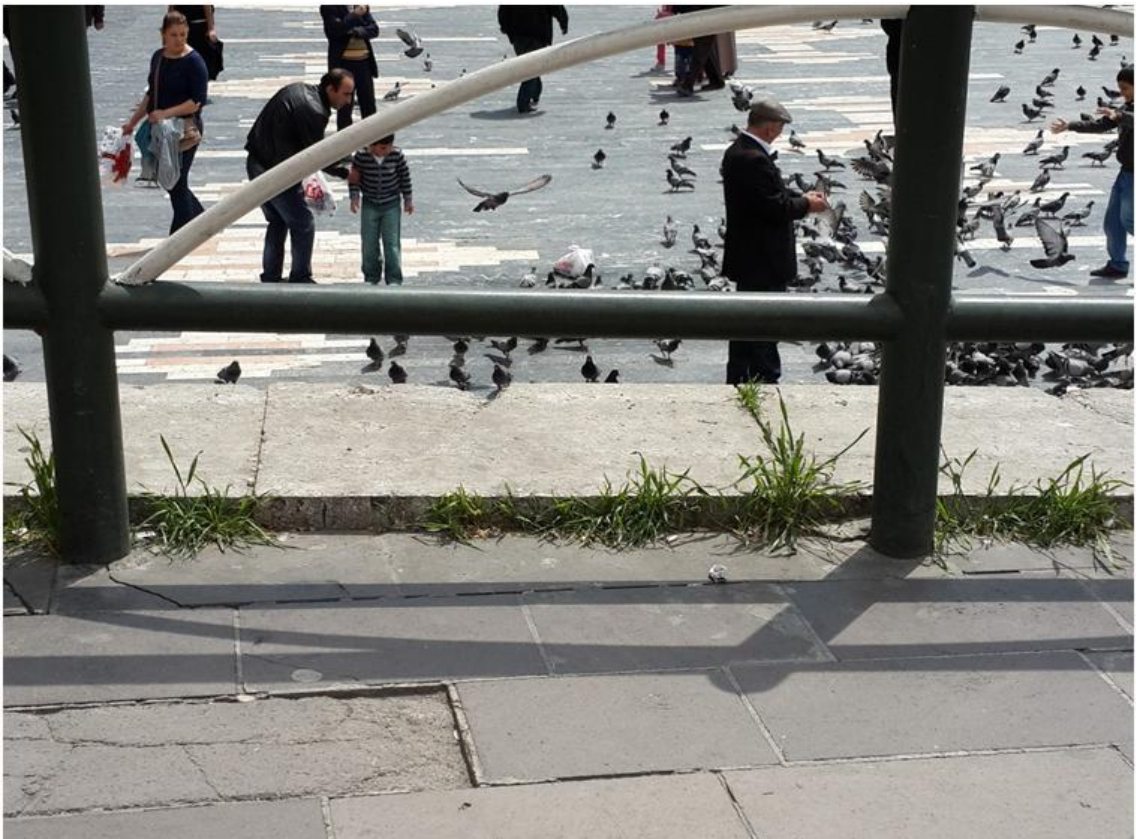
J) Kod: 11, Beşevler, Bahriye Üçok Parkı





K) Kod: 12, Ulus, Atatürk Heykeli





L) Kod: 13, Sıhhiye, Sıhhiye Kavşağı



M) Kod: 14, Altındağ, Aydınlikevler



N) Kod: 15, Yenimahalle, Büyük Sanayi



O) Kod: 16, Mamak, Siteler



5.3. Bitki Örneklerinin Metal Analizine Hazırlanması

Asitte çözündürme işlemi için Kaçar ve İnal (2008)'a ait, nitrik asitle yaş yakma metodu takip edilmiştir [22]. Özetle, yaprak örnekleri, yüzeylerine tutunan partiküllerin ve yabancı maddelerin giderilmesi için saf suyla yıkanmıştır ve cam kaplar içinde, kaba filtre kağıtları üzerine yerleştirilmiştir. Yaprak içeriğindeki su varlığı, bitkinin metabolik faaliyetlerini sürdürmesine neden olacağından kurutulmak durumundadır. Örnekler, kurutma fırınına alınmış ve 65°C'de 3 gün boyunca kurutulmuştur. Örneklerin başlangıçtaki ve kurutma sonundaki ağırlıkları hassas terazide kaydedilerek, ağırlığın daha fazla azalmadığı noktaya gelene kadar kurutma işlemi sürdürülmüştür ve tamamen kurduğundan emin olunmuştur. Kuru örnekler, seramik havan ve havaneli kullanılarak öğütülmüştür. Örnekler tartılarak, 0,5 g'lık üç gruba ayrılmıştır. Her grup örneğe, ölçülü cam silindirler içinde, önce derişik nitrik asit ilave edilmiştir. Asit buharının tamamen çıkışına izin verilmiştir ve ardından HCl ilave edilerek asitte çözündürme işlemi sürdürülmüştür. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra, soğutma ve süzme işlemleri uygulanmıştır. Geriye kalan sıvı kısım, 50 ml'ye saf su ile tamamlanarak seyreltilmiştir ve ICP ile metal analizleri yapılmıştır. Seyreltme faktörü, 100 olarak hesaplamalara dahil edilmiştir.

ICP analizi

Çim örneklerindeki metal konsantrasyonu, endüktif eşleşmiş plazma (ICP-OES) cihazı (Model Varian 720-ES, Varian, CA, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan tüm cam malzemeler, bulaşık deterjanı ile yıkanmasının ardından, hidroklorik asitle yıkanarak, ultra saf su ile iyice durulanmıştır. Ticari olarak temin edilen Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, Fe ve Mn çözeltileri farklı konsantrasyonlara dilüe edilmiştir. Cr ve Cu için (2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0,0 ppm); Mo için (100,0; 80,0; 60,0; 40,0; 20,0; 0,0 ppb); Ni, Pb ve Zn için (9,0; 7,0; 5,0; 3,0; 1,0; 0,0 ppm); Fe ve Mn için (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,0 ppm) derişimleri hazırlanarak ICP analizleri için kalibrasyon eğrisinin çizilmesinde kullanılmıştır. ICP cihazı, aşağıdaki dalga boylarında, metallerin analizini gerçekleştirmiştir:

Cr için 267,716 nm

Cu için 327,395 nm

Mo için 202,032 nm

74

Ni için 231,604 nm

Pb için 220,353 nm

Zn için 213,857 nm

Fe için 238,204 nm

Mn için 257,610 nm

Bitkilerin yapraklarından ekstrakte edilen metal konsantrasyonu ppm olarak hesaplanmıştır.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. Yapraklarda Tespit Edilen Metal Konsantrasyonları

Bitki örneği almak üzere belirlenen merkezler Ankara'nın en yoğun olarak trafiğe, dolayısıyla egzoz gazlarına maruz kalan bölgeleridir ve özellikle yol kenarları ve orta kaldırımlardan örnek alınmıştır. Yapraklarda belirlenen metal konsantrasyonları, Çizelge 6.1'de yüzde metal içerikleri de Çizelge 6.2'de sunulmuştur. Çizelge 6.3'te her bir örnek alınan istasyon için toplam metal içerikleri sunulmuştur.

Çizelge 6.1. Yapraklarda tespit edilen metal konsantrasyonları

Kod	Konsantrasyon (ppm)							
	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
1	2,161	16,306	1,111	0,826	3,164	17,350	465,694	28,696
2	1,443	14,410	1,399	1,169	3,186	17,098	284,022	28,663
3	1,634	13,406	2,315	0,315	2,750	14,969	409,928	37,680
4	1,463	16,303	1,974	0,036	3,445	20,587	534,557	38,036
5	2,118	15,076	2,290	0,780	3,258	19,833	565,943	32,856
6	1,308	14,264	0,398	0,269	3,059	14,880	265,157	33,200
7	5,853	21,916	1,179	1,802	0,260	25,482	1128,160	54,391
8	1,659	14,058	0,585	0,844	3,161	13,755	366,495	17,649
9	2,256	16,579	0,663	0,858	3,112	29,903	772,544	48,068
10	1,031	14,587	0,698	0,866	3,383	16,035	148,979	23,942
11	1,260	14,823	0,963	0,970	2,963	33,345	264,221	27,649
12	2,667	16,477	0,380	0,685	3,306	23,482	560,772	21,988
13	1,704	15,177	0,633	1,230	3,432	13,009	309,103	20,095
14	5,417	16,858	0,648	1,228	2,204	18,464	1371,080	54,151
15	1,250	15,916	1,034	1,689	3,069	18,752	379,948	25,673
16	1,313	14,721	0,766	1,635	3,755	15,793	367,545	25,723
Toplam	34,537	250,876	17,036	15,202	47,504	312,737	8194,148	518,458

Çizelge 6.2. Yapraklardaki metal yüzdeleri

Kod	Metal yüzdeleri (%)							
	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
1	0,404	3,046	0,208	0,154	0,591	3,241	86,996	5,361
2	0,411	4,101	0,398	0,333	0,907	4,866	80,828	8,157
3	0,338	2,776	0,479	0,065	0,569	3,099	84,872	7,801
4	0,237	2,645	0,32	0,006	0,559	3,34	86,722	6,171
5	0,33	2,348	0,357	0,121	0,507	3,089	88,132	5,117
6	0,393	4,289	0,12	0,081	0,92	4,475	79,738	9,984
7	0,472	1,769	0,095	0,145	0,021	2,057	91,051	4,39
8	0,397	3,362	0,14	0,202	0,756	3,289	87,635	4,22
9	0,258	1,897	0,076	0,098	0,356	3,421	88,393	5,5
10	0,492	6,962	0,333	0,413	1,615	7,653	71,105	11,43
11	0,364	4,282	0,278	0,28	0,856	9,632	76,322	7,987
12	0,423	2,616	0,06	0,109	0,525	3,729	89,046	3,492
13	0,468	4,165	0,174	0,338	0,942	3,57	84,829	5,515
14	0,368	1,147	0,044	0,084	0,15	1,256	93,268	3,684
15	0,279	3,558	0,231	0,378	0,686	4,192	84,937	5,739
16	0,304	3,414	0,178	0,379	0,871	3,662	85,228	5,965
Toplam	0,368	2,672	0,181	0,162	0,506	3,33	87,26	5,521

Çizelge 6.3. Örnek alınan noktalar ve örneklerin toplam metal içeriği (ppm)

Kod	Konum	Mevki	Toplam Metal Konsantrasyonu (ppm)
1	Altındağ	Atatürk Kültür Merkezi Önü	535,308
2	Cebeci	Saime Kadın Tren İstasyonu	351,39
3	Tandoğan	Kültür Sokak	482,997
4	Tandoğan	Tandoğan Kapalı Çarşısı	616,401
5	Tandoğan	Parmak Sokak	642,154
6	Cebeci	Askeri Şehitlik	332,535
7	Kızılay	İçişleri Bakanlığı	1239,04
8	Maltepe	Yeşilırmak Sokak	418,206
9	Kızılay	Yargıtay	873,983
10	Kızılay	Güvenpark	209,521
11	Beşevler	Bahriye Üçok Parkı	346,194
12	Ulus	Atatürk Heykeli	629,757
13	Sıhhiye	Sıhhiye Kavşağı	364,383
14	Altındağ	Aydınlıkevler	1470,05
15	Yenimahalle	Büyük Sanayi	447,331
16	Mamak	Siteler	431,251
Toplam			9390,5

Çizelge 6.3'ten görüldüğü üzere, toplam metal içeriği bakımından en yüksekten, en düşüğe doğru araştırılan merkezler şu şekilde sıralanmıştır:

- 1- Kod 14, Altındağ, Aydınlikevler (1470,05 ppm) >
- 2- Kod 7, Kızılay İçişleri Bakanlığı (1239,04 ppm) >
- 3- Kod 9, Kızılay Yargıtay (873,983 ppm) >
- 4- Kod 5, Tandoğan Parmak Sokak (642,154 ppm) >
- 5- Kod 12, Ulus Atatürk Heykeli (629,757 ppm) >
- 6- Kod 4, Tandoğan, Tandoğan Kapalı Çarşısı (616,401 ppm) >
- 7- Kod 1, Altındağ Atatürk Kültür Merkezi (535,308 ppm) >
- 8- Kod 3, Tandoğan Kültür Sokak (482,997 ppm) >
- 9- Kod 15, Yenimahalle, Büyük Sanayi (447,331 ppm) >
- 10- Kod 16, Mamak, Siteler (431,251 ppm) >
- 11- Kod 8, Maltepe, Yeşilırmak sokak (418,206 ppm) >
- 12- Kod 13, Sıhhiye, Sıhhiye Kavşağı (364,383 ppm) >
- 13- Kod 2, Cebeci, Saime Kadın Tren İstasyonu (351,39 ppm) >
- 14- Kod 11, Beşevler, Bahriye Üçok Parkı, (346,194 ppm) >
- 15- Kod 6, Cebeci, Askeri Şehitlik (332,535 ppm) >
- 16- Kod 10, Kızılay, Güvenpark (209,521 ppm).

Bitkilerdeki toplam metal içeriği esas alınarak, en fazla bulunan metal türleri şu sıralamayı izlemektedir: Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cr > Mo > Ni.

Fe, her istasyonda en yüksek tespit edilen metaldir. Toplam konsantrasyonu 8194,15 ppm, yüzde olarak tüm metallerin %87,260'ını oluşturmaktadır. En yüksek %93,268 olarak Kod 14, Altındağ, Aydınlikevler İstasyonunda tespit edilmiştir. En düşük ise, %71,104 olarak Kod 10, Kızılay Güvenpark İstasyonunda tespit edilmiştir.

Mn metalinin toplam konsantrasyonu 518,460 ppm olup, yüzde olarak %5,521'lik bir kısmı oluşturmaktadır. En yüksek tespit edildiği merkez, Kod 10, Kızılay Güvenpark, en düşük tespit edildiği yer ise, %3,492 ile Kod 12, Ulus, Atatürk Heykeli noktasıdır.

Zn, toplamda 312,737 ppm konsantrasyondadır ve yüzde olarak %3,330'lük kısma tekabül etmektedir. En yüksek ve en düşük olarak tespit edildiği noktalar, sırasıyla, %9,632 ile Kod 11, Beşevler, Bahriye Üçok Parkı ve %1,256 ile Kod 14 Altındağ, Aydınlikevler'dir.

Cu, toplamda 250,877 ppm'lik bir konsantrasyona sahiptir ve %2,672'lik bir yüzde paya sahiptir. En yüksek tespit edildiği merkez, %6,962 ile Kod 10, Kızılay Güvenpark ve en düşük tespit edildiği merkez, %1,147 ile Kod 14, Altındağ Aydınlikevler'dir.

Pb, çalışılan metal türlerinin içinde 47,507 ppm konsantrasyonla, %0,506'lık bir kısma tekabül etmektedir. Kurşunun en fazla tespit edildiği merkez, %1,615 ile Kod 10, Kızılay Güvenpark ve en düşük tespit edildiği merkez ise, %0,021 ile Kod 7, Kızılay, İçişleri Bakanlığı noktasıdır.

Cr metalinin toplam derişimi 34,537 ppm ve yüzde payı, % 0,368 olarak belirlenmiştir. En yüksek tespit edildiği merkez, % 0,492 ile Kod 10, Kızılay, Güvenpark ve en düşük tespit edildiği yer ise, % 0,237 ile Kod 4, Tandoğan, Tandoğan Kapalı Çarşısı noktasıdır.

Mo, toplamda 17,036 ppm ve % 0,181 olarak belirlenmiştir. En yüksek ve en düşük tespit edildiği noktalar, sırasıyla % 0,479 ile Kod 3, Tandoğan Kültür Sokak ve % 0,044 ile Kod 14, Altındağ, Aydınlikevler merkezidir.

Ni ise, toplam olarak 15,202 ppm ve % 0,162 oranında tespit edilmiştir. En yüksek bulunduğu merkez, % 0,413 ile Kod 10, Kızılay Güvenpark ve en düşük bulunduğu merkez, % 0,006 ile Kod 4, Tandoğan, Tandoğan Kapalı Çarşısıdır.

Çizelgeler incelendiğinde, tüm istasyonlar için en yüksek metal birikimi, Fe için gerçekleşmiş olup, demir içeriği araştırılan istasyonlarda, %93,268 ila %71,104 arasında dağılım göstermiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

İstasyonların trafik yoğunluğu, araç ve yaya kullanımı özellikleri, şu şekildedir:

Kod 1, Altındağ Atatürk Kültür Merkezi, toplam metal içeriği açısından, araştırılan 16 istasyon arasında, 7. sırada yer almıştır (535,308 ppm). Bu bölge, Kazım Karabekir ile Hipodrom Caddeleri arasında yer alan ve orta sıklıkta kullanım görülen bir merkezdir. Yakınında yer alan köprülü kavşaklar ile yoğun bir trafik akışına maruz kalmaktadır [28]. Ankara Büyükşehir Belediyesi, EGO Genel Müdürlüğü'nün bilgilerine göre, örnek alınan Kazım Karabekir Caddesi, orta yoğunlukta bir araç geçişine ve açık durumdayken, 43 km/saatlik bir akışa sahiptir [29].

Kod 2, Cebeci, Saime Kadın Tren İstasyonu, toplam metal içeriği bakımından, 13. sıradadır (351,39 ppm). Bölge, tren istasyonu ve istasyon çevresindeki seyrek yerleşim merkezlerinin etkisi altındadır. Trafik yoğunluğu, örneğin alındığı 29. Sokak civarında oldukça seyrek olarak izlenmektedir. Bu noktaya en yakın cadde Arif Yıldız Caddesi olup, caddenin trafik yoğunluğu, en açık olduğu gece saatlerinde, ortalama 47 km/saatlik akıcılığa sahiptir [30].

Kod 3, Tandoğan Kültür Sokak ise, toplam metal içeriği bakımından 8. sıradadır (482,997 ppm). Örnek alınan istasyon, Kültür Sokak girişinde yer almaktadır, sokak Gazi Mustafa Kemal Bulvarı'na açılmakta olup, bulvarın trafik yoğunluğu, orta yoğunlukta ve en açık olduğu gece saatlerinde, 36 km/saatlik akıcılığa sahiptir[30].

Kod 4, Tandoğan, Tandoğan Kapalı Çarşısı, istasyonlar arasında 6. sıradadır (616,401 ppm). Örnek alınan nokta Gazi Mustafa Kemal Bulvarı üzerindedir. Bulvarın trafik yoğunluğu orta yoğunlukta olup, ana ulaşım arterlerinden biridir ve açık durumda 45 km/saatlik bir akışa sahiptir [30].

Kod 5, Tandoğan Parmak Sokak, istasyonlar arasında, 4. sıradadır (642,154 ppm). Örnek alınan nokta, Gazi Mustafa Kemal Bulvarı'nın üzerindedir ve açık durumda 45 km/saat akıcılıktadır [30].

Kod 6, Cebeci, Askeri Şehitlik, araştırılan 16 istasyon arasında 15. sıradadır (332,535 ppm). Örnek alınan nokta, Taşlıçay Sokak girişinde yer almaktadır, sokak Mamak Caddesine bağlanmaktadır ve Şafaktepe Parkı boyunca uzanmaktadır. Mamak caddesinin trafik yoğunluğu açık durumda, 45 km/saatlik akıcılığa sahiptir [30].

Kod 7, Kızılay, İçişleri Bakanlığı'nın Atatürk Bulvarı girişinden örnek alınmıştır ve diğer istasyonlar arasında 2. sıradadır (1239,04 ppm). Atatürk Bulvarı, Ulus Heykel'den başlayarak, Kuğulu Park'a kadar uzanan, şehrin en önemli ana arterlerinden biridir. Taşıt ve yaya trafiği açısından çok yoğun olarak kullanılmaktadır. Bulvar boyunca kamu kurumları ve iş merkezleri bulunmaktadır. Kısmen ve kesintili olarak, yol kenarı ağaçlandırma uygulamaları ve orta kaldırım bitkilendirme uygulamaları mevcuttur [28]. Atatürk Bulvarı'nın trafik yoğunluğu, yoğun olarak değerlendirilmektedir ve en açık olduğu gece saatlerindeki akıcılığı 42 km/saat olarak bildirilmektedir [30].

Kod 8, Maltepe, Yeşilirmak Sokak istasyonu, diğer istasyonlar arasında, 11. sıradadır (418,206 ppm). Örnek alınan nokta, Gazi Mustafa Kemal Bulvarı üzerinde, sokak girişinde ve Demirtepe Ankaray Durağı önünde yer almaktadır. Araç trafiği, en açık olduğu gece saatlerinde, 47 km/saatlik bir akıcılık göstermektedir [30].

Kod 9, Kızılay Yargıtay noktası, 3. sırada olup (873,983 ppm), örnek alınan nokta, Atatürk Bulvarı üzerinde yer almaktadır. Trafik yoğunluğu yüksek olup, en açık olduğu gece saatlerinde, 44 km/saatlik bir akışa sahiptir [30].

Kod 10, Kızılay, Güvenpark noktası, toplam metal içeriği açısından, son sırada yer almaktadır (209,521 ppm). Örnek alınan nokta Güvenpark'ın Atatürk Bulvarı yönünde, Karanfilciler Sokağı'nın girişinde bulunmaktadır. Bu noktada trafik yoğunluğu, en açık olduğu gece saatlerinde, 47 km/saatlik bir akışa sahiptir [30].

Kod 11, Beşevler, Bahriye Üçok Parkı noktası 14. sıradadır (346,194 ppm). Döğol Caddesi ve Bahriye Üçok Caddesi kesişiminde yer alan, yeşil alandan örnekler alınmıştır. Trafik, orta yoğun olarak değerlendirilmekte ve en açık olduğu gece saatlerinde, 41 km/saatlik bir akıcılık görülmektedir [30].

Kod 12, Ulus Atatürk Heykeli noktası, 5. sıradadır (629,757 ppm). Heykel alanı etrafındaki Anafartalar Caddesi kenarında doğal olarak yetişen, az miktardaki bitki örnekleri toplanmıştır. Trafik yoğunluğu, en açık olduğu gece saatlerinde, 40 km/saatlik bir akıcılığa sahiptir [30]. Hem taşıt, hem de yaya trafiği açısından yoğun bir merkezdir.

Kod 13, Sıhhiye, Sıhhiye Kavşağı, noktası 12. sıradadır (364,383 ppm). Hitit Güneşi etrafındaki yeşillendirilmiş alandan örnekler alınmıştır. Abdi İpekçi Parkı'nın karşısında ve Atatürk Bulvarı üzerinde yer almaktadır. Trafiğin en açık olduğu gece saatlerinde, 40 km/saatlik bir akışa sahiptir [30].

Kod: 14, Altındağ, Aydınlikevler istasyonu, en yüksek metal içeriği ile 1. sıradadır (1470,05 ppm). Örnek alınan nokta, İrfan Baştuğ Caddesi ve Turgut Özal Bulvarı'nın kesişimindeki Şehit Cemalettin Caddesi girişindedir. Trafik yoğunluğu, gece saatlerinde dahi, çok yoğun olarak değerlendirilmiştir ve caddenin sadece 9 km/saatlik bir akışa sahip olduğu bildirilmiştir [30].

Kod 15, Yenimahalle, Büyük Sanayi noktası, 9. sıradadır (447,331 ppm). Örnek alınan nokta, İstanbul Caddesi üzerindedir. Oto sanayi iş merkezlerine ve Kazım Karabekir Caddesine yakın konumdadır. Trafik yoğunluğu, en açık olduğu gece saatlerinde, 45 km/saat, yoğun olduğu durumda da 16 km/saatlik bir akışa sahiptir [30].

Kod 16, Mamak, Siteler noktası diğer istasyonlar arasında 10. sıradadır (431,251 ppm). Turgut Özal Bulvarı üzerindeki Koçak Sokak girişinden örnek alınmıştır. En açık olduğu gece saatlerinde, 79 km/saatlik bir akışa sahiptir [30].

Tüm istasyonlar için, bitkilerin Pb içeriği birbirine yakın olmakla beraber, en yüksek Pb içeriği, Kod 10, Kızılay, Güvenpark istasyonunda görülmüştür. Bu istasyonda, binek ve toplu taşıma araçlarının en yoğun olduğu ve dolayısıyla egzoz yoğunluğunun çok yüksek olduğu göz önüne alındığında, Pb birikiminin kaynağının benzinlere katkı maddesi olarak ilave edilen, kurşun tetraetilen (C_2H_5)₄Pb olabileceği düşünülmektedir.

Bitkilerin ağır metal toksisitesine karşı toleransları; bitkinin türüne, elementin çeşidine, strese maruz kalma süresine ve strese maruz kalan doku veya organın yapısına bağlı olarak değişmektedir [31].

En yüksek metal içeriği ile (1470,05 ppm) birinci sırada olan Altındağ, Aydınlikevler istasyonu, hem Ankara'nın en eski yerleşim yerlerinden biri olma özelliğine sahiptir; hem de ağır vasıtaların şehir içinden geçtiği ve diğer illerle olan çevre yollara bağlantılarının sağlandığı ana arterlerden biridir. Yerleşim yerlerine yakın olması sebebiyle de trafik ışıklarının sık olması ve araçların daha fazla durup kalkmaları çevreye verdikleri zararın artmasına neden olmaktadır. Bildirildiği üzere, aracın ilk harekete geçişi, soğuk motorun ısınma süresi, rölanti süresi, ve durup-kalkma, çok daha fazla yakıt harcanmasına ve egzoz emisyonunun artmasına sebep olmaktadır[32].

Ağır metal birikim miktarı ile trafik yoğunluğu ve yola yakınlık arasında doğru orantı olduğu zaten bilinmekte olup bu çalışma ile yeniden doğrulanmıştır. Trafik yoğunluğunun olduğu yerlerde özellikle Pb birikiminin en fazla olması beklenirken bizim çalışmamızda toplam Pb birikimi beşinci sıradadır. Çalışmamızda en fazla belirlenen ilk dört metal sırasıyla Fe, Mn ,Zn ve Cu'dır. Pb'nin ilk sırada olmamasının nedeni olarak, kurşunsuz benzin kullanımının artması, eski teknoloji araçların bakımlarının yapılması ve trafikten çekilmesi, LPG gibi alternatif yakıtların taşıtlarda kullanılması düşünülebilir.

Ayrıca metal birikiminde ilk dördü oluşturan elementlerin, bitki besini olarak kullanılan Mikro Bitki Besini Elementleri (Çinko (Zn), Demir (Fe), Bakır (Cu), Mangan (Mn), Molibden (Mo), Klor (Cl), Bor (B))'nden olması dikkat çekicidir [33].

Çimlerin daha canlı, daha yeşil ve dayanıklı olması için gübreleme işleminin gerekli olduğu ve belediye ekipleri tarafından uygulandığı düşünülmektedir. Bu işlemde kullanılan çeşitli gübreler piyasada mevcut olup, özellikle mikroelement gübreleri bünyelerinde Demir (Fe), Çinko (Zn), Bakır (Cu) ve Mangan (Mn) elementlerini barındırırlar [34]. Dolayısıyla, yaptığımız analizlerde *Lolium sp.* bitkisinde birikim gösteren ve miktar olarak öne çıkan ilk dört metalin, gübrelemeden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca, çalışmamızda kullandığımız ICP-OES cihazının, diğer tekniklere kıyasla çok sayıda elementin aynı anda veya çok kısa sürede ölçülmesi yani çoklu element ölçümü yapma özelliği, inert Argon atmosferinde daha etkin bir atomlaştırma yapması ve lineer çalışma aralığının daha geniş olması, düşük tayin limitinde çalışması [35] gibi önemli avantajları yanında az miktardaki numunelerle hassas sonuçlar elde edilebilmesi özelliği sayesinde analiz uygulamamız rahatlıkla gerçekleştirilmiştir.

Bitkilerin maruz kaldığı metallerin bitki gelişimine olan etkilerini, Tanyolaç ve arkadaşları, mısır bitkisi üzerinde incelemişlerdir. Çalışmada, mısır (*Zea mays* L.) bitkisinin iki kültüvarında, yapraklar yüksek miktarda bakıra maruz bırakılmıştır ve yapraklardaki fotosentetik ve antioksidan aktivitenin değişimi incelenmiştir. Cu maruziyeti, her iki kültüvarda sürgün ve kök uzunluğunu azaltmıştır. Köklerdeki Cu birikimi açısından her iki kültürde bir fark görülmemekle birlikte, yapraklarda ise, 3223 kültüvarının önemli derecede, 31G98 kültüvarından çok daha yüksek birikim gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca çalışmada, Cu konsantrasyonunun artmasıyla, her iki kültüvarın yaprak klorofil ve karotenoid içeriğinin azaldığı ortaya konmuştur [36].

Yapılan diğer bir çalışmada, ana yol kenarındaki toprak ve besinlerin ağır metal kompozisyonu açısından yan etkiye uğrayıp uğramadıkları araştırılmıştır. Bu amaçla araştırmacılar, yüzey ve yüzey altından toprak örnekleri Araxos alanı çevresindeki ana yollardan toplanmıştır ve organik C, Al, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, Co, P, Ca, Mg ve Na içerikleri ICP ile tayin etmişlerdir. Çalışma sonuçları, örneklerde Ca, Al, Mg ve Fe açısından önemli derecede kirlilik yükü tespit edilmiştir. Ayrıca mısır (*Zea mays* L.) yaprakları ve köklerinde Pb, Mn, Fe ve Al konsantrasyonunun çok yüksek olduğunu belirlemişlerdir [37].

Önder ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada, 2003-2004 yıllarında, Konya şehir merkezindeki 8 farklı yeşil alanda, ağır metal kirleticilerinin seviyelerini, çim ve toprak örneklerinde belirlemişlerdir. Fabrika bahçeleri, ağır trafiğe maruz kalan alanlar ve yerleşim alanlarından örnekler almışlardır. Örneklerdeki Pb, Cu, Zn, Co, Cr, V, Cd ve Ni ağır metallerin analiz sonuçları, bazı alanlarda, insan sağlığı için risk oluşturacak boyutta, sınır seviyelerinin üzerinde tespit edilmiştir [38].

Karademir ve Toker, Ankara'nın bazı kavşaklarından çim bitkileri toplayarak, egzoz gazlarından gelen kurşun birikimini incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmada, 6 ay boyunca çim yaprak ve kök örneklerinde, Pb miktarı AAS ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak, kurşun kirliliğinin artışı kaydettiğini tespit etmişlerdir [39].

Bakır ile indüklenen stresin değerlendirmesi için, Körpe ve Aras, *Solanum melongena* L. Bitkisinde, bakırın etkisini, moleküler ve populasyon düzeyinde araştırmışlardır. Çalışmada, Cu⁺² konsantrasyonunun artmasıyla, bitkilerin kök büyümesinin engellendiği,

kuru ağırlığın ve toplam protein içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir. Ekotoksikolojisi, RAPD analizleriyle incelenmiştir [40].

Kalis ve arkadaşları, *Lolium perenne* tarafından metal alımını, kontamine topraklarda araştırmışlardır. Bu çalışmada, bitkinin metal alımının yorumlanması için yeni bir yaklaşım olarak, dört adım öngörülmüştür. İlk olarak, toprak çözeltisi içindeki metal konsantrasyonu ile toprağın toplam metal içeriği ilişkilendirilmiştir. İkinci olarak, kök yüzeyine metal adsorpsiyonu ile toprak çözeltisi içindeki metal konsantrasyonu ilişkilendirilmiştir. Üçüncü olarak, köklerdeki metal içeriği kök yüzeyine metal iyonlarının adsorpsiyonuyla ilgilidir. Dördüncü olarak, filizlerdeki metal içeriğinin köklerin metal içeriği ile ilgili olmasıdır. 10 farklı toprakta yetiştirilen çim için, kök yüzeyine metal adsorpsiyonu, pH bağımlı olarak toprak çözeltisi içinde serbest veya toplam metal konsantrasyonu ile ilişkili olduğu gösterilmiştir [41].

Bir başka çalışmada ise, fitoremediasyon, ağır metal ile kontamine toprakların iyileştirilmesi için maliyetsiz, yenilikçi bir yaklaşım olarak değerlendirilmiştir. Deneme amaçlı olarak Pb, Hg ve Cd ile kontamine topraktan, fitoremediasyon için üç bitkinin etkinliği araştırılmıştır. EDTA ya da amonyum sülfat veya amonyum nitratın, giderime olan yardımcı etkisi de incelenmiştir. Test edilen bitkiler, *Amaranthus retroflexus*, *Sorghum bicolor*, ve *Lolium perenne*'dir. Sonuçlara göre, maksimum Pb, Hg, ve Cd konsantrasyonları, bitkilerin sürgünlerinde ve pH=6.2'de tespit edilmiştir. EDTA'nın şelatlama ajanı olarak toprağa uygulanması, Pb, Hg ve Cd'un bitkisel erişilebilirliğini arttırmak için en etkilisidir. Sürgünlerdeki Pb, Hg, ve Cd konsantrasyonları *A. retroflexus* ve EDTA için, 57 mg/kg, 14.1 mg/kg, ve 30 mg/kg'dır. Sonuçlar, üç bitki arasında *A. retroflexus* 'ın kontamine toprakların fitoremediasyonda çok büyük bir potansiyeli olduğunu ortaya koymuştur [42].

Niu ve arkadaşlarının, atmosferik civa (Hg) için bitkilerin biyomonitör olarak kullanımı hakkında yapılan bir çalışmada, hava ve yapraklar arasındaki Hg konsantrasyonlarının doğrusal ilişkisi teyid edilmiştir. Bitki ve çim yapraklarındaki Hg'nin kaynağını araştırmak üzere, *Lactuca sativa* L., *Raphanus sativus* L., *Medicago sativa* L. ve *Lolium perenne* L. kullanılmıştır. Yapraklardaki Hg birikiminin, topraktaki Hg miktarıyla ilişkisinin kurulması için, Hg bakımından zengin toprak hazırlanmıştır. Dört bitki türünün yapraklarındaki Hg konsantrasyonları, hava ve toprak konsantrasyonlarıyla yüksek

kesinlikte ilişkilidir. Çim yapraklarındaki Hg, esasen, atmosfer kaynaklıdır ve çim yaprakları atmosferik Hg kirliliğinin biyoizlenmesi için uygun bir potansiyele sahiptir [43].

Kalis ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, *Lolium perenne*'nin metal alımında hümitik asit ve rekabetçi katyonların etkisi incelenmiştir. Bir organizmanın yüzeyindeki kimyasal türleşme ve metal bağları arasındaki ilişkileri tanımlayan, biyotik ligand modelinde, bitkiler tarafından çok bileşenli (uzun süreli) metal alma nadiren çalışılmıştır. Söz konusu çalışmada, *Lolium perenne* bitkisine, iki farklı düzeyde Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (1 ve 0.1 microM) içeren 30 mg/L hümitik asitli ve hümitik asitsiz besin çözeltileri uygulanmıştır. Fe ve Mn konsantrasyonları tüm uygulamalarda yüksek çıkmıştır. Hümitik asitin serbest ve kararsız metal konsantrasyonunu azalttığı ve bu nedenle, metal alımını ve bitkinin metal içeriğini azalttığı test edilmiştir. Besin çözeltilerindeki serbest metal iyonu konsantrasyonları Donnan membran tekniği ile, kararsız metal konsantrasyonları ise ince filmlerdeki difüzyon gradientleri ile ölçülmüştür. Filizlerin metal içeriğinin köklerin metal içeriğine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Köklerin metal içeriği, kök yüzeyindeki metallerin adsorpsiyonunun bir fonksiyonudur. 1 microM metal konsantrasyonlu çok bileşenli bir sistemde, hümitik asit kök yüzeyindeki Cu, Pb ve Fe emilimini azaltmış fakat Cd, Zn ve Mn emilimini arttırmıştır. Kök yüzeyindeki katyonlar arası rekabet yüzünden, yüksek afinitesi olan Cu, Pb ve Fe gibi katyonların komplekslenmesi, düşük afinitesi olan Ni, Zn, ve Cd gibi elementlerin katyonlarının alımını arttırabilir. Sonuçlar, metal kirliliği olan toprakların risk değerlendirmesi boyunca dikkate alınması gereken çok bileşenli metal alımında, metal iyonları arasındaki rekabetin büyük bir rol oynadığını düşündürmektedir [44].

Beesley ve arkadaşları ise başka bir çalışmada, doğal olarak kirlenmiş toprakta, arsenik ve metallerin hareketliliğinde ve toksisitesinde biochar ve organik gübre değişikliklerinin etkisini değerlendirmişlerdir. Organik atıklarla kirlenmiş topraklardaki değişiklik iz elementlerin hareketliliğini ve toksisitesini etkileyebilmektedir. Bir deney kabında %10 biochar ve organik gübreyle ağır kirlenmiş maden toprağının değişimi izlenerek arsenik ve metallerin çözünür konsantrasyonları ölçülmüştür. Türleşme modelleme ve toksisite deneyleri, toksisite riski sonrasını değerlendirme ve metal hareketi kontrol mekanizmasını belirlemek için yapılmıştır. Biochar serbest metal konsantrasyonunu çok fazla azaltmıştır fakat gübre değişiminden sonra metal hareketlilik kontrollü organik karbonu çözmüştür. Toksisite riskini azaltan en önemli yaklaşımın, değişiklikleri birleştiren ölçüm-monitör-model olduğu belirlenmiştir [45].

Mevcut bilgilere dayanarak, yaptığımız çalışma, yapraklardaki metal birikiminin, tercihli olarak atmosferik kirlilikten kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. *Lolium sp.* bitkisinin, özel bir bakım gerektirmeksizin, kirlilik yükü yüksek olan şehir içi alanlarda bile, kendiliğinden yetişebilmesi, önemli bir üstünlüktür. Bu sebeple, oldukça maliyetsiz ve erişilmesi kolay olan bir bitkisel toplayıcı ortam olarak değerlendirilmesi mümkündür. Önceki çalışmalarla da ortaya konduğu üzere, kirlleticilerin biyolojik olarak izlenmesinde, *Lolium sp.* bitkisinin oldukça yüksek bir kullanım potansiyeli olduğu düşünülmektedir. İleride yapılması planlanan, toprak ve su ortamından, çeşitli metal türlerinin arıtılması için, bitkisel olarak izlenmesi ve fitoremediyasyonu için, ideal bir seçim olabilir.

KAYNAKLAR

1. Şener, Ş. Çevre İçin Jeoloji; Ağır Metallerin Çevresel Etkileri. SDUGEO, e-dergi.
2. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri-I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. www.metalurji.org.tr.
3. Duffus, J., H., Worth, H., G., J. (1996). "Fundamental toxicology for chemists". Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services.
4. Tolunay, D. (1997). Atık Su Arıtma Tesislerinden Arta Kalan Çamurların Tarım ve Orman Topraklarına Karıştırılmasının Etkileri. Trakya'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu II. <http://arşiv.mmo.org.tr>.
5. Kantarcı, M. D. 1992. "Zararlı Maddelerin Orman Topraklarına Etkileri". Dokuzuncu Türkiye, Almanya, Polonya Çevre Mühendisliği Sempozyumu 5-7 Ekim 1992. Yayın No. 516:405-422 Boğaziçi Ü. Matbaası- İSTANBUL.
6. Fergusson, J.E. (1990). The heavy elements: Chemistry, environmental impact, and health effects, New York.
7. İnternet: <http://www.mfozelderst.com/2012/05/agir-metallerin-topraga-etkisi.html>
8. Kasap, Y., Dilbirliği, M. (1995). Hava Kirliliğinin Bitkiler Üzerine Etkileri. II. Hava Kirlenmesi, Modellemesi ve Kontrolü Sempozyumu. İTÜ. Çevre Müh. İstanbul.
9. Yıldız, N., 2004. Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller. ZT-531. Yüksek Lisans Ders Notları. Erzurum.
10. İnternet: http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari
11. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1993). Hacettepe Üniversitesi Yayınları Enstrümental Analiz Yöntemleri.
12. Skoog, D., A., Holler, F., J., Nieman, T., A. (1998). Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık.
13. İnternet: <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf>
14. İnternet: http://www.bayar.edu.tr/besergil/11_BOLUM_8.pdf
15. İnternet: <http://www.pau.edu.tr/jeoloji/tr/sayfa/icp-laboratuvari>
16. İnternet: http://matthieu.lagouge.free.fr/microtechnology/dry_etch.html
17. V.A. Fassel Science, 1978, 202, 1985.
18. Browner, R., F., Boorn, A., W., (1984). Analytical Chemistry.

19. İnternet: <http://www.chemtime.com/icp-plazma-spektroskopisi>
20. internet: <http://www.perkinelmer.com>
21. İnternet: <http://www.kimyaevi.org>
22. Kacar, B., İnal, A., (2008). Bitki analizleri, Cilt 1., Nobel yayını, 892 s, Ankara.
23. Daşdemir, F. 2008. Şimşir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara.
24. Deveci, T., (2012). Gaziantep’te Atık Sulardan Etkilenen Toprak Ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn Ve Zn) Ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
25. internet: <http://gidaarge.akdeniz.edu.tr/cihazlar.i31.induktif-olarak-eslestirilmis-plazma-kutle-spektrometresi-ic>
26. internet: http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_18407.pdf
27. <http://www.personal.psu.edu/hxg3/MCL/icpaes.htm>: “Standard Operating Procedure for the Analysis of Metals in Waters and Wastewaters by ICP Method 200.7 Using the Perkin Elmer Optima 3300 DV and 4300 DV LG213 Original, April 2004.
28. Sakal, A., N., (2007). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara’da Kentsel Donatıların Peyzaj Planlama ve Tasarımı Açısından Analiz ve Değerlendirilmesi, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Ankara.
29. İnternet: http://www.spothaber.com/print_news/168865
30. internet: <http://www.ego.gov.tr/trafik/trafik.asp>
31. Mammadov, R., Özay, C., (2013). Ağır Metaller ve Süs Bitkilerinin Fitoremediasyonda Kullanılabilirliği. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 15(1) 67-76.
32. İnternet: http://data.obitet.net/obitet/emisyon/benzinli_motorda_egzoz_emisyonu.htm
33. Demirtaş, A., (2005). Bitkide Bor ve Etkileri. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg. 36 (2), 217-225.
34. İnternet: http://www.tarimkutuphanesi.com/gubrelerin_siniflandirilmasi_00276.html

35. Eroğlu, A., Aksoy, N., (2003). “Jeotermal Suların Kimyasal Analizi”, in Toksoy, M.(ed.), *Jeotermal Enerji Doğrudan Isıtma Sistemleri Temelleri ve Tasarımı* MMO Yay. No: E/2003/328-4. İzmir.149-183.
36. Tanyolaç, D., Ekmekçi, Y., Ünal, Ş., (2007). Changes in photochemical and antioxidant enzyme activities in maize (*Zea mays* L.) leaves exposed to excess copper, *Chemosphere*, Volume 67, Issue 1, Pages 89–98
37. Kalavrouziotis, J., K.,Carter, J.,Varnavas, S., P., Mehra, A.,Drakatos, P., A..Towards an understanding of the effect of road pollution on adjacent food crops: Zea mays as an example *International Journal of Environment and Pollution* Volume 30, Number 3-4/2007576-592.
38. Önder, S., Dursun, S., Gezgin, S., Demirbaş, A.,(2007). Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 1.Letter to Editor Determination of Heavy Metal Pollution in Grass and Soil of City Centre Green Areas (Konya, Turkey).
39. Karademir, M., Toker, M., C., (1998). Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim Bitkilerinde Egzoz Gazlarından Gelen Kurşun Birikimi, *Çev Kor*, Cilt 7, Sayı 26, 1998, 9-12.
40. Körpe, D.,A., Aras, S.,(2011). Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, Volume 719, Issues 1–2, 3. Pages 29–34.Evaluation of copper-induced stress on eggplant (*Solanum melongena* L.) seedlings at the molecular and population levels by use of various biomarkers.
41. Kalis, E.,J., Temminghoff, E.,J., Visser, A., van Riemsdijk, W.,H., (2007). *Environ Toxicol Chem.*26(2):335-45. Metal uptake by *Lolium perenne* in contaminated soils using a four-step approach.
42. Nejatzadeh-Barandozi F, Gholami-Borujeni F, (2014). *Water Environ Res.*86(1):43-7. Effectiveness of phytoremediation technologies to clean up of metalloids using three plant species in Iran.
43. Niu, Z., Zhang, X., Wang, S., Ci, Z., Kong, X., Wang, Z., (2013). *Environ Sci Pollut Res Int.*20(9):6337-43. doi: 10.1007/s11356-013-1691-0. Epub 2013 Apr 16. The linear accumulation of atmospheric mercury by vegetable and grass leaves: Potential biomonitors for atmospheric mercury pollution.
44. Kalis, E.,J., Temminghoff, E.,J., Weng, L., van Riemsdijk, W.,H., (2006). *Environ Toxicol Chem.* 25(3):702-11.Effects of humic acid and competing cations on metal uptake by *Lolium perenne*.
45. Beesley, L., Inneh, O.,S., Norton, G.,J., Moreno-Jimenez, E., Pardo, T., Clemente, R., (2014). *Environ Pollut.* 186:195-202. doi: 10.1016/j.envpol.2013.11.026. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :DEMİRKOL, Özlem
 Uyruğu :T.C.
 Doğum tarihi ve yeri :18.07.1975, Ankara
 Medeni hali :Evli
 İş Telefonu :0(312)540 12 73
 Cep Telefonu :0(535)822 89 05
 e-mail :demirkoloz@tki.gov.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/FBE/Çevre Bil.A.B.D.	Devam Ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/Maden Müh.	1998
Lise	Yenimahalle Anadolu Teknik Lisesi	1993

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-Devam	Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Md.	Maden Mühendisi
2000 – 2003	İş-Net A.Ş. / Çağrı Merkezi	Müşteri Temsilcisi

Yabancı Dil

İngilizce

Çalışmalar

- Kyoto Protokolü Kapsamında Türkiye ve Avrupa Birliği'nde Kömür Kullanımı ile Emisyon Değerlerinin İlişkisi, ATAUM, 2010.
- Avrupa Birliği–Türkiye Enerji Politikalarının Birbirlerine Etkileri ve Uyumu, ATAUM, 2011.



GAZİ GELECEKTİR..