

154010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

154010



ATIK SU ORTAMINDA
BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ

ALİ TOR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2004

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ATIK SU ORTAMINDA BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ



ALİ TOR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Konya, 2004

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

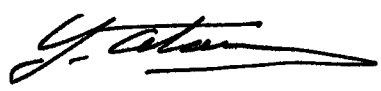
ATIK SU ORTAMINDA BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ

ALİ TOR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 25/03/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/~~ayrışıklığı~~ ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Yunus CENGELÖĞLU
(Danışman)


Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN
(Üye)


Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)


Doç. Dr. Hüseyin KARA
(Üye)


Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Üye)

ÖZET**Doktora Tezi****ATIK SU ORTAMINDA BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ****Ali TOR**

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman:

Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU
Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN
2004, 128 Sayfa

Jüri:**Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU****Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN****Prof. Dr. Erol PEHLİVAN****Doç. Dr. Hüseyin KARA****Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

Bu çalışmada, atık su ortamındaki poliklorlu bifenil (PCB), poliaromatik hidrokarbon (PAH) ve klorlu fenol (CP) bileşiklerinin kromatografik teknikler ile tayini için metot optimizasyonu yapılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, atık su ortamındaki PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için sırası ile, hedef bileşiklerin ekstraksiyonu, ekstrakt temizleme/bileşik gruplarının fraksiyonlara ayrılması ve GC analizi basamaklarından oluşan bir metot taslağı hazırlanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında, metodun her bir basamağı bireysel olarak incelendikten sonra hedef bileşiklerin geri kazanım (RF) değerleri bakımından en uygun basamaklar birleştirilerek optimum metot oluşturulmuştur.

Optimize edilmiş metodun farklı konsantrasyonlarda hedef bileşik ilave edilmiş saf su [$n = 3$] ve atık su [$n = 4$] numuneleri üzerinde test edilmesi sonucu PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri ve metodun tekrarlanabilirliği sırası ile $RF > \% 80$ ve $RSD < \% 10$ olarak tespit edilmiştir. PCB ve PAH bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif analizleri için sırası ile GC-ECD, GC-FID ve GC-MS sistemleri kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında da benzer yol izlenerek atık suda bulunan CP bileşiklerinin tayini için metod optimizasyonu yapılmaya çalışılmıştır. Bu aşamada optimize edilen metod sırası ile, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, derivatizasyon, ekstrakt temizleme/fenol türevlerinin toplanması ve GC analizi basamaklarından oluşmuştur. Metodun atık su üzerinde denenmesi [$n = 3$] ile CP bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri (RF) $> \% 80$ ve metodun tekrarlanabilirliği (RSD) $< \% 10$ olarak tespit edilmiştir. CP bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayini için GC-ECD sistemi kullanılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında, PCB, PAH ve CP bileşiklerinin aynı organik faza alınması halinde söz konusu bileşiklerin GC analizi öncesi farklı fraksiyonlara ayrılma potansiyeli incelenmiştir. Bu amaçla kullanılacak organik çözücü miktarının, CP bileşiklerinin tayini için çalışmanın ikinci aşamasında optimize edilen metotta kullanılan çözücü miktarından yaklaşık olarak iki kat daha fazla olduğu görülmüş ve söz konusu işlemin kullanılacak çözücü miktarı bakımından ekonomik olmayacağı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, RF ve RSD değerlerine göre, optimize edilen metodların atık su ve yüzeysel su numunelerindeki PCB, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler : atık su, poliaromatik hidrokarbon, poliklorlu bifenil, klorlu fenol, kromatografi, metod optimizasyonu.

ABSTRACT**Ph. D. Thesis****THE DETERMINATION OF SOME ORGANIC POLLUTANTS
IN WASTE WATER MEDIA****Ali TOR**

**Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor :**Assoc. Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU****Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN****2004, 128 Pages****Jury:****Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU****Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN****Prof. Dr. Erol PEHLİVAN****Doç. Dr. Hüseyin KARA****Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

In this study, method optimization was carried out in order to determine the compounds of polychlorinated biphenyl (PCB), polyaromatic hydrocarbon (PAH) and chlorinated phenol (CP) in waste water media by using chromatographic techniques.

In the first stage of the work, in order to determine PCB and PAH in waste water, method design was prepared consisting of target compounds extraction, cleaning up of extract/fractionation of compounds and GC analysis steps, respectively. In the optimization works, after each step of the method was individually

investigated, optimum method was constituted by combining of the most convenient steps in terms of target compound recovery rates. As a result of the testing of optimized method on the pure water [$n = 3$] and waste water [$n = 4$] samples fortified with two different target compound concentrations, recovery rate values for PCB and PAH compounds and repeatability of the method were $RF > 80 \%$ and $RSD < 10 \%$, respectively. GC-ECD, GC-FID and GC-MS systems were used for the qualitative and quantitative analysis of PCB and PAH, respectively.

In the second stage of the work, method optimization was also tried for the analysis of CP compounds in waste water following the similar way as in the first stage. The method optimized in this stage was consisting of liquid-liquid extraction, derivatization, cleaning up of extract/collection of phenol derivatives and GC analysis steps. For application of method on the waste water [$n = 3$] samples, recovery rate values for CP compounds and repeatability of the method were $RF > 80 \%$ and $RSD < 10 \%$, respectively. GC-ECD system was used for the qualitative and quantitative determination of CP compounds.

In the last stage of the work, in the event that compounds of PCB, PAH and CP were extracted into the same organic phase, the potential of fractionation for these compounds was investigated before the GC analysis. It was seen that the amount of organic solvent to be used for this purpose was two fold the solvent used in the method optimized in the second stage of the work for the analysis of CP compounds. Therefore, it was determined that this process would not be economical in terms of solvent amount.

Consequently, according to the values of RF and RSD, it was found out that optimized methods could be used for the determination of PCB, PAH and CP compounds in waste water and surface water samples.

Key Words : waste water, polyaromatic hydrocarbon, polychlorinated biphenyl, chlorinated phenol, chromatography, method optimization.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU ve Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Tez süresince yapılan deneysel çalışmaların tamamı Braunshweig Teknik Üniversitesi, Ekoloji Kimyası ve Atık Analitiği Enstitüsü'nde (Almanya), Sayın Prof. Dr. Dr. mult. Dr. h.c. Ali Müfit BAHADIR'ın sağlamış olduğu bilimsel ve teknolojik katkı ve destekler ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmanın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, verdikleri moral motivasyon ile her zaman destek olan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU'na, Sayın Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN ve Sayın Prof. Dr. Ali Müfit BAHADIR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen, fikirleri ve tecrübeleri ile çalışmamı yönlendiren, değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN, Sayın Doç. Dr. Hüseyin KARA, Sayın Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ ve Yrd. Doç. Dr. Esengül KIR'a, deneyler sırasındaki yardımlarından dolayı Sayın Dr. Hubertus Wichmann, Sayın Dr. Marid Kolb ve Sayın Dr. Mufeed Batarseh'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü ve Çevre Mühendisliği Bölümü tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi anlamda her zaman yanımda olan, onbeş ay gibi bir süre yokluğuma sabırla katlanan sevgili anneme, babama, kardeşime ve sevgili eşime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ali TOR

Konya, 2004

KISALTMALAR

A	: Anthracene (<i>Antrasen</i>)
Ace	: Acenaphthene (<i>Asenaften</i>)
Acy	: Acenaphthylene (<i>Asenaftilen</i>)
AOX	: Adsorbable organo xenobiotics (adsorplanabilir organo-ksenobiyotikler)
BaA	: Benzo [a] anthracene (<i>Benzo [a] antrasen</i>)
BaPyr	: Benzo [a] pyrene (<i>Benzo [a] pren</i>)
BbF	: Benzo [b] fluoranthene (<i>Benzo [b] floranten</i>)
BkF	: Benzo [k] fluoranthene (<i>Benzo [k] floranthen</i>)
Bper	: Benzo [g,h,i] perylene (<i>Benzo [g,h,i] perilen</i>)
Chrys	: Chrysene (<i>Kraysen</i>)
DahA	: Dibenzo [a,h] anthracene (<i>Dibenzo [a,h] antrasen</i>)
EC	: Electrical Conductivity (<i>Elektriksel iletkenlik</i>)
ECD	: Electron Capture Detector (<i>Elektron yakalama dedektörü</i>)
EI	: Electron Impact (<i>Elektron Çarpma Etkisi</i>)
F	: Fluorene (<i>Floren</i>)
FID	: Flame Ionization Detector (<i>Alev iyonlaşma dedektörü</i>)
FL	: Fluoresans (<i>Floresans</i>)
Fluor	: Fluoranthene (<i>Floranten</i>)
GC	: Gas Chromatography (<i>Gaz kromatografisi</i>)
GLC	: Gas - Liquid Chromatography (<i>Gaz-sıvı kromatografisi</i>)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (<i>Gel geçirgenlik kromatografisi</i>)
GSC	: Gas - Solid Chromatography (<i>Gaz-katı kromatografisi</i>)
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (<i>Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi</i>)

IC	: Ion Chromatography (<i>İyon kromatografisi</i>)
Ipyr	: Indeno [1,2,3-c,d] pyrene (<i>Indeno [1,2,3-c,d] pren</i>)
LC	: Liquid chromatography (<i>Sıvı kromatografisi</i>)
LOD	: Limit of detection (<i>Dedeksiyon sınırı</i>)
LOQ	: Limit of quantification (<i>Kantitasyon sınırı</i>)
MS	: Mass Selective (<i>Kütle seçici</i>)
MSD	: Mass Selective Detector (<i>Kütle Seçici Dedektör</i>)
M/z	: Mass/valence (<i>Kütle/yük</i>)
Nap	: Naphtalene (<i>Naftalin</i>)
OCP	: Organochlorinated pesticide (<i>Organoklorlu pestisit</i>)
P	: Phenanthrene (<i>Fenantren</i>)
PC	: Paper Chromatography (<i>Kağıt kromatografisi</i>)
PCDD	: Penthachlorinated dibenzodioxane (<i>Pentaklorodibenzodioksin</i>)
PCDF	: Penthachlorinated dibenzofuran (<i>Pentaklorodibenzofuran</i>)
PCP	: Pentaklorofenol
PFBCl	: Pentafluorobenzoylchloride (<i>Penta florobenzoil klorür</i>)
pKoc	: Organic Carbon-Water Partition Coefficient (<i>Organik karbon-Su Dağılma Katsayısı</i>)
pKow	: Octanol-Water Partition Coefficient (<i>Oktanol-Su Dağılma Katsayısı</i>)
Pyr	: Pyrene (<i>Pren</i>)
RF	: Recovery Factor (<i>Geri kazanım faktörü</i>)
RSD	: Relative Standard Deviation (<i>Relatif standart sapma</i>)
SFC	: Super Critical Fluid Chromatography (<i>Süper kritik akışkan kromatografisi</i>)
SPE	: Solid Phase Extraction (<i>Katı faz ekstraksiyonu</i>)
SIM	: Selected Ion Monitoring (<i>Seçilmiş İyon İzleme</i>)
SPME	: Solid Phase Micro - Extraction (<i>Katı faz mikro-ekstraksiyonu</i>)

TLC : Thin Layer Chromatography (*İnce tabaka kromatografisi*)

UV : *Ultraviyole*

2-CP : *2-klorofenol*

2,4 DCP : *2,4 – diklorofenol*

2,4,6- TCP : *2,4,6- triklorofenol*



İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	III
ÖNSÖZ	V
KISALTMALAR	VI
İÇİNDEKİLER	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ	XII
TABLolar LİSTESİ	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Kromatografik Teknikler ile Çevre Numunelerinde Mikro Organik Kirleticilerin Analizi .	2
1.2. Çalışmanın Amacı	5
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	7
2.1. Poliklorlu Bifeniller (PCB)	7
2.1.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	7
2.1.2. PCB Üretimi ve Kullanımı	9
2.1.3. Çevre Numunelerinde PCB Seviyeleri	10
2.2. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH)	11
2.2.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	11
2.2.2. PAH Kaynakları ve Kullanımı	11
2.2.3. Çevre Numunelerinde PAH Seviyeleri	14
2.3. Klorlu Fenoller (CP)	15
2.3.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	15
2.3.2. CP Üretimi ve Kullanımı	16
2.3.3. Çevre Numunelerinde CP Seviyeleri	16
2.4. Diğer Araştırmacılar Tarafından Yapılan Çalışmalar	17

3. MATERYAL-METOT	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2. Kullanılan Aletler	23
3.3. Deneysel Çalışmalar	24
3.3.1. Cam Malzemelerin Kullanımı.....	24
3.3.2. Gaz Kromatografi Cihazları Optimum Çalışma Şartlarının Tespiti	24
3.3.3. PCB ve PAH Bileşiklerinin Aynı Organik Faza Alınması Çalışmaları	24
3.3.4. Kolon Kromatografisi Sabit Fazının Aktivasyonu ve Deaktivasyonu	25
3.3.5. Kolon Kromatografisi Sabit Fazının Doldurulması	26
3.3.6. Kolon Kromatografisi ile PCB ve PAH Bileşiklerinin Birbirinden Ayrılması	27
3.3.7. PCB-PAH Bileşiklerini Birbirinden Optimum Şekilde Ayıran Kolonun Atık Su Ekstraktı Temizleme Etkinliğinin Kontrolü	28
3.3.8. PCB-PAH Bileşiklerinin Tayini İçin Optimize Edilen Metodun Saf Su ve Atık Su Üzerinde Denenmesi	28
3.3.9. Kolon Kromatografisi ile CP Bileşiklerinin Elüsyon Profillerinin Hazırlanması	29
3.3.10. CP Bileşiklerinin Tayin Metodu için Tespit Edilen Optimum Kolonun Atık Su Ekstraktını Temizleme Etkinliğinin Kontrolü	30
3.3.11. CP Bileşiklerinin Ekstraksiyonu İçin Optimizasyon Çalışmaları	30
3.3.12. CP Bileşiklerinin Tayini İçin Optimize Edilen Metodunun Atık Su Üzerinde Denenmesi	31
3.3.13. Aynı Ekstrakta PCB, PAH ve CP Bileşiklerinin Tayini için Metot Optimizasyonu	31
3.3.14. PCB ve PAH Bileşiklerinin SPE Metodu ile Tayin Çalışmaları	32
3.3.15. CP Bileşiklerinin SPE Metodu ile Tayin Çalışmaları	32
3.3.16. PCB, PAH, ve CP Bileşikleri için GC - FID, GC – ECD ve GC - MS Tayin Sınırlarının ve Metodun Kantitasyon Sınırlarının Tespiti	33

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	34
4.1. Tespit Edilen Optimum Kromatografik Şartlar	34
4.2. PCB ve PAH Bileşikleri İçin GC-ECD, -FID ve -MS Sistemleri ile Elde Edilen Doğrusal Cevap Aralığı, LOD ve LOQ Değerleri	40
4.3. PCB ve PAH Bileşiklerinin Aynı Ekstrakta Alınması Çalışmaları	45
4.4. Kolon Kromatografisi ile PCB ve PAH Bileşiklerinin Birbirinden Ayrılması	53
4.5. PCB-PAH Bileşiklerini Birbirinden Optimum Şekilde Ayıran Kolonun Atık Su Ekstraktı Temizleme Etkinliğinin Kontrolü	77
4.6. Tüm Metodun Saf Su ve Atık Su Üzerinde Denenmesi	84
4.7. Atık Su Ortamındaki PCB ve PAH Bileşiklerinin SPE Metodu ile Tayin Çalışmaları	96
4.8. CP Bileşikleri İçin ECD Doğrusal Cevap Aralığı, LOD ve LOQ Değerleri	103
4.9. CP Bileşiklerinin Tayini İçin Kolon Kromatografisi Elüsyon Profillerinin Hazırlanması ..	104
4.10. CP Bileşiklerinin Tayini İçin Optimize Edilen Metodunun Saf Su ve Atık Su Üzerinde Denenmesi	108
4.11. Aynı Organik Faza Alınan PCB, PAH ve CP Bileşiklerinin Tayini	113
4.12. Genel Değerlendirme	116
5. KAYNAKLAR	120

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. PCB bileşiklerinin genel kimyasal yapısı	7
Şekil 2.2. Bazı PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı	9
Şekil 2.3. EPA 16-PAH bileşiklerinin kimyasal yapısı	12
Şekil 2.4. Bazı CP bileşiklerinin kimyasal yapıları	15
Şekil 3.1. Numune temizleme ve fraksiyonlama işlemlerinde kullanılan kolon sistemi....	26
Şekil 4.1. Optimum GC-FID şartlarında PAH bileşikleri standart kromatogramı, (3 ng/µL)	35
Şekil 4.2. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC-FID şartlarında n-alkan bileşikleri standart kromatogramı, (3 ng/µL)	36
Şekil 4.3. Optimum GC-ECD şartlarında PCB bileşikleri standart kromatogramı, (1 ng/µL)	38
Şekil 4.4. Optimum GC-ECD şartlarında CP bileşikleri standart kromatogramı, (1 ng/µL)	40
Şekil 4.5. a. ECD'nin PCB 28 konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı, b. MS'in <i>Nap</i> konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı, c. FID'nin <i>Nap</i> konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı	41
Şekil 4.6-a. Ekstraksiyon işlem 1'e göre PCB bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3]	46
Şekil 4.6-b. Ekstraksiyon işlem 1'e göre PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3].....	46
Şekil 4.7-a. Ekstraksiyon işlem 2'ye göre PCB bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3].....	48
Şekil 4.7-b. Ekstraksiyon işlem 2'ye göre PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3]	48
Şekil 4.8-a. Ekstraksiyon işlem 3'e göre PCB bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3].	49
Şekil 4.8-b. Ekstraksiyon işlem 3'e göre PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3].	49
Şekil 4.9. 5 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için, a. PCB 28, <i>Nap</i> , <i>Acy</i> , <i>Ace</i> bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif RF değerleri (%), b. PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değerleri, (%), c. <i>FRAKSİYON 1</i> (30mL n-heksan) ve <i>FRAKSİYON 2</i> (70 mL n-heksan) elüentlerinde tespit edilen PCB-PAH bileşiklerinin RF değerleri (%). (<i>FRAKSİYON 1</i> için GC-ECD ve GC-FID <i>FRAKSİYON 2</i> için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır), [n=4].	54

- Şekil 4.10.** 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%)..... 56
- Şekil 4.11.** 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve sikloheksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%) 58
- Şekil 4.12.** 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve etilasetat hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%)..... 58
- Şekil 4. 13.** 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için PCB-PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), a) FRAKSIYON 1 = 70 mL n-heksan, FRAKSIYON 2 = 30 mL n-heksan, b) FRAKSIYON 1 = 60 mL sikloheksan, FRAKSIYON 2 = 40 mL sikloheksan, c) FRAKSIYON 1 = 50 mL etilasetat, FRAKSIYON 2 = 50 mL etil asetat (FRAKSIYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSIYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.) 61
- Şekil 4.14.** Silika jelin aktif ve deaktif olması durumunda kimyasal yapısının şematik görünümü. 63
- Şekil 4. 15.** 10 g, % 2 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%) 65
- Şekil 4. 16.** 10 g, % 5 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%)..... 65
- Şekil 4. 17-a)** 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSIYON 1 = 50 mL n-heksan, FRAKSIYON 2 = 50 mL n-heksan) b) 10 g, % 5 deaktif silika jel kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSIYON 1 = 40 mL n-heksan, FRAKSIYON 2 = 60 mL n-heksan) (FRAKSIYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSIYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.) 66
- Şekil 4. 18.** 10 g, % 0 deaktif alüminyum oksit sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%)..... 69
- Şekil 4. 19.** 10 g, % 0 deaktif florisil sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%)..... 69
- Şekil 4.20.** 10 g, % 0 deaktif alüminyum oksit kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSIYON 1 = 60 mL n-heksan, FRAKSIYON 2 = 40 mL n-heksan) (FRAKSIYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSIYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.) .. 70
- Şekil 4.21.** 10 g, % 0 deaktif florisil kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSIYON 1 = 60 mL n-heksan, FRAKSIYON 2 = 40 mL n-heksan) (FRAKSIYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSIYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.)... 70
- Şekil 4.22.** 10 g, % 5 deaktif alüminyum oksit sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%)..... 73

- Şekil 4.23.** (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazı için, a) n-alkan, PCB ve PAH'ların tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Aey, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait elüsyon profili ve RF detayı, (%) (0-50 mL'lik fraksiyonlar n-heksan ile 50-100 mL'lik fraksiyonlar n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) karışımı ile gerçekleştirilmiştir.) 73
- Şekil 4.24.** (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kolonu için PCB-PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSIYON 1 = 50 mL n-heksan, FRAKSIYON 2 = 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) (FRAKSIYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSIYON 2 için yalnızca GC-FID analizi yapılmıştır.) 75
- Şekil 4.25.** Numune temizleme işleminde kullanılan kolon sisteminin ko-ekstrakt maddeleri giderebilme performansı, a) Temizleme öncesi GC-FID kromatogramı, b) Numune temizleme kolonundan alınan FRAKSIYON 1'e (50 mL n-heksan) ait GC-FID kromatogramı, c) Numune temizleme kolonundan alınan FRAKSIYON 2'ye (50 mL n-heksan:etilasetat, 1:1, V:V) ait GC-FID kromatogramı. 78
- Şekil 4.26.** PCB+PAH standart karışımı ilave edilmiş atık su ekstraktı için numune temizleme kolonundan alınan FRAKSIYON 1'e (50 mL n-heksan) ait GC-ECD kromatogramı. 79
- Şekil 4.27.** "Numune blank ekstraktı + standart" karışımı için temizleme kolonu FRAKSIYON 1'de tespit edilen PCB bileşiklerinin RF (%) değerleri, (Kantitasyon GC-ECD ile yapılmıştır). 81
- Şekil 4.28.** "Numune blank ekstraktı + standart" karışımı için temizleme kolonu FRAKSIYON 2'de tespit edilen PAH bileşiklerine ait RF (%) değerleri, (Kantitasyon GC-FID ile yapılmıştır). 82
- Şekil 4.29.** Atıksu ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için kullanılan metodun genel basamakları 84
- Şekil 4.30-a.** Tüm metodun saf su üzerinde denenmesi ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=3] 85
- Şekil 4.30-b.** Tüm metodun saf su üzerinde denenmesi ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=3]. 85
- Şekil 4.31.** Standart ekleme metoduna göre dozlama konsantrasyonu 2 için a) Nap bileşiği GC-FID kalibrasyon grafiği, b) Aey bileşiği GC-FID kalibrasyon grafiği, c) Nap bileşiği GC-MS kalibrasyon grafiği, d) Aey bileşiği GC-MS kalibrasyon grafiği. 94
- Şekil 4.32.** 500 ng dozlama konsantrasyonu için standart ekleme metoduna göre GC-ECD sistemi ile elde edilen a) PCB 28 bileşiği kalibrasyon grafiği, b) PCB 52 bileşiği kalibrasyon grafiği. 95
- Şekil 4.33.** Atıksu ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin tayininde kullanılan SPE metodunun genel basamakları. 96
- Şekil 4.34- a.** SPE metodunda hareketli faz olarak, n-heksan, n-pentan ve etilasetatın kullanılması ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=4] 97
- Şekil 4.34-b.** SPE metodunda hareketli faz olarak, n-heksan, n-pentan ve etilasetatın kullanılması ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=4] 97

Şekil 4.35 - a. Dozlama türü 1 ve 2 için SPE metodu ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%)	101
Şekil 4.35 - b. Dozlama türü 1 ve 2 için SPE metodu ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%)	101
Şekil 4.36. ECD'nin 2-CP bileşiğine karşı doğrusal cevap aralığı	103
Şekil 4.37. 5 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için FRAKSİYON 2'ye ait GC-ECD kromatogramı	105
Şekil 4.38. 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için FRAKSİYON 2'ye ait GC-ECD kromatogramı	105
Şekil 4.39. 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için FRAKSİYON 2'ye ait GC-ECD kromatogramı	106
Şekil 4.40. 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonunun yalnızca standart ile ve standart ilave edilmiş atık su ekstraktı ile kontrolü sonucu CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%)	107
Şekil 4.41. (atık su numune blank ekstraktı + standart) ile test edilen 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için FRAKSİYON 2 (50 mL n-heksan:etilasetat, 1:1, V:V)'ye ait GC-ECD kromatogramı	107
Şekil 4.42. Su ortamında bulunan CP bileşiklerinin tayini için kullanılan metodun genel basamakları	108
Şekil 4.43. CP bileşiklerinin tayini için sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve SPE metodunun saf su üzerinde denenmesi ile elde edilen RF değerleri, (%), [n=3]	109
Şekil 4.44. pH=2 ve pH= 6.70 değerinde yapılan ekstraksiyon sonucu CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=3]	110
Şekil 4.45. 0.5 ng/µL ve 3 ng/µL dozlama konsantrasyonları için tüm metodun kullanılması sonucu CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=3]	112
Şekil 4.46. Aynı atık su ekstraktında bulunan PCB, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için kullanılacak metodun genel basamakları	113
Şekil 4.47. (5g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kombine kolon türünde CP bileşikleri için elde edilen elüsyon profili (FRAKSİYON 1 : 50 mL n-heksan, FRAKSİYON 2: 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V), FRAKSİYON 3a, b, c, d : 25 mL etilasetat)	114
Şekil 4.48. Kombine kolon için FRAKSİYON 2 ve FRAKSİYON 3 toplamında CP bileşikleri için tespit edilen RF değerleri, (%), [n=3]	115

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Atık su ortamında bulunan PCB, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için EPA tarafından kullanılan Metot 608, Metot 610 ve Metot 604'ün genel özellikleri	4
Tablo 2.1. Bazı PCB bileşiklerinin ihtiva ettiği klor atomu sayısı, bifenil molekülündeki pozisyonu, ve IUPAC isimleri	8
Tablo 2.2. Bazı PCB bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri	8
Tablo 2.3. EPA 16-PAH bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler	13
Tablo 2.4. Bazı CP bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri	16
Tablo 3.1. PCB ve PAH bileşiklerinin aynı organik faza alınması için uygulanan sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleri	25
Tablo 3.2. PCB-PAH fraksiyonlaması için kullanılan kolon sabit fazının özellikleri (deaktivasyon derecesi ve miktarı), hareketli faz türü ve fraksiyon hacimleri	27
Tablo 3.3. Kolon deneylerinde kullanılan sabit fazın özellikleri, elüsyonda kullanılan hareketli fazın türü ve fraksiyon hacimleri	29
Tablo 4.1. Optimum GC-FID şartlarında PAH bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri	35
Tablo 4.2. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC-FID şartlarında n-alkan bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri	36
Tablo 4.3. Optimum GC-ECD şartlarında PCB bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri	37
Tablo 4.4. Optimum GC-ECD şartlarında CP bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri	40
Tablo 4.5. PCB ve PAH bileşikleri için GC-ECD, -MS ve -FID sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ değerleri ve doğrusal cevap aralıkları, (LOD ve LOQ değerleri PCB bileşikleri için pg/μL, PAH bileşikleri için ng/μL, doğrusal cevap aralığı GC-ECD, GC-FID ve GC-MS için ng/μL'dir).	44
Tablo 4.6. Ekstraksiyon işlem 1, 2 ve 3'e göre PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen ortalama RF değerleri (%), [n=3]	51
Tablo 4.7. Numune blank ekstraktı ve "numune blank ekstraktı + standart" karışımı için C_a , C_b , $(C_a - C_b)$ ve RF (%) değerleri	83
Tablo 4.8. Eksternal standart kalibrasyonuna göre yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen C_a , C_b , C_{net} ve RF değerleri (dozlama konsantrasyonu 1 için)	89

Tablo 4.9. Eksternal standart kalibrasyonuna göre yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen C_a , C_b , C_{net} ve RF değerleri (dozlama konsantrasyonu 2 için)	90
Tablo 4.10. Eksternal standart kalibrasyonuna göre GC-ECD ile yapılan kantitasyon sonucu PCB bileşikleri için elde edilen C_a , C_b , C_{net} ve RF değerleri (dozlama konsantrasyonu 1 ve 2 için).	91
Tablo 4.11. Dozlama konsantrasyonu 2 için standart ekleme metoduna göre GC-FID sistemi ile yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).....	92
Tablo 4.12. Dozlama konsantrasyonu 2 için standart ekleme metoduna göre GC-MS sistemi ile yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).....	93
Tablo 4.13. 0.5 ng/ μ L dozlama konsantrasyonu için standart ekleme metoduna göre GC-ECD ile yapılan kantitasyon sonucu PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).....	95
Tablo 4.14. Dozlama türü 1 için, atık su numune blankında ve dozlama yapılmış atık suda tayin edilen PCB ve PAH bileşikleri konsantrasyonu, $[n=4]$. (PCB, ng/L; PAH, μ g/L)	100
Tablo 4.15. Dozlama türü 2 için, atık su numune blankında ve dozlama yapılmış atık suda tayin edilen PCB ve PAH bileşikleri konsantrasyonu, $[n=4]$. (PCB, ng/L; PAH, μ g/L)	100
Tablo 4.16. CP bileşiklerine ait LOD (ng/ μ L), LOQ (ng/ μ L) ve ECD doğrusal cevap aralıkları, (ng/ μ L)	103
Tablo 4.17. 5 g, % 2 deaktif, 10 g, % 2 deaktif ve 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ile oluşturulan kolonlardan elde edilen <i>FRAKSİYON 3</i> 'te tespit edilen CP bileşiklerine ait RF değerleri, (%), $[n=3]$, ...	104
Tablo 4.18. (atık su numune blank ekstraktı + standart) ile test edilen 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için <i>FRAKSİYON 2</i> 'de tayin edilen CP bileşikleri miktarları, $[n=3]$, ...	107
Tablo 4.19. 0.5 ng/ μ L (dozlama konsantrasyonu 1) konsantrasyon ile dozlama yapılmış atık su ekstraktında ve atık su blankında tayin edilen CP miktarları (ng/ μ L) ve RF değerleri (%), $[n=3]$, ...	112
Tablo 4.20. 3 ng/ μ L (dozlama konsantrasyonu 2) konsantrasyon ile dozlama yapılmış atık su ekstraktında ve atık su blankında tayin edilen CP miktarları (ng/ μ L) ve RF değerleri (%), $[n=3]$, ...	112

1. GİRİŞ

Herhangi bir çevre numunesindeki organik kirlilik, ya numunedeki kirleticilerin neler olduğu belirtilmeden, kirletici miktarının toplam bir değerle ifade edilmesi şeklinde ya da kirletici bileşiklerin tür ve miktarlarının ayrı ayrı tanımlanması şeklinde ifade edilmektedir. Örneğin, herhangi bir su numunesine ait biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri, o su numunesinde bulunan ve mikroorganizmalar tarafından oksijen kullanılarak parçalanabilen organik maddelerin tamamının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Yine başka bir örnek olarak, herhangi bir numune adsorbe olmuş halojenli organik kirleticilerin tür ve miktarının tamamı AOX (adsorbable organo xenobiotics) parametresi ile ifade edilebilmektedir. Bu parametrelerin kullanılması ile meydana gelen kirliliğin miktarı yüzeysel olarak belirtilirken, kirliliğin hangi bileşikten kaynaklandığı hakkında herhangi bir fikir yürütmek hemen hemen imkansızdır (Sawyer ve ark., 1978).

Halbuki, günümüzde ancak hassasiyeti yüksek analitik teknikler ile tespiti mümkün olan bazı mikro organik kirleticiler, sağlık açısından çeşitli problemlere sebep olmaktadır ve miktarlarının bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Sun'i bir şekilde oluşturulan veya insanların günlük aktiviteleri sonucu oluşan bu organik bileşiklere, PCB, PAH, CP, OCP, vb., örnek olarak gösterilebilir.

PCB, PAH ve CP bileşikleri, canlı vücudunda birikebilmelerinden ve kanserojen özelliğe sahip olmalarından dolayı çevre ve insan sağlığı açısından öneme sahiptir. Bu nedenle, söz konusu bileşikler, Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (US EPA) tarafından çevre numunelerinde tayinine öncelik verilmesi gereken organik kirleticiler (öncelikli organik kirleticiler) sınıfına dahil edilmiştir (Aboul-Kassim ve ark., 2001).

1.1. Kromatografik Teknikler ile Çevre Numunelerinde Mikro Organik Kirleticilerin Tayini

Herhangi bir çevre numunesinde bulunan kirleticilerin kromatografi tekniği ile kalitatif veya kantitatif tayini için kullanılan metotlar bazı temel basamaklardan oluşmaktadır. Bunlar sırası ile;

- ❑ Kalitatif veya kantitatif tayini yapılacak olan bileşiğin numuneden ayrıldığı ekstraksiyon basamağı,
- ❑ Ekstraksiyon sırasında numuneden gelen diğer maddelerin (ko-ekstrakt), hedef bileşiklerden ayrıldığı numune temizleme (clean-up) basamağı ve,
- ❑ Kromatografik teknikler ile kalitatif ve/veya kantitatif tayinin gerçekleştirildiği ölçüm basamağıdır (Wit ve ark., 1989; Santos ve ark., 2002).

Kullanılan ekstraksiyon tekniği, numunenin fiziksel özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, sıvı numuneler için ekstraksiyon teknikleri arasında en yaygın kullanılanı, numune sıvısı ile karışmayan bir organik çözücünün kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğidir (APHA, 1985). Bunun yanında, belli miktarda sabit faz ihtiva eden kartuşlardan sıvı numunenin vakumla geçirildiği, bu sırada numunenin ihtiva ettiği kirleticilerin sabit faz tarafından tutulduğu SPE tekniği de yaygın olarak kullanılan diğer bir ekstraksiyon tekniğidir. Kirletici tür ve miktarı bakımından incelenecek numune katı halde ise, kullanılan ekstraksiyon teknikleri arasında en çok tercih edilenleri, sokslet, süper kritik akışkan ve ultrasonik ekstraksiyon teknikleridir. Söz konusu ekstraksiyon tekniklerinde, hedef bileşiklerin polar veya apolar özelliğine göre değişik çözücü veya çözücü karışımları kullanılabilir (Burford ve ark., 1993; Dankers ve ark., 1993; Fuoco ve ark., 1993; Lee ve ark., 1994; EPA 1999).

Hava numunelerinin analizinde ise, hava örnekleyici cihazlar ile vakumlanan belli bir hacim havada bulunan kirleticiler, adsorben ihtiva eden katı faz ekstraksiyon sistemleriyle bir tür filtreleme işlemi yapılarak numuneden ayrılmakta (Andersson ve ark., 1983; Bremble ve ark., 1998) ve daha sonra sokslet ekstraksiyonu ile tekrar organik faza alınabilmektedir. Bu tür ekstraksiyon işlemlerinde, hedef bileşiğin polaritesine göre değişik polaritede sabit faz kullanılabilir (Hippelein ve ark., 1993; Schantz ve ark., 1993; Schantz ve ark., 1997).

Numune temizleme basamağının amacı, ekstraksiyon aşamasında numuneden ekstrakte edilen diğer maddelerin hedef bileşiklerden ayrılarak kromatografik analizin kalitesinin artırılmasıdır. Numune temizleme basamağı sayesinde, hedef bileşikler GC analizinden önce farklı fraksiyonlarda toplamak da mümkün olabilmektedir (Bandh ve ark., 1996).

Analiz metodunun son basamağında, hedef bileşiklerin kalitatif ve kantitatif tayininin yapılabilmesi için, GC, LC, IC, vb., gibi kromatografik teknikler kullanılmaktadır (Porte ve ark., 1992; Hawhorte ve ark., 1993). Bu tekniklerinin hangisinin kullanılacağı, hedef bileşiğin polaritesi, uçuculuğu, sıcaklığa karşı dayanıklılığı, vb. gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (<http://gc.discussing.info/>).

Özet olarak, herhangi bir kirletici türünün analizi için, kullanılan metod basamaklarında uygulanacak işlemler; analizi yapılacak olan numunenin fiziksel özelliklerine ve numunede incelenecek olan hedef bileşiğin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

PCB, PAH ve CP bileşiklerinin atıksu ortamında tespiti için EPA tarafından kullanılan standart metodlar sırasıyla, Metot 608, Metot 610 ve Metot 604'tür. Söz konusu metodların genel özellikleri Tablo 1.1.'de verilmiştir (EPA 1994; EPA 1995).

Tablo 1.1. Atık su ortamında bulunan PCB, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için EPA tarafından kullanılan Metot 608, Metot 610 ve Metot 604'ün genel özellikleri.

Metot Adı	Ekstraksiyon		Numune Temizleme		Kantitasyon İşlemi	RF
	Ekstraksiyon Türü	Solvent Miktarı	Sorbent Türü ve Miktarı	Elüsyon Hacmi		
Metot 608	Sıvı-sıvı (Diklorometan)	60 mL + 60 mL	Florisil, 20 g, tamamen aktif (130 °C'de 16 saat aktive edilmiş)	Fraksiyon (Fr) 1= 200 mL etileter:n-heksan (6:94, V:V) Fr 2 = 200 mL etileter:n-heksan (15:85, V:V) Fr 3 = 200 mL etileter:n-heksan (50:50, V:V)	GC-ECD	> % 70
Metot 610	Sıvı-sıvı (Diklorometan)	60 mL + 60 mL	Silika jel, 10 g, tamamen aktif (130 °C'de 16 saat aktive edilmiş)	Fr 1 = 25 mL n-pentan Fr 2 = 25 mL n-pentan:diklorometan (60:40, V:V)	GC-FID	> % 70
Metot 604	Sıvı-sıvı (Diklorometan)	60 mL + 60 mL	Silika jel, 4 g, % 2 deaktif (130 °C'de 16 saat aktive edildikten sonra, su ile deaktifte edilmiş)	Fr 1 = 15 mL n-heksan:toluen (85:15, V:V) Fr 2 = 10 mL n-heksan:toluen (60:40, V:V) Fr 3 = 10 mL n-heksan:toluen (75:25, V:V) Fr 4 = 10 mL toluen:izopropil alkol (85:15, V:V)	GC-FID GC-ECD	> % 70

1.2. Çalışmanın Amacı

Atık su ortamında bulunan PCB, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için kullanılabilecek standart metotların (EPA Metot 608, 610 ve 604) incelenmesi halinde, genel olarak bileşik gruplarının ayrı ayrı düşünüldüğü, yani PCB bileşiklerinin tayini için tek bir metodun, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için yine farklı metotların kullanıldığı dikkati çekmektedir. Bu metotlardaki analiz basamakları metodoloji olarak genelde aynı olmasına karşılık, detayına inildiği zaman farklılık gösterebilmektedir. Örneğin, PAH tayini için kullanılan Metot 610'un numune temizleme basamağında sorbent madde olarak silika jel kullanılırken, PCB ve diğer klorlu organik kirleticilerin tayininde kullanılan Metot 608'de florisil, CP bileşiklerinin tayini için kullanılan Metot 604'te aktivasyon derecesi farklı olan silika jel kullanılmaktadır. Her üç bileşik grubu için kullanılan sorbent maddenin türü ve aktivasyon derecesi farklı olduğu için, elüsyonlarda kullanılan çözücü tür ve miktarları da birbirinden farklılık göstermektedir. Dolayısıyla, hedef bileşiklerin birisi için kullanılan metot diğeri için uygun olmamaktadır. Buna ilave olarak, standart metotların ekstraksiyon basamağında toksik özelliği yüksek çözücü kullanımının yaygın olduğu, numune temizleme basamağında kullanılan sorbent maddenin miktarı ve deaktivasyon derecesine bağlı olarak elüsyonda kullanılan çözücü miktarlarının da fazla olduğu görülmektedir (Lopez-Avila ve ark., 1988). Aynı atık su numunesinde, birden fazla kirletici grubunun (PCB, PAH ve CP) tayini yapılmak istendiği takdirde bu farklı metotları kullanmak gerekeceği için ayrıca zaman kaybı da söz konusu olacaktır.

Standart metotlar için durum genel olarak bu şekilde iken, son zamanlarda bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmaların SPME yöntemi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Ancak, bu yöntemin en önemli dezavantajlarının, numunedeki hedef bileşiklerin ekstraksiyonu aşamasında kullanılan sürenin (çalışma sıcaklığına bağlı olarak, ekstraksiyon süresi 1 saat ile 48 saat arasında değişebilmektedir), sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine kıyasla daha uzun olması ve

standart GC cihazlarına farklı şekilde ilave enjeksiyon bloklarının yerleştirilmesine ihtiyaç duyulması olduğu belirtilebilir (Poop ve ark., 2000).

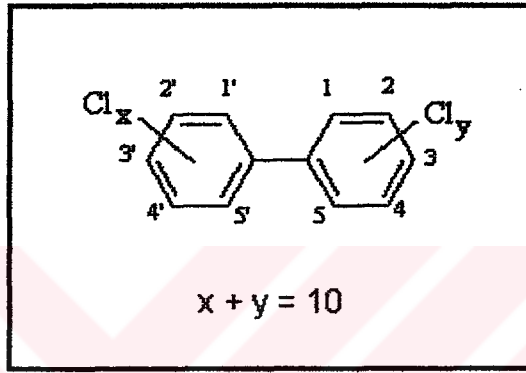
Bu sebeplerden dolayı, çalışmamızdaki amaç, atık su ortamında bulunabilen ve EPA tarafından da öncelikli organik kirleticiler sınıfına alınan PCB, PAH ve CP türü kirleticilerin tek bir analitik metot ile kantitatif olarak tayini için metot optimizasyonunu gerçekleştirmektir. Diğer bir deyişle, tek bir numune kullanılarak, farklı bileşiklerin aynı organik faza (ekstrakta) alınması, fraksiyonlama işlemi ile bileşik gruplarının GC analizinden önce birbirinden ayrılması ve kantitatif analizin bu basamaktan sonra yapılması amaçlanmıştır. Bu şekilde, üç bileşik grubu için üç farklı standart metodun kullanılması ile oluşacak aşırı organik çözücü sarfiyatının, numune temizleme işleminde kullanılacak sorbent madde ve zaman tüketiminin minimuma indirilmesi çalışmanın esas hedefini oluşturmakla birlikte, SPME yönteminin en önemli dezavantajı olan, analiz sırasındaki zaman kaybının ve teknoloji gereksiniminin en aza indirilmesi de çalışmanın diğer hedefi olarak gösterilebilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Poliklorlu Bifeniller (PCB)

2.1.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

PCB'ler, klor atomunun bifenil molekülüne bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. PCB bileşiklerinin genel kimyasal yapısı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. PCB bileşiklerinin genel kimyasal yapısı

Klor atomu sayısına ve yerleşme düzenine göre 209 adet PCB bileşiği oluşmaktadır ve bunların her biri “*kongener*” olarak ifade edilmektedir (De Voogt ve ark., 1989; Hess ve ark., 1995).

Klor atomlarının bifenil molekülündeki yerleri ve sayısına göre, IUPAC tarafından PCB bileşiklerine özel isimler verilmiştir. Bifenil molekülündeki klor atomu sayısı ve pozisyonuna göre bazı PCB bileşiklerine ait IUPAC isimleri Tablo 2.1.'de verilmiştir (Lang, 1992).

PCB bileşiklerinin en önemli kimyasal özelliği, inert bir yapıya sahip olmalarıdır. Bileşiğin ihtiva ettiği klor atomu sayısı arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Buna karşılık, PCB bileşiklerinin apolar çözücüler içinde çözünürlüğü ve biyolojik dokularda birikme özelliği oldukça yüksektir (EPA, 1980). Bazı PCB bileşiklerine ait fiziko-kimyasal özellikler Tablo 2.2.'de verilmiştir (Lang, 1992).

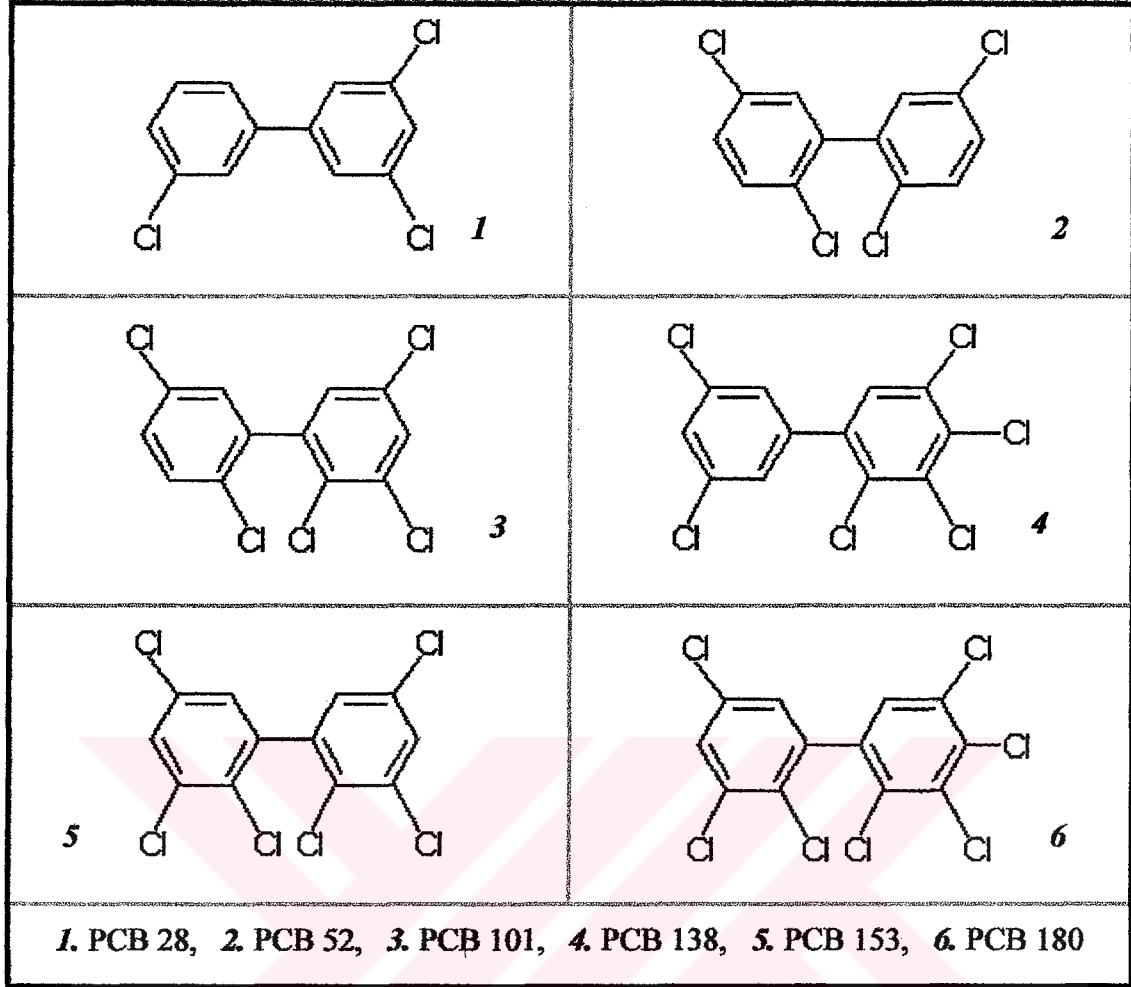
Tablo 2.1. Bazı PCB bileşiklerinin ihtiva ettiği klor atomu sayısı, bifenil molekülündeki pozisyonu, ve IUPAC isimleri

Klor Atomu Sayısı (x+y)	Klor Atomlarının Bifenil Molekülündeki Pozisyonu	IUPAC İsmi
3	2, 4, 4'	PCB 28
4	2, 2', 5, 5'	PCB 52
5	2, 2', 4, 5, 5'	PCB 101
6	2, 2', 3, 4, 4', 5'	PCB 138
6	2, 2', 4, 4', 5, 5'	PCB 153
7	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'	PCB 180

Tablo 2.1.'de belirtilen PCB'lere ait kimyasal yapılar Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı PCB bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri.

Bileşik İsmi	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (°C)	Sudaki Çözünürlüğü, (µg/L) (25 °C'de)	Buhar Basıncı, (mPa) (25 °C'de)	pK _{ow}
PCB 28	257.54	78	130	43.9	5.9
PCB 52	291.99	87	29	4.92	6.3
PCB 101	326.43	77	10	1.20	6.8
PCB 138	360.88	79	1.80	0.532	7.4
PCB 153	360.88	103	0.91	0.692	7.8
PCB 180	395.32	99	0.63	0.129	-



Şekil 2.2. Bazı PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı.

2.1.2. PCB Üretimi ve Kullanımı

İlk olarak 1881 yılında sentezlenen PCB bileşiklerinin ticari olarak ilk kullanımı, 1929 yılında Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde Aroclor ticari ismi ile başlamıştır. Daha sonra pek çok devlet değişik ticari isimler ile PCB bileşiklerini üretmiş ve kullanıma sunmuştur. Bunların en önemlileri arasında; Monsanto şirketi (ABD, Aroclor ticari ismi ile), Kanegafuchi şirketi (Japonya, Kanechlor ticari ismi ile), Bayer şirketi (Almanya, Clophen ticari ismi ile) sayılabilir. Dünyada üretilen toplam PCB miktarının ise yaklaşık 1.5 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Lang, 1992).

PCB bileşiklerinin ısıya karşı dayanıklılığı, kimyasal olarak inert özelliğe ve düşük buhar basıncına sahip olmasından dolayı, elektrik yalıtım malzemelerinde, hidrolik yağlarda, elektronik cihazların yapımında, endüstride kullanılan teknik yağlarda ve plastik malzemelerin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu bileşiklerin toksik özelliğe sahip olmasından dolayı, günümüzde ABD’de PCB’lerin üretimi sınırlandırılmış olmakla birlikte, PCB içeren atıkların depolanması ve taşınması çeşitli metotlarla kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır (EPA, 1998).

2.1.3. Çevre Numunelerinde PCB Seviyeleri

PCB’ler, hemen hemen bütün çevre numunelerinde (hava, su, toprak, sediment vb. gibi) tespit edilebilmektedir. Bu ortamlarda tayin edilen PCB seviyesi, bulunduğu numunenin yapısına ve diğer çevre şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Safe, 1990).

PCB bileşiklerinin bir ortamda bulunma potansiyeli pK_{ow} değeri ile tahmin edilmektedir. Monoklorobifenil bileşikleri için pK_{ow} değeri 4.5 civarında iken, diğer poliklorobifenil bileşikleri için bu değer > 8 ’ e kadar çıkabilmektedir. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere, PCB’lerin apolar ortamlarda birikebilme kabiliyeti oldukça yüksektir (McIntyre ve ark., 1982).

Hava numunelerinde tespit edilen PCB seviyeleri genelde pg/m^3 (Irvine ve ark., 1998), yüzey sularında ve atıksularda ng/L (Kelly ve ark., 1993; Quintana ve ark., 2002), sediment ve topraklarda ise $\mu g/kg$ düzeyindedir (Lang, 1992). PCB’ler genel olarak, endüstriyel faaliyetler sırasında meydana gelen kazalar, PCB içeren atıkların depolanması veya doğrudan atılması sonucu çevreye karışmaktadır. Çevreye karışan bu bileşiklerin bir kısmı aerobik ve anaerobik mikrobiyolojik aktivitelere maruz kalarak parçalanırken, mikrobiyolojik aktivitelere karşı daha dayanıklı olan PCB bileşikleri ise besin zincirine girerek artan konsantrasyonlarda birikebilmektedir.

PCB bileşiklerinin mikrobiyolojik aktivitelerle yapısının değişmesi, ihtiva ettiği klor atomu sayısına, klor atomunun bifenil molekülündeki pozisyonuna ve çevre şartlarına bağlı olarak değişmektedir (McGroody ve ark., 1996).

2.2. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH)

2.2.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

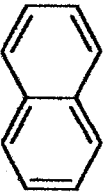
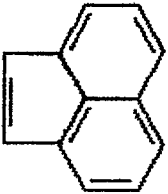
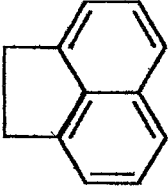
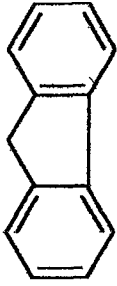
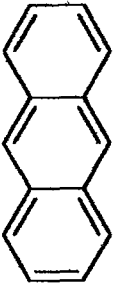
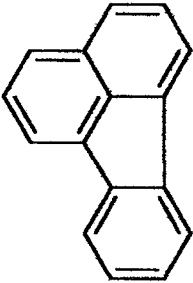
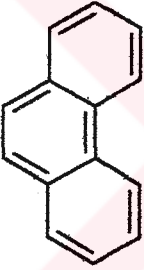
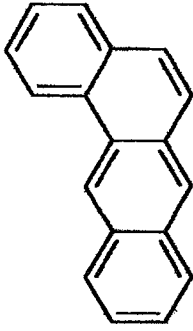
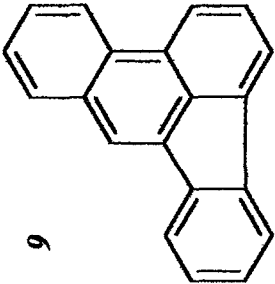
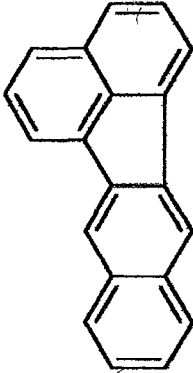
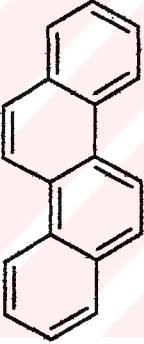
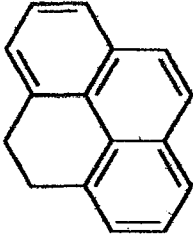
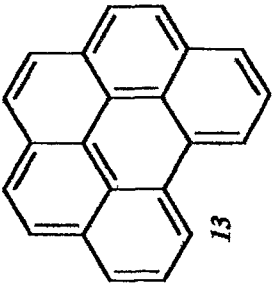
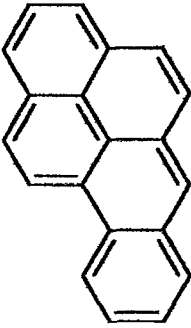
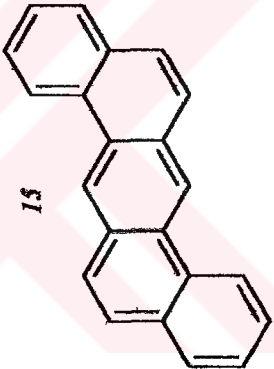
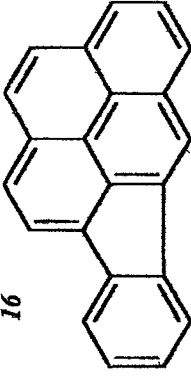
US EPA tarafından öncelikli organik kirleticiler sınıfına dahil edilen 16 adet PAH bileşiğinin adı ve kimyasal yapısı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.

Kimyasal yapılarına bağlı olarak, PAH bileşikleri organik çözücülerde kolaylıkla çözünürken, sudaki çözünürlükleri bileşikteki aromatik halka sayısı arttıkça azalmaktadır (Moreda ve ark., 1998). EPA 16-PAH bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler Tablo 2.3.'te verilmiştir (IARC, 1983).

2.2.2. PAH Kaynakları ve Kullanımı

PAH bileşikleri, insan faaliyetleri ve doğal kaynaklar sayesinde çevreye karışmaktadır. İnsan kaynaklı PAH'lar genellikle fosil yakıtlarının tam olmayan yanmalarından, motorlu taşıtların eksoz gazlarından ve atık yakma tesislerinin emisyonlarından oluşur. Doğal kaynaklı PAH'lar ise orman yangınları ve nadir de olsa volkanik faaliyetler sonucunda oluşarak çevreye karışmaktadır (Perwak ve ark., 1982; Menzie ve ark., 1992).

PAH bileşikleri arasında, *Acy*, *Ace* ve *A* ticari amaçlarla da üretilmektedir. *Ace*, asenaftekinon bileşiğinin 180-240 °C'de, Ni katalizörlüğünde, dekalin içinde, yüksek basınç hidrojenasyonuna tabi tutulmasıyla üretilbildiği gibi, petrol rafineri tesislerinin ağır fraksiyonlarından da elde edilebilmektedir. *Acy* ise, *Ace*'nin katalik olarak parçalanmasıyla elde edilmektedir (Grayson, 1978; Windholz, 1983).

				1. Nap 2. Acy 3. Ace 4. F
				5. A 6. Fluor 7. P 8. BaA
				9. BbF 10. BkF 11. Chrys 12. Pyr
				13. Bper 14. Bapyr 15. DahA 16. Ipyr

Şekil 2.3. EPA 16-PAH bileşiklerinin kimyasal yapısı.

A, petrol rafineri tesislerinin “antrasen yağı” olarak isimlendirilen fraksiyonundan elde edilebilmektedir. *Ace* ve *A* dışında kalan diğer PAH bileşikleri, herhangi bir ticari amaçtan çok, bilimsel araştırmalar için kullanılmaktadır.

A, sentetik fiber üretiminde, ağaç ürünlerini koruyucu kimyasalların ve yarı iletken malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. *Ace* ise, plastik üretiminde, bazı insektisit ve fungusitlerin yapımında kullanılmaktadır (Windholz, 1983; Hawley, 1987).

Tablo 2.3. EPA 16-PAH bileşiklerine ait bazı fiziko-kimyasal özellikler.

Bileşik İsmi	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (°C)	Sudaki Çözünürlüğü, (µg/L) (25 °C’de)	Buhar Basıncı, (*Pa, diğerleri mm Hg)	pKow
Nap	128.2	80	320	11.3 (25 °C)*	3.33
Acy	152.20	92-93	390	2.9 x 10 ⁻² (20 °C)	4.07
Ace	154.21	95	190	4.47 x 10 ⁻³ (20 °C)	3.98
F	166.2	116-117	190	3.2 x 10 ⁻⁴ (20 °C)	4.18
P	178.2	100	120	6.8 x 10 ⁻⁴ (25 °C)	4.45
Fluor	202.26	11	100-110	5 x 10 ⁻⁶ (25 °C)	4.90
A	178.2	218	76	1.7 x 10 ⁻⁵ (25 °C)	4.45
Pyr	202.3	156	77	2.5 x 10 ⁻⁶ (25 °C)	4.88
B[a]A	228.29	162	10	2.2 x 10 ⁻⁸ (20 °C)	5.61
Chrys	228.3	255-256	2.8	6.3 x 10 ⁻⁷ (25 °C)	5.16
BbF	252.3	168	1.2	5 x 10 ⁻⁷ (25 °C)	6.06
BkF	252.3	215	1.5	9.59 x 10 ⁻¹¹ (25 °C)	6.06
BaPyr	252.3	179	2.3	6.6 x 10 ⁻⁹ (25 °C)	6.06
Ipyr	276.3	163	62	≈10 ⁻¹¹ (20 °C)	6.58
DahA	278.35	262	0.05	1 x 10 ⁻¹⁰ (20 °C)	6.84
Bper	276.34	273	0.026	1.03 x 10 ⁻¹⁰ (25 °C)	6.50

2.2.3. Çevre Numunelerinde PAH Seviyeleri

Çevre numunelerinde PAH bileşiklerinin bulunma potansiyelleri, sudaki çözünürlüğü, buhar basıncı, vb., gibi fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. PAH bileşikleri, atmosferde, gaz fazında ya da partikül maddelere adsorplanmış bir şekilde bulunabilir. Atmosferde, bu iki faz arasında PAH'ların bulunabilme miktarı, bileşiğin buhar basıncına, atmosferik sıcaklığa, PAH konsantrasyonuna, partikül maddenin yapısına ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Molekül ağırlığı küçük olan PAH bileşikleri daha çok gaz fazında bulunurken, molekül ağırlığı arttıkça gaz fazındaki konsantrasyonu azalmakta buna karşılık partikül maddede adsorbe olan konsantrasyonu artmaktadır (Back ve ark., 1991; Yang ve ark., 1991; Jones ve ark., 1992). Atmosferde tespit edilen PAH konsantrasyonları genel olarak ng/m^3 seviyelerindedir (Kamens ve ark., 1986; Shane ve ark., 1990; Tan ve ark., 1992).

Su ortamında bulunan PAH'ların en önemli kaynakları, atmosferik çökeltiler ve endüstriyel deşarjlardır. Sudaki çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı su ortamında bulunan PAH'ların büyük bir kısmı, sedimentlerde veya su içinde askıdaki katı maddelere adsorbe olmuş durumdadır. Molekül ağırlığı yüksek PAH'lar, askıda katı maddelere adsorbe olarak ve sonuçta çökelerek su fazından ayrılırken, molekül ağırlığı düşük olanlar su ortamından buharlaşarak veya biyolojik olarak parçalanarak uzaklaşabilmektedir. Su numunelerinde PAH bileşikleri genel olarak ng/L seviyelerinde bulunmaktadır (Hinga ve ark., 1987; Tor ve ark., 2003).

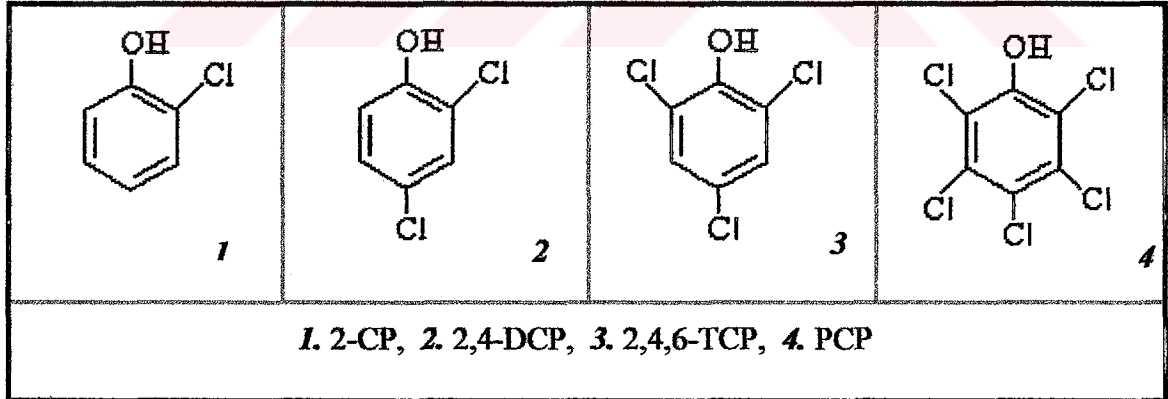
Toprak ve sediment numunelerinde PAH'ların bulunma miktarını etkileyen en önemli parametre pK_{oc} 'dir. Düşük ve orta seviyede molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerinin pK_{oc} değeri 3-4 arasında iken, yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşikleri için bu değer 5-6 arasında değişmektedir. pK_{oc} değeri arttıkça, bileşiklerin toprak ve sedimentte birikme özelliği artmaktadır. Ayrıca, toprak ve sedimentin kum, kil, silt gibi bileşen yüzdeleri de bileşiklerin birikmesinde önemli olmaktadır (Wild ve ark., 1993). Toprakta biriken bileşiklerin bir kısmı buharlaşıp ortamdan uzaklaşırken bir kısmı mikrobiyolojik aktivitelerle değişik metabolitlere

dönüşmektedir. Toprak ve sediment türü numunelerdeki PAH bileşiklerinin konsantrasyonu ise genel olarak $\mu\text{g/kg}$ seviyelerindedir (Park ve ark., 1990; Aydın ve ark., 2002).

2.3. Klorlu Fenoller (CP)

2.3.1. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Klor atomunun, fenol köktüne bağlanmasıyla 19 ayrı CP bileşiği elde edilebilmektedir. 2-CP (oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır) dışında diğer tüm CP bileşikleri oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. CP'ler oldukça keskin bir kokuya sahiptirler ve ppb gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda dahi sularda, özellikle içme sularında, istenmeyen kokulara sebep olurlar. Bazı CP bileşiklerinin kimyasal yapıları ve fiziko-kimyasal özellikleri sırasıyla Şekil 2.4. ve Tablo 2.4.'te verilmiştir (HSDB, 1998).



Şekil 2.4. Bazı CP bileşiklerinin kimyasal yapıları

Tablo 2.4. Bazı CP bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri.

Bileşik Adı	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (°C)	Suda çözünürlüğü, (mg/L) (25 °C)	Buhar Basıncı, (mm Hg) (25 °C)	pKow
2-CP	128.56	9.3	20000	0.99	2.17
2, 4-DCP	163.00	45	4500	0.09	3.2
2, 4, 6-TCP	197.45	69	434	0.0094	3.69
PCP	266.35	190	14 (20 °C)	0.00011	5.01

2.3.2. CP Üretimi ve Kullanımı

Klorlu fenollerin üretimi değişik metotlarla gerçekleştirilmektedir. Bunların en yaygın şekilde kullanılanları; yüksek sıcaklıkta, değişik katalizörler yardımıyla, fenol bileşiğine klor atomunun bağlanması ve heksaklorobenzen bileşiğinin alkali hidrolize uğratarak klorlu fenollerin elde edildiği proseslerdir (WHO, 1994). ABD’de PCP üretimi yapılmamakla birlikte, PCP dışındaki klorlu fenollerin toplam üretimi yaklaşık olarak 500 ton civarındadır (HSDB, 1998) .

Günümüzde klorlu fenoller genellikle biosit olarak kullanılmaktadır. Özellikle, 2-CP ve 4-CP bileşikleri, evlerde, hastanelerde dezenfektan madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında, monoklorofenoller, daha yüksek klor atomu içeren fenollerin üretiminde başlangıç maddesi olarak da kullanılmaktadır (WHO, 1994).

2.3.3. Çevre Numunelerinde CP Seviyeleri

Buharlaşma olayı, hem monoklorofenollerin hem de 2,4-DCP bileşiklerinin atmosfere karışmasında en etkin mekanizma olarak karşımıza çıkmaktadır. Trikloro-fenol ve tetraklorofenollerin buharlaşma özellikleri, mono ve diklorofenollere göre daha az olduğu için atmosferde daha nadir olarak tespit edilmektedir.

Bu özelliklerine rağmen, çevrede tespit edilen toplam klorlu fenollerin yaklaşık % 5'i atmosferde tespit edilmektedir (Scow ve ark., 1981).

Atmosfere CP bileşikleri veren kaynaklar arasında en önemlileri, klor içeren atıkların yakma yöntemiyle bertaraf edildiği atık yakma tesisleri ve yakıt olarak kömür kullanan termik santrallerdir. Hava numunelerinde tespit edilen klorlu fenol konsantrasyonu genel olarak $\mu\text{g}/\text{m}^3$ seviyesindedir (Thurman, 1985).

Endüstriyel deşarjlar, su ortamına karışan fenollerin en önemli kaynağını oluşturmaktadır. Yüzeysel su ortamında tespit edilen CP'lerin % 85'ini 2-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP bileşikleri oluşturmaktadır (Scow ve ark., 1981). Yüzeysel sulara CP bileşikleri deşarj eden endüstriyel faaliyetler arasında, demir-çelik, elektrikli aletler, fotoğraf malzemesi üretimi yapan tesisler, farmakolojik tesisler, organik kimyasal ve plastik üretimi yapan tesisler sayılabilir (EPA, 1981). CP'lerin pK_{ow} değerinin küçük olmasından dolayı ($\text{pK}_{\text{ow}} = 2-5$), su ortamında çözünebilen miktarı diğer organik bileşiklere göre daha fazladır. CP bileşikleri, atıksu numunelerinde mg/L, yüzeysel su numunelerinde ise ng- $\mu\text{g}/\text{L}$ seviyelerinde tespit edilebilmektedir (HSDB, 1998)

2.4. Diğer Araştırmacılar Tarafından Yapılan Çalışmalar

Çevre numunelerinde bulunan PCB, PAH, CP gibi organik kirleticilerin tayini için, diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar genel olarak iki ana grup altında incelenebilir. Bunlar;

- PAH, PCB ve fenol bileşiklerinden yalnızca bir tanesinin tayini için yapılan metot çalışmaları,
- Aynı organik faza alınan birden fazla bileşik grubunun fraksiyonlarına ayrılması için yapılan metot çalışmaları'dır.

Yalnızca bir kirletici grubunun tayini için yapılan metot çalışmaları;

Beeding ve ark. (1988), atık su ortamında bulunan PAH bileşiklerinin GC ile tayini için metot geliştirme çalışması yapmıştır. Numune temizleme işleminde kullanılacak kolonların PAH standartlarıyla test edilmesi, çalışmanın ilk basamağını oluşturmuştur. Numune temizleme basamağında, alüminyum oksit kolonundan 30 mL sikloheksan ile yapılan elüsyon hacmi 1 mL'ye konsantre edilmiş ve bu elüent daha sonra silika jel kolonundan geçirilmiştir. Silika jel kolonundan bileşiklerin elüsyonu için 215 mL sikloheksan kullanılmıştır. Ekstraksiyon basamağında sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun için, 1 L atık su numunesine üç farklı konsantrasyonda dozlama yapılmış ve ekstraksiyon işlemi toplam 250 mL (150 mL + 100 mL) sikloheksan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik ekstrakta, daha önceden tespit edilen numune temizleme işlemleri uygulanmış ve GC-FID ve GC-MS ile PAH tayinleri yapılmıştır. Tüm metodun kullanılması ile, PAH bileşikleri için GC-FID ve GC-MS kantitasyonu sonucu elde edilen RF değerleri sırası ile, % 91 ve % 74 olarak tespit edilmiştir.

Leon ve ark. (2003)'nın yapmış oldukları çalışmada, atık su ortamında bulunan PAH ve pestisit grubu bileşiklerin ekstraksiyonu için SPME tekniğinin optimizasyonu yapılmıştır. Burada, ekstraksiyon basamağında 20 x 0.5 mm boyutlarına sahip *polidimetilsiloksan* ticari ekstraksiyon materyali kullanılmıştır. Optimum ekstraksiyon süresi 14 saat olarak tespit edilmiş ve ekstraksiyon işlemi, 100 mL atık su numunesinin oda sıcaklığında 14 saat boyunca 900 devir/dakika hızda karıştırılması suretiyle yapılmıştır. Tutulan bileşiklerin desorpsiyonu ise 280 °C sıcaklıkta, 6 dakika boyunca yapılmıştır. Gaz fazına geçen numuneler sıcaklık programlı transfer hattı yardımıyla GC-MS enjektör bloğuna verilmiş ve kantitatif analiz gerçekleştirilmiştir. Leon ve ark., hedef bileşiklerin bu metot ile tayini için oldukça iyi RF değerleri ve varyasyon katsayıları elde edildiğini belirtmiştir.

Lacorte ve ark. (1999), SPE metodu ile atık su numunelerinde bulunan 17 adet fenol bileşiğinin analizini yapmışlardır. Atık su numunelerinin pH değeri 2'ye

ayarlanarak fenol bileşikleri dozlanmıştır. Deneyde ilk önce dozlama yapılan atık su numunesi cam fiber filtreden süzölmüş ve katı maddeler tutulmuştur. Filtrelenmiş numune SPE kartuşundan geçirilmiş ve 2.5 mL asetonitril–2.5 mL asetonitril:diklorometan (1:1, V:V) ile elüe edilmiştir. Elüent hacmi 1 mL'ye ayarlanarak HPLC-EC'de analiz edilmiştir. Bunun yanında, glas fiber filtredeki katı parçalar, sokslet ekstraksiyonu ile ekstrakte edilmiş ve fenollerin filtrede tutulan katı maddelerce tutulma potansiyeli incelenmiştir. Lacorte ve ark. (1999), bu çalışmadan elde ettikleri sonuçlardan hareketle metilfenol gibi polaritesi düşük olan fenol bileşiklerinin filtrede tutulduğunun, klorofenol gibi polaritesi yüksek olan fenol bileşiklerinin ise filtrede tutulmadan su numunesiyle birlikte süzöldüğü belirtilmiştir.

Murayama ve ark. (2003), su numunelerinde bulunabilen klorlu pestisitlerin tayini için metot çalışması yapmıştır. Bu çalışmada, hedef bileşiklerin su numunesinin ekstraksiyonu için aktive edilmiş karbon fiber filtre (ACFF) kullanılmıştır. Bunun için 3 L su numunesine 0.5 g ACFF bırakılmış ve 48 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırma işlemi yapılmıştır. Atık su numunesi, filtre edilmiş ve ACFF ve diğer partiküller tutulmuştur. Tutulan ACFF ve partiküller, üç kez 20 mL toluen:etanol (4:1, V:V) ile ekstrakte edilmiş ve cam yünü ile süzölmüştür. Konsantre edilen ekstrakt, Sep-Pak Plus Florisil SPE kartuşundan geçirilerek klorlu organikler tutulmuş, ve 10 mL diklorometan ile elüsyon yapılmıştır. Daha sonra 100 µL'ye konsantre edilen elüent içine internal standart (9-bromoanthracene) ilave edilerek GC-MS ile analizi yapılmıştır. Çalışmanın sonunda, metodun geri kazanım oranının pek çok hedef bileşik için % 80'den fazla olduğu belirtilmiştir.

Aynı organik faza alınan birden fazla kirletici grubunun fraksiyonlarına ayrılması için yapılan çalışmalar;

Kolb ve ark. (1995), sediment ve arıtma tesisi çamurlarındaki organik kirleticilerin tayini için multi metot çalışması yapmıştır. Bu çalışmanın temel

kısmını, kromatografik analiz öncesi polar ve apolar bileşiklerin fraksiyonlarına ayrılması oluşturmıştır. Sediment numunesinin yatay çalkalayıcıda ekstraksiyonu sonucu elde edilen organik faz ilk önce GPC'den geçirilerek makromoleküller ve biyojenik kökenli diğer bileşikler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 10 g, % 12.5 deaktif alüminyum oksit kolonundan 50 mL n-heksan ve 50 mL metanol/amonyak (99:1, V:V) elüsyonu ile sırası ile, apolar bileşikler ve polar bileşikler elüe edilmiştir. Apolar bileşikleri kendi içinde yine değişik bileşik gruplarına göre fraksiyonlamak için 10 g, % 2 deaktif silika jel kullanılmıştır. Bu kolon türünde 50 mL n-heksan:etilasetat (49:1, V:V) karışımı ile PCB ve alifatik hidrokarbonlar kolondan alınmış, PAH bileşikleri ise 50 mL n-heksan:etilasetat (48:2, V:V) karışımı ile kolondan elüe edilmişlerdir. Polar bileşiklerden fenoller, "asetilleme" tekniğine göre yapılan derivatizasyon işlemi ile apolar türevlerine dönüştürülmüştür. Derivatizasyonda kullanılan kimyasal maddenin fazlasını ve fenol türevlerini birbirinden ayırmak için 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu kullanılmıştır. 50 mL n-heksan:etilasetat (49:1, V:V) karışımı kolondan geçirilerek atılmış, 50 mL n-heksan:etilasetat (48:2, V:V) karışımı ile fenol türevleri kolondan alınarak GC-ECD, GC-FID ve GC-MS'de gerekli analizler yapılmıştır. Metodun tamamının kullanılması ile her bileşik için elde edilen RF değerinin % 80'den fazla bulunduğu belirtilmiştir.

Jang ve ark. (2001) tarafından, sediment numunelerinde bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin GC analizi öncesi birbirinden ayrılması işleminde kullanılmak üzere silika jel ile doldurulmuş kolon kromatografisinin optimizasyonu çalışılmıştır. Çalışmada, 10 g, % 0, % 1 ve % 3 gibi farklı deaktivasyon derecelerindeki silika jel kolonları için en iyi ayırma verimi % 0 deaktif silika jel kolonu ile elde edilmiştir. Ayrıca, en iyi ayırmayı veren kolon türünde, n-heksan ve n-pentan kullanılarak, değişik türdeki çözücülerin elüsyona etkileri incelenmiş ve n-pentanın bileşikleri elüe etme gücünün n-heksan ile hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. % 0 deaktif silika jel kolonundan PCB ve PAH bileşiklerini birbirinden ayırmak için kullanılacak fraksiyon hacmi 60 mL n-heksan veya 60 mL n-pentane olarak tespit

edilmiştir. PCB ve PAH bileşiklerinin RF değerlerinin % 80'den fazla olduğu belirtilmiştir.

Wolska (2002)'nin yapmış olduğu çalışmada, sediment numunelerindeki PAH ve PCB bileşiklerinin tayini için metot çalışması yapılmıştır. 20 g sediment numunesi, 200 mL diklorometan ile yatay çalkalayıcıda ekstrakte edilerek, ekstrakt hacmi 100 mL'ye konsantre edilmiştir. 100 mL hacimdeki ekstraktan 5 mL alınarak 1 g sedimentten elde edilecek ekstrakt temsil edilmiştir. Daha sonra alınan 5 mL'lik temsili hacim SPE hazır kartuşundan (silika jel sabit fazında) geçirilerek temizlenmiş (10 mL diklorometan ile elüe edilmiştir) ve eluentin 2 µL'si alınarak GC-MS'de PAH tayini yapılmıştır. Daha sonra eluent hacmi kurutularak 300 µL n-pentanda tekrar çözülmüş ve 140 °C'de 8 saat aktive edilmiş 500 mg silika jel ile hazırlanmış mikro kolondan geçirilerek temizlenmiştir. Bu kolondan PCB'lerin elüsyonu için 6 mL n-pentan kullanılmıştır. Elüent kurutulmuş ve 30 µL n-hekzan da çözülerek 2 µL'si GC-ECD'de analiz edilmiştir. Aynı işlemler, 1 g sediment numunesinin 5 mL diklorometan ile ekstraksiyonu için de yapılmış ve sonuçta PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen RF değerlerinin > % 90 olduğu belirtilmiştir.

Modoulet ve ark. (2000), PCB ve PAH bileşiklerinin karışımından oluşan standart çözeltiyi, 5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit ve 5 g, % 5 deaktif silika jel içeren kolondan geçirerek fraksiyonlarına ayırmıştır. Bunun için 40 mL n-pentan kullanılarak PCB bileşikleri kolondan önce alınmış, daha sonra sırasıyla 20 mL n-pentan:diklorometan (90:10, V:V) ve 25 mL n-pentan:diklorometan (80:20, V:V) kullanılarak PAH bileşikleri kolondan elüe edilmişlerdir. Bu çalışmada, çevre numunelerinde daha az konsantrasyonda tespit edilen orto ve non-orto PCB bileşiklerini de kendi aralarında fraksiyonlarına ayırmak için, sabit fazı [2-(1-prenil) etildimetilsilat]'tan oluşan kolonunun kullanıldığı HPLC tekniği kullanılmıştır. PCB bileşikleri GC-ECD'de, PAH bileşikleri GC-FID ve GC-MS'de analiz edilmiştir. Hedef bileşikler için elde edilen RF değerlerinin % 70 - % 120 arasında olduğu belirtilmiştir.

Lega ve ark. (1997)'nın yapmış oldukları çalışmada, arıtma tesisi çamurlarındaki öncelikli organik kirleticilerin GC-MS ile kantitasyonu için metod çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, PCB, PAH, fenolik kirleticiler, bazı pestisit türlerinin tamamı aynı ekstraktta toplanmış ve daha sonra fraksiyonlama işlemi yapılmak sureti ile bileşikler gruplara ayrılmıştır. Çamur numunesinin ekstraksiyonu sonikasyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. GPC ile ilk temizleme ve fraksiyonlama işlemi yapılmış ve flaatlar GPC'nin ilk fraksiyonu ile alınmıştır. GPC'nin ikinci fraksiyonunda ise diğer bileşikler toplanmıştır. GPC'den alınan fraksiyon 1, florisil kolonundan 50 mL dietileter:diklorometan (1:3, V:V) ile elüe edilmiş ve konsantre edilerek 1 mL toluen de tekrar çözülmüştür. GPC'den alınan ikinci fraksiyon ise 1 mL toluende tekrar çözümlenerek GC-MS'de analiz edilmiştir. Çalışmanın sonucunda, bu metod ile hedef bileşiklerin pek çoğu için RF değerleri > % 50 olarak tespit edildiği belirtilmiştir.

3. MATERYAL-METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- EPA 16-PAH karışık standart [100 ng/(μ L toluen)] (*Supelco*).
- PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180 standartları (katı) (*Promochem*).
- n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆ karışık standart [500 mg/(mL kloroform)], n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₄ karışık standart [50 mg/(mL kloroform)], n-C₂₁, n-C₂₅, n-C₂₆ (katı) (*Supelco*).
- 2-CP [sıvı, 500 mg/(mL toluen)], 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, PCP standartları (katı) (*Supelco*).
- Taç-eter (disiklo-18-crown-6,2,5,8,15,18,21-heksaoksatisiklo[20.4.0,0^{9,14}]-heksakosan) (*Merck*).
- 3,4,5,6-pentaflorobenzoilklorür (PFBCI) (*Sigma-Aldrich*).
- SPE kartuşu, (1 g, silika destekli C₁₈ sabit fazlı) ve (1 g, C₁₈ PolarPlus®) (*J&T Bakerbond*).
- Aseton, n-heksan, sikloheksan, n-heptan, n-pentan, etilasetat (*Merck*).
Alüminyum oksit 90 aktif, (0,063 – 0,200 mm), silika jel 60, (0,063 – 0,200 mm), florisil, (0,150 – 0,250 mm) (*Merck*).
- Na₂SO₄, H₂SO₄, KOH (*Merck*).
- Filtre kağıdı (mavi bantlı), 125 mm çap, 0.40 mm kalınlık, 80 g/m², (*Filtrak GmbH*).

3.2. Kullanılan Aletler

- Saf su cihazı (*Seralpur® Pro 90, Seralpur GmbH*).
- Rotary Evaporator (*Buchi B-160 Vacobox*).
- Yatay çalkalayıcı (*GFL Type 3020*).
- ECD, FID ve MS dedektörlerine sahip Gaz kromatograf (*HP 5890 Series II*).

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Cam Malzemelerin Kullanımı

Deneylerde kullanılan cam malzemelerin tamamı rutin olarak 80 °C’de yıkanmış ve ardından yine 80 °C’de kurutulmuştur. Her deneyden önce cam malzemeler sırasıyla önce aseton ile sonrada n-heksan ile en az iki kez yıkanmış ve azot gazı altında kurutularak kullanılmıştır.

3.3.2. Gaz Kromatografi Cihazları Optimum Çalışma Şartlarının Tespiti

Hedef bileşiklerin GC analizleri sırasında “*base-line separation*” elde edebilmek için, 10 ng/μL’lik 16-PAH, 3 ng/μL’lik 6-PCB, 3 ng/μL’lik CP, ve 10 ng/μL’lik n-alkan standartları kullanılmış ve GC-FID, GC-ECD ve GC-MS için optimum çalışma şartları (sıcaklık programı, taşıyıcı gaz akış hızı, vb.) belirlenmiştir.

3.3.3. PCB ve PAH Bileşiklerinin Aynı Organik Faza Alınması Çalışmaları

Ekstraksiyon işlemi, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 250 mL’lik hacme sahip ayırma hunisinde yapılmıştır. Bunun için, 10 ng/(μL aseton) konsantrasyonundaki (6-PCB ve 16-PAH) karışık standardının 300 μL’si (200 mL saf su + 10 mL metanol) içine dozlanmış ve 1 dakika süre ile ekstraksiyondan önce çalkalanarak su ile mümkün olduğunca karışması sağlanmıştır.

En uygun ekstraksiyon işleminin tespit edilebilmesi için, Tablo 3.1.’de detayları belirtilen yöntemler sırası ile, n-heksan, sikloheksan ve n-heptan çözücülerini ile denenmiştir [$n = 3$].

Tablo 3.1. PCB ve PAH bileşiklerinin aynı organik faza alınması için uygulanan sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleri.

Ekstraksiyon İşlemi	Kullanılan Çözücü Miktarları	Ekstraksiyon Süresi
1	50 mL	10 dakika
2	30 mL + 20 mL	20 dakika
3	20 mL + 20 mL + 10 mL	30 dakika

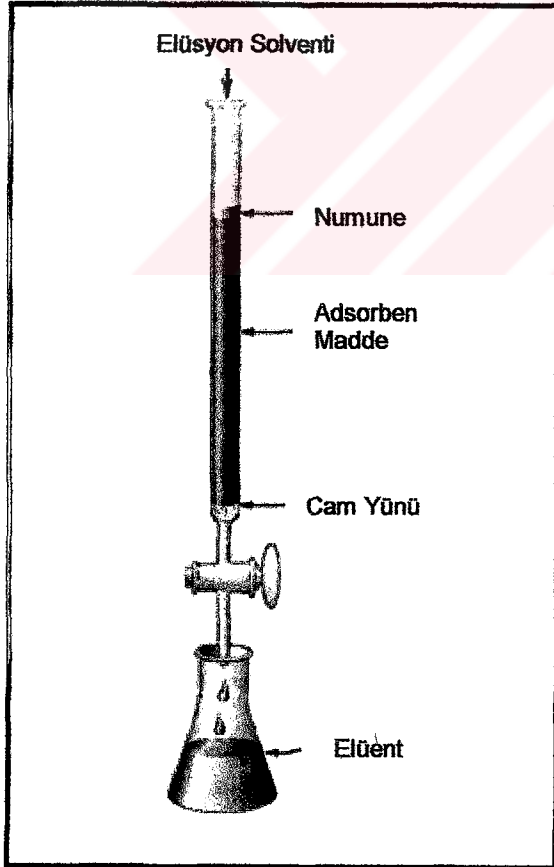
Uygulanan yöntemlerin tamamında, su fazından ayrılan organik faz içine 5 g Na_2SO_4 ilave edildikten sonra hacim 1 mL'ye konsantre edilmiş, ardından GC-ECD ve GC-FID analizleri yapılmıştır.

3.3.4. Kolon Kromatografisi Sabit Fazının Aktivasyonu ve Deaktivasyonu

Kolon sabit fazları, 210 °C sıcaklığa sahip fırında 4 saat bekletilerek aktive edilmiştir. Aktive edilmiş sorbentler desikatöre alınarak soğutulmuştur. Deneylerde kullanılan % 0 deaktif (tamamen aktif) sorbentler desikatörden sonra erlenmayere alınarak ağzı kapatılmış ve kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. Değişik deaktivasyon derecelerine sahip sabit fazları elde etmek için, sorbent üzerine gerekli miktarda saf su ilave edilmiş ve sonrasında homojen bir şekilde deaktivasyonun oluşması için minimum 3 saat süreyle yatay çalkalayıcıda 220 devir/dakika hızda çalkalama işlemi yapılmıştır. Deaktivasyonu tamamlanan sorbentler erlenmayerde ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiş ve haftada bir kere yeniden hazırlanarak kullanılmıştır.

3.3.5. Kolon Kromatografisi Sabit Fazının Doldurulması

Kolon sabit fazı ıslak doldurma tekniğine göre hazırlanmıştır. Bunun için, cam kolonun (uzunluk : 30 cm, iç çap : 1.5 cm) tabanına cam yünü yerleştirildikten sonra sırasıyla aseton ve n-heksan ile yıkanarak temizlenmiştir. Daha sonra n-heksan içinde süspansiyon haline getirilen sorbent madde, içine bir miktar n-heksan ilave edilmiş kolona hava kabarcığı oluşmayacak şekilde boşaltılmıştır. Sonrasında, 2 g Na_2SO_4 (kurutulmuş ve n-heksan içinde süspanse edilmiş halde) kolon üzerine ilave edilmiştir. Kolonun doldurulmasından sonra, sabit fazın şartlandırılması için 50 mL n-heksan, hazırlanan kolondan geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Numune temizleme ve fraksiyonlama işlemlerinde kullanılan kolon sisteminin genel görünümü Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Numune temizleme ve fraksiyonlama işlemlerinde kullanılan kolon sistemi.

3.3.6. Kolon Kromatografisi ile PCB ve PAH Bileşiklerinin Birbirinden Ayrılması

Kolon deneylerinde, PCB, PAH ve n-alkan standartlarının tamamını ihtiva eden n-heksan çözeltisi (1 mL n-heksan, her bir bileşik için konsantrasyon = 3 ng/ μ L) pastör pipeti ile kolonun üzerine transfer edilmiş ve Tablo 3.2.'de belirtilen kolon sistemlerindeki sabit ve hareketli fazlar kullanılarak elüsyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir elüsyon hacmi, 1 mL'ye konsantre edilmiş ve daha önce belirlenen optimum kromatografik çalışma şartlarında GC-ECD ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.2. PCB-PAH fraksiyonlaması için kullanılan kolon sabit fazının özellikleri (deaktivasyon derecesi ve miktarı), hareketli faz türü ve fraksiyon hacimleri.

Kolon Sabit Fazının Özellikleri	Hareketli Fazın Türü ve Elüsyon Profili için Fraksiyon Hacimleri
5 g, % 0 deaktif silika jel	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 0 deaktif silika jel	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 0 deaktif silika jel	Sikloheksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 0 deaktif silika jel	Etil asetat (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 2 deaktif silika jel	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 5 deaktif silika jel	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 0 deaktif alüminyum oksit	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 5 deaktif alüminyum oksit	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
10 g, % 0 deaktif florisil	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 100 mL)
5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel	n-Heksan (10 mL'lik fraksiyon toplam 50 mL), n-heksan-etil asetat (1:1, V:V) (10 mL'lik fraksiyonlar halinde toplam 50 mL)

3.3.7. PCB-PAH Bileşiklerini Biribirinden Optimum Şekilde Ayıran Kolonun Atık Su Ekstraktı Temizleme Etkinliğinin Kontrolü

200 mL hacminde, hedef bileşikler için herhangi bir dozlama işlemi yapılmamış atık su numunesi (numune blank), (20 mL + 20 mL + 10 mL) n-heksan kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiş ve ekstrakt hacmi 1 mL'den daha az olacak şekilde ayarlanmıştır. 10 ng/(µL aseton) konsantrasyonundaki (6-PCB ve 16-PAH) karışık standardının 300 µL'si konsantre edilen numune blank ekstraktına ilave edilmiş ve hacmi n-heksan ile 1 mL'ye ayarlanmıştır. 1 mL'lik ekstrakt, kolon (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) üzerine verildikten sonra sırası ile 50 mL n-heksan ve 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) kullanılarak elüsyonlar yapılmıştır. Her iki fraksiyon hacminin 1 mL'ye ayarlanmasından sonra, matriks etkisini gözlemek için GC-ECD ve GC-FID sistemlerindedeki kalitatif ve kantitatif analizler yapılmıştır.

3.3.8. PCB-PAH Bileşiklerinin Tayini İçin Optimize Edilen Metodun Saf Su ve Atık Su Üzerinde Denenmesi

(200 mL saf su + 10 mL metanol) karışımına, 10 ng/µL konsantrasyonundaki 16-PAH standardından 300 µL ve 1 ng/µL konsantrasyonundaki 6-PCB standardından 100 µL ilave edilmiş ve metodun tamamı "(sıvı- sıvı ekstraksiyonu, organik çözücü olarak; 20 mL + 20 mL + 10 mL n-heksan) → numune temizleme ve PCB-PAH fraksiyonlaması, kolon sabit fazı olarak; 5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel, hareketli faz olarak; fraksiyon 1 = 50 mL n-heksan (PCB fraksiyonu), fraksiyon 2 = 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) (PAH fraksiyonu) → GC-ECD ve GC-FID sistemleri ile kantitatif analizler)" uygulanarak test edilmiştir. Metodun verimliliği, hedef bileşikler için elde edilen RF değerleri ve varyasyon katsayısı değerlerine göre kontrol edilmiştir. Atık su denemelerinde, saf su üzerinde denenilen konsantrasyon dışında, 10 ng/µL konsantrasyonundaki PAH

standardından 120 µL ve 1 ng/µL konsantrasyonundaki 6-PCB standardından 50 µL ilave edilmek sureti ile iki farklı konsantrasyon için tüm metodun çalışıp çalışmadığı yine RF ve varyasyon katsayısı değerlerine göre kontrol edilmiştir. Metodun atık su numuneleri üzerinde denenmesinde, kantitasyon işlemi için gerekli olan GC kalibrasyonu, standart ekleme yöntemi ve eksternal standart kalibrasyonu kullanılmak sureti ile iki farklı şekilde yapılarak hedef bileşikler için geri kazanım oranları kontrol edilmiştir.

3.3.9. Kolon Kromatografisi ile CP Bileşiklerinin Elüsyon Profillerinin

Hazırlanması

Kullanılan derivatizasyon tekniği (asetilleme), ayırma hunisindeki 100 mL saf suya sırası ile 250 µL taç eteri, 10 µL *PFBCI* kimyasalı (1.25 µg/µL), 5 mL KOH (1 M), ve 3 µg CP standardının (300 µL, 10 ng/µL) ilave edilmesi ve 20 mL + 20 mL + 10 mL n-heksan kullanılarak toplam 30 dakika süre ile ekstraksiyon işleminin yapılması sureti ile gerçekleştirilmiştir.

Kolon ile CP bileşiklerinin elüsyon profillerinin incelenmesi için kullanılan sabit fazın miktarı, deaktivasyon derecesi, elüsyonda kullanılan hareketli fazın türü ve fraksiyon hacimleri Tablo 3.3.'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Kolon deneylerinde kullanılan sabit fazın özellikleri, elüsyonda kullanılan hareketli fazın türü ve fraksiyon hacimleri.

Kolon Sabit Fazı	Hareketli Fazın Türü ve Fraksiyon Hacimleri
5 g, % 2 deaktif silika jel	Fraksiyon 1: 20 mL n-heksan, Fraksiyon 2 : 10 mL n-heksan, Fraksiyon 3: 40 mL n-heksan:etil asetat (1:1, V:V),
10 g, % 2 deaktif silika jel	Fraksiyon 1: 40 mL n-heksan, Fraksiyon 2 : 10 mL n-heksan, Fraksiyon 3: 40 mL n-heksan:etil asetat (1:1, V:V),
10 g, % 0 deaktif silika jel	Fraksiyon 1: 40 mL n-heksan, Fraksiyon 2 : 10 mL n-heksan, Fraksiyon 3: 40 mL n-heksan:etil asetat (1:1, V:V),

3.3.10. CP Bileşiklerinin Tayin Metodu için Tespit Edilen Optimum Kolonun Atık Su Ekstraktını Temizleme Etkinliğinin Kontrolü

200 mL atık su numunesi 20 mL + 20 mL + 10 mL n-heksan ile sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve numune blank ekstrakt hacmi “< 1” mL’ye ayarlanmıştır. 10 ng/(μ L aseton) konsantrasyonundaki karışık CP standardından hazırlanan klorlu fenol standart türevlerinin 300 μ L’si konsantre edilen numune blank ekstraktına ilave edilmiş ve hacim n-heksan ile 1 mL’ye ayarlanmıştır. 1 mL’lik ekstrakt, 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonuna verildikten sonra 40 mL n-heksan ve 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) çözücileri ile elüsyonlar yapılmıştır. 40 mL n-heksan ile oluşturulan fraksiyon herhangi bir işleme tabi tutulmadan atılmış, 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) ile oluşturulan fraksiyon hacmi ise 1 mL olacak şekilde ayarlandıktan sonra GC-ECD sisteminde kalitatif ve kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.11. CP Bileşiklerinin Ekstraksiyonu İçin Optimizasyon Çalışmaları

Ekstraksiyon işlemi, sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğine göre 250 mL’lik hacme sahip ayırma hunisinde yapılmıştır. 10 ng/(μ L aseton) konsantrasyonundaki CP karışık standardının 300 μ L’si 200 mL saf suya dozlanmış ve 1 dakika süreyle ekstraksiyondan önce çalkalanarak su ile mümkün olduğunca karışması sağlandıktan sonra H_2SO_4 ile pH $\approx$ 2 değerine ayarlanmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında organik çözücü olarak sırası ile (20 mL + 20 mL + 10 mL) n-heksan ve (20 mL + 20 mL + 10 mL) diklorometan denenmiştir. Ekstraksiyon sonrası toplanan organik faza 5 g Na_2SO_4 ilave edilerek organik faz kurutulmuş ve metodun diğer basamakları sırasıyla uygulanmıştır.

3.3.12. CP Bileşiklerinin Tayini İçin Optimize Edilen Metodunun Atık Su Üzerinde Denenmesi

Atık su numunesine CP bileşiklerinin iki farklı konsantrasyonunda [10 ng/(μ L aseton) konsantrasyonundaki karışık CP standardından sırası ile 50 μ L ve 300 μ L ilave edilmek sureti ile] dozlama yapılmış ve tüm metot “sıvı sıvı ekstraksiyon, organik çözücü olarak; 20 mL + 20 mL + 10 mL n-heksan $\rightarrow$ derivatizasyon $\rightarrow$ numune temizleme, kolon sabit fazı olarak; 10 g, % 2 silika jel, hareketli faz olarak; fraksiyon 1 = 40 mL n-heksan, fraksiyon 2 = 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) (CP fraksiyonu) $\rightarrow$ GC-ECD sistemi ile kantitatif analiz” uygulanarak test edilmiştir. Metodun verimliliği, hedef bileşiklerin RF ve varyasyon katsayısı değerlerine göre kontrol edilmiştir.

3.3.13. Aynı Ekstraktta PCB, PAH ve CP Bileşiklerinin Tayini için Metot Optimizasyonu

PCB bileşiklerini PAH bileşiklerinden optimum şekilde ayıran kolon sistemine [sabit faz olarak; 5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel; hareketli faz olarak; 50 mL n-heksan ve 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V)], 1 mL karışık CP standardı (3 ng/ μ L konsantrasyonundaki karışık standarttan 1 mL) verilerek 50 mL n-heksan ve 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) fraksiyonları ile elüsyonlar yapılmıştır. Bu fraksiyonlardan yalnızca 50 mL n-heksan:etilasetat fraksiyonu için CP bileşiklerinin tayini yapılmıştır. Bu fraksiyonlara ilave olarak, etilasetat ile dört ayrı 25 mL’lik fraksiyon daha oluşturularak söz konusu kolon için CP bileşiklerinin elüsyon profili incelenmiştir.

3.3.14. PCB ve PAH Bileşiklerinin SPE Metodu ile Tayin Çalışmaları

Ekstraksiyon basamağında, sabit faz olarak 1 g, silika-C₁₈ bulunduran hazır SPE kartuşları da denenmiştir. Bu yöntemde, ilave herhangi bir numune temizleme işlemi yapılmamıştır. Ekstraksiyon kartuşunun, kullanımından önce, temizlenmesi ve şartlandırılması için sırası ile 10 mL metanol ve 10 mL saf su kartuştan geçirilmiştir. Daha sonra kartuş kurumadan su numunesi ekstrakte edilmeye başlanmıştır (Baker, 2002).

Metodun çalışıp çalışmadığı ilk olarak saf su ile kontrol edilmiş ve daha sonra atık su denemeleri yapılmıştır. Bunun için, 10 ng/(µL aseton) konsantrasyonundaki 16-PAH standardından 120 µL, 1 ng/(µL aseton) konsantrasyonundaki 6-PCB standardından 100 µL ilave edilen 1 L su numunesine vakum uygulanarak ekstraksiyon kartuşundan geçmesi sağlanmıştır. Numunenin tamamı ekstrakte edildikten sonra kartuş kurutulmuş ve 15 mL hacmindeki değişik solventlerle (n-heksan, n-pentan, etilasetat) elüsyon denemeleri yapılmıştır. Elüsyon hacimleri 1 mL'ye ayarlanarak GC-FID ve GC-ECD kantitasyonları yapılmıştır. Söz konusu bileşiklerin RF ve varyasyon katsayısı değerlerine göre, hazır SPE kartuşlarının su ve atık su ortamındaki PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için kullanılabilirliği incelenmiştir.

3.3.15. CP Bileşiklerinin SPE Metodu ile Tayin Çalışmaları

CP bileşiklerinin katı faz ekstraksiyonu deneylerinde 1 g, C₁₈ PolarPlus® hazır ekstraksiyon kartuşu kullanılmıştır. Kartuşun şartlandırılması 10 mL metanol ve 10 mL su ile yapıldıktan sonra 1 L su numunesine 10 ng/(µL aseton) konsantrasyonundaki karışık CP standardından 100 µL ilave edilerek ekstraksiyon yapılmıştır. Elüsyon işleminde çözücü olarak 15 mL etilasetat kullanılmıştır. Hedef bileşiklerin kartuştan elüsyonu ve derivatizasyon işlemi sonrasında daha önce tespit edilen optimum numune temizleme işlemi yapılmıştır. Metodun verimliliği yine RF ve varyasyon katsayısı değerlerine göre kontrol edilmiştir.

3.3.16. PCB, PAH ve CP Bileşikleri için GC - FID, GC - ECD ve GC - MS Tayin Sınırlarının ve Metodun Kantitasyon Sınırlarının Tayini

PAH bileşikleri için, FID dedektörü tayin sınırlarının ve tüm metodun kantitasyon sınırlarının tespiti için, doğrusal cevap aralığındaki en küçük standart çözeltinin (*Nap, Acy, Ace, F, P, A bileşikleri için 0.25 ng/μL, diğer PAH bileşikleri için ise 0.50 ng/μL*) 5 kez FID sinyal değerleri alınmış ve bu değerlerin standart sapması (S) hesaplanmıştır. Hesaplanan standart sapma değeri her bir bileşik için elde edilen doğrusal cevap aralığındaki kalibrasyon grafiği denklemindeki eğime (m) bölünerek FID dedektörünün tayin edebildiği en küçük konsantrasyon değeri (LOD) “ng/μL” biriminde hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1). LOQ değeri ise elde edilen LOD değerinin Eşitlik 3.2.’de yerine yazılması sureti ile “ng/μL” olarak bulunmuştur.

$$LOD_{3S} = 3 \times S \times (1/m) \quad (3.1)$$

$$LOQ = 10 \times S \times (1/m) \quad (3.2)$$

Ayrıca, PAH bileşiklerinin GC-MS sisteminde LOD ve LOQ değerlerinin tespitinde doğrusal cevap aralığındaki en küçük standart çözeltinin (*Nap, Acy, Ace, F, P, A bileşikleri için 0.10 ng/μL, diğer PAH bileşikleri için ise 0.20 ng/μL*) 5 kez MS sinyal değeri alınmış ve yukarıda izah edilen yöntemle göre LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır.

PCB ve CP bileşiklerinin GC-ECD sisteminde LOD ve LOQ değerlerinin tespitinde ise sırası ile, 10 pg/μL ve 200 pg/μL konsantrasyondaki standart çözeltilere ait ECD sinyal değerlerine ait standart sapma değerleri ve kalibrasyon grafiklerindeki eğim değerleri kullanılarak yine Eşitlik 3.1. ve 3.2’ye göre LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Tespit Edilen Optimum Kromatografik Şartlar

Daha önce ifade edildiği gibi, çalışmanın ilk aşamasında, hedef bileşiklere (PAH, PCB ve CP) ait standart çözeltiler kullanılarak GC sistemleri için optimum çalışma şartları tespit edilmiştir. Kullanılan GC cihazına ait özellikler ve tespit edilen optimum çalışma şartları aşağıda belirtilmiştir.

PAH ve n-Alkan Bileşiklerinin Tayini İçin Tespit Edilen Optimum GC-FID Şartları

Gaz Kromatograf : HP 5890 Series II, HP 7673 autosampler (*Hewlett Packard*)

Enjektör : split/splitless (splitless 0.75 dakika)

Sıcaklık : 280 °C

Enjeksiyon Hacmi : 1 µL (10 µL *Hamilton Series 701*)

Hareketli faz : Helyum (akış hızı : 2.39 mL/dakika)

Kolon : DB-5 fused silika kılcal kolon (*J&W Scientific*)

Film kalınlığı : 0.25 µm , iç çapı : 0.25 mm, uzunluk : 30 m

Sıcaklık Programı : 60 °C (2 dakika) → 10 °C/dakika → 200 °C (2 dakika) → 4 °C/dakika → 300 °C (10 dakika), Çalışma süresi : 53 dakika

Ana hedefimiz PAH bileşiklerinin tayini olduğundan dolayı, n-alkan bileşiklerinin yukarıda belirtilen sıcaklık programında GC kolonunda bekleme süreleri tespit edilerek PAH tayinine etkisi incelenmiştir.

Dedektör : FID

Sıcaklık : 280 °C

Tamamlayıcı gaz ve akış hızı : Azot gazı, 48.3 mL/dakika

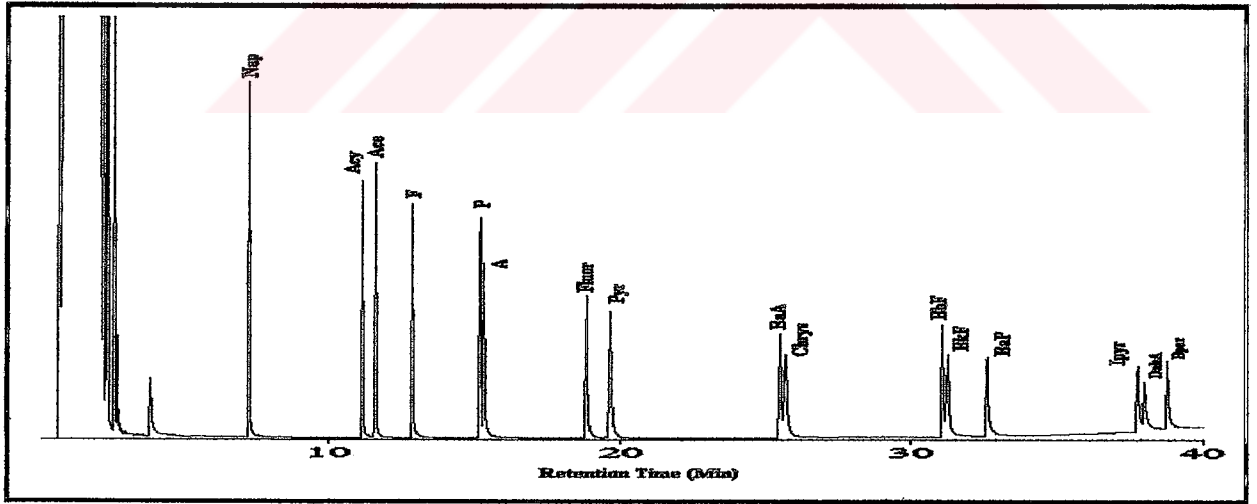
Yanıcı gaz : Hidrojen (175 kPa),

Yakıcı gaz : Sentetik hava (275 kPa),

İntegratör : HP 3396 A

Tablo 4.1. Optimum GC-FID şartlarında PAH bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri.

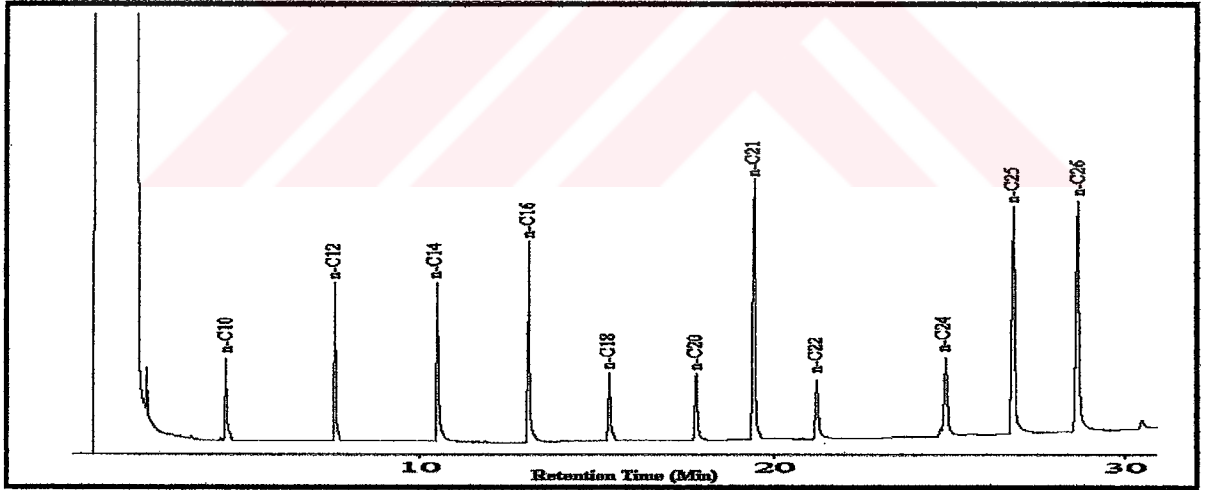
Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika	Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika
Nap	7.37	BaA	25.78
Acy	11.26	Chrys	25.97
Ace	11.73	BbF	31.40
F	13.02	BkF	31.53
P	15.35	BaP	32.91
A	15.46	Ipyr	38.14
Fluor	19.03	DahA	38.36
Pyr	19.87	Bper	39.14



Şekil 4.1. Optimum GC-FID şartlarında PAH bileşikleri standart kromatogramı, (3 ng/μL).

Tablo 4.2. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC-FID şartlarında n-alkan bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri.

Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika	Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika
n-C ₁₀	4.55	n-C ₂₁	19.84
n-C ₁₂	7.59	n-C ₂₂	21.59
n-C ₁₄	10.71	n-C ₂₄	25.48
n-C ₁₆	13.11	n-C ₂₅	27.14
n-C ₁₈	15.63	n-C ₂₆	28.97
n-C ₂₀	18.19		



Şekil 4.2. PAH bileşikleri için tespit edilen optimum GC-FID şartlarında n-alkan bileşikleri standart kromatogramı, (3 ng/μL).

PCB Bileşiklerinin Analizi için Tespit Edilen Optimum GC-ECD Şartları

Gaz Kromatograf : HP 5890 Series II, HP 7673 Autosampler (*Hewlett Packard*)

Enjektör : Split/splitless (splitless 0.75 dakika)
Sıcaklık : 280 °C

Enjeksiyon Hacmi : 1 µL (10 µL *Hamilton Series 701*)

Hareketli faz : Helyum (akış hızı : 1.04 mL/dakika)

Kolon : DB-5 fused silika kılcal kolon (*J&W Scientific*)
Film kalınlığı : 0.25 µm , iç çapı : 0.25 mm, uzunluk : 30 m

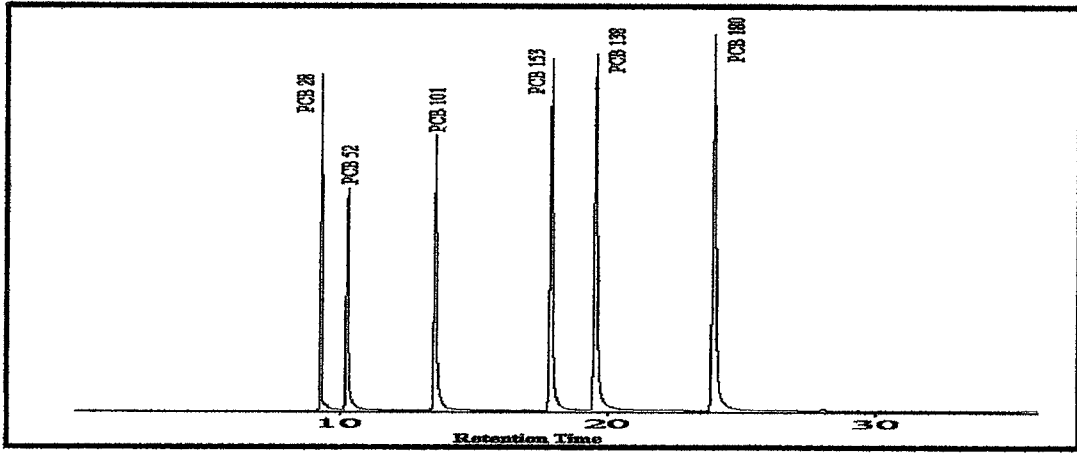
Sıcaklık Programı : 60 °C → 40 °C/dakika → 200 °C → 2 °C/dakika → 260 °C
→ 20 °C/dakika → 300 °C (10 dakika), Çalışma süresi : 45.5 dakika

Dedektör : ⁶³Ni-ECD
Sıcaklık : 300 °C,
Tamamlayıcı gaz ve akış hızı : Azot gazı, 46.6 mL/dakika

İntegratör : HP 3396 A

Tablo 4.3. Optimum GC-ECD şartlarında PCB bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri.

Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika	Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika
PCB 28	9.22	PCB 153	17.58
PCB 52	10.12	PCB 138	19.17
PCB 101	13.36	PCB 180	23.46



Şekil 4.3. Optimum GC-ECD şartlarında PCB bileşikleri standart kromatogramı, (1 ng/µL).

PAH ve n-alkan Bileşiklerinin Analizi İçin Tespit Edilen Optimum GC-MS Şartları:

Gaz Kromatograf : HP 5890 Series II, HP 7673 autosampler (Hewlett Packard)

Enjektör : Split/splitless (splitless süresi : 1 dakika)

Sıcaklık : Elektronik programlanabilir enjektör sistemi,
80 °C → 12 °C/s → 350 °C (2 s)

Enjeksiyon Hacmi : 1 µL (10 µL Hamilton Series 701)

Hareketli faz : Helyum, 0.8 mL/dakika (sabit akış hızı)

Kolon : DB-5 MS fused silica kılcal kolon (J&W Scientific)

Film kalınlığı : 0.25 µm, iç çapı : 0.25 mm, uzunluk : 30 m

Sıcaklık Programı : SIM Modunda PAH tayini için : 60 °C (4 dakika) →

15 °C /dakika → 160 °C → 3 °C/dakika → 280 °C (10 dakika)

Çalışma süresi : 60.60 dakika

SIM Modunda n-alkan tayini için : 40 °C (1 dakika) →

15 °C /dakika → 170 °C → 5 °C/dakika → 250 °C →

12 °C/dakika → 310 °C (10 dakika)

Çalışma süresi : 58 dakika

Dedektör : MSD (HP 5971 A)
 Transfer yüzeyi sıcaklığı : 280 °C
 İyonlaştırıcı etki : EI
 İyonlaştırıcı enerji : 70 eV

PAH'lar için M/z değerleri : Nap: 129, 128, 127, Acy:153, 152, 151, Ace:154, 153, 152, F:167, 166, 165, P: 179, 178, 176, A:179, 178, 176, Fluor: 203, 202, 201, Pyr:203, 202, 201, BaA: 229, 228, 226, Chrys: 229, 228, 226, BbF: 253, 252, 250, BkF: 253, 252, 250, BaP: 253, 252, 251, Ipyr: 277, 276, 138, DahA: 279, 278, 139, Bper: 277, 276, 138.

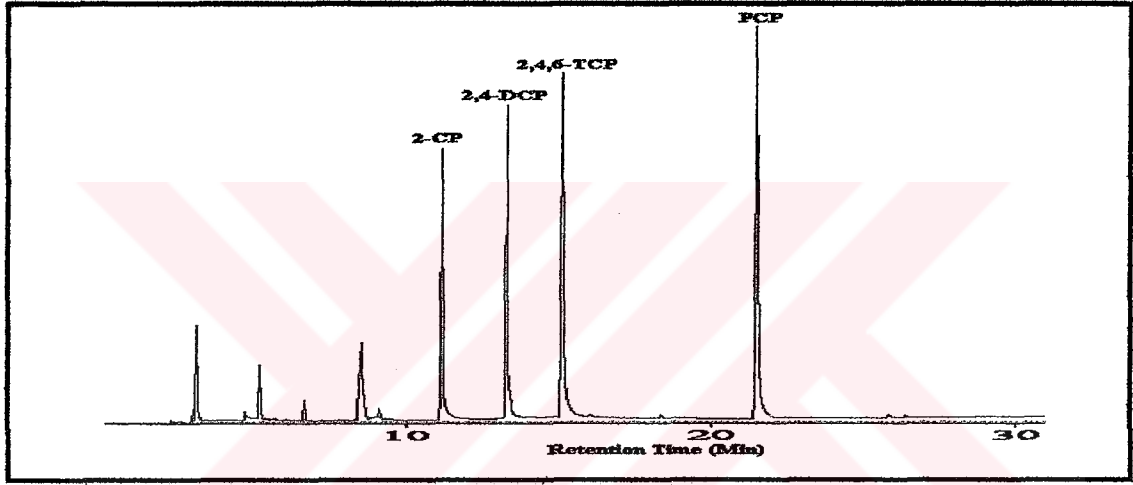
n-alkanlar için M/z değerleri : n-C₁₀ n-C₂₆ : 57, 99.

CP bileşiklerinin Analizi için Tespit Edilen Optimum GC-ECD Şartları:

Gaz Kromatograf : HP 5890 Series II, HP 7673 autosampler (Hewlett Packard)
 Enjektör : Split/splitless (splitless 0.75 dakika)
 Sıcaklık : 280 °C
 Enjeksiyon Hacmi : 1 µL (10 µL Hamilton Series 701)
 Hareketli faz : Helyum (akış hızı :1.15 mL/dakika)
 Kolon : DB-5 fused silika kılcal kolon (J&W Scientific)
 Film kalınlığı : 0.25 µm , iç çapı : 0.25 mm, uzunluk : 30 m
 Sıcaklık Programı : 60 °C (1dakika) → 20 °C/dakika → 170 °C → 5 °C/dakika
 → 280 °C (15 dakika), Çalışma süresi : 43.5 dakika
 Dedektör : ⁶³Ni-ECD
 Sıcaklık : 300 °C,
 Tamamlayıcı gaz ve akış hızı : Azot gazı, 47.1 mL/dakika,
 İntegratör : HP 3396 A

Tablo 4.4. Optimum GC-ECD şartlarında CP bileşiklerinin DB-5 kolonundan çıkış süreleri.

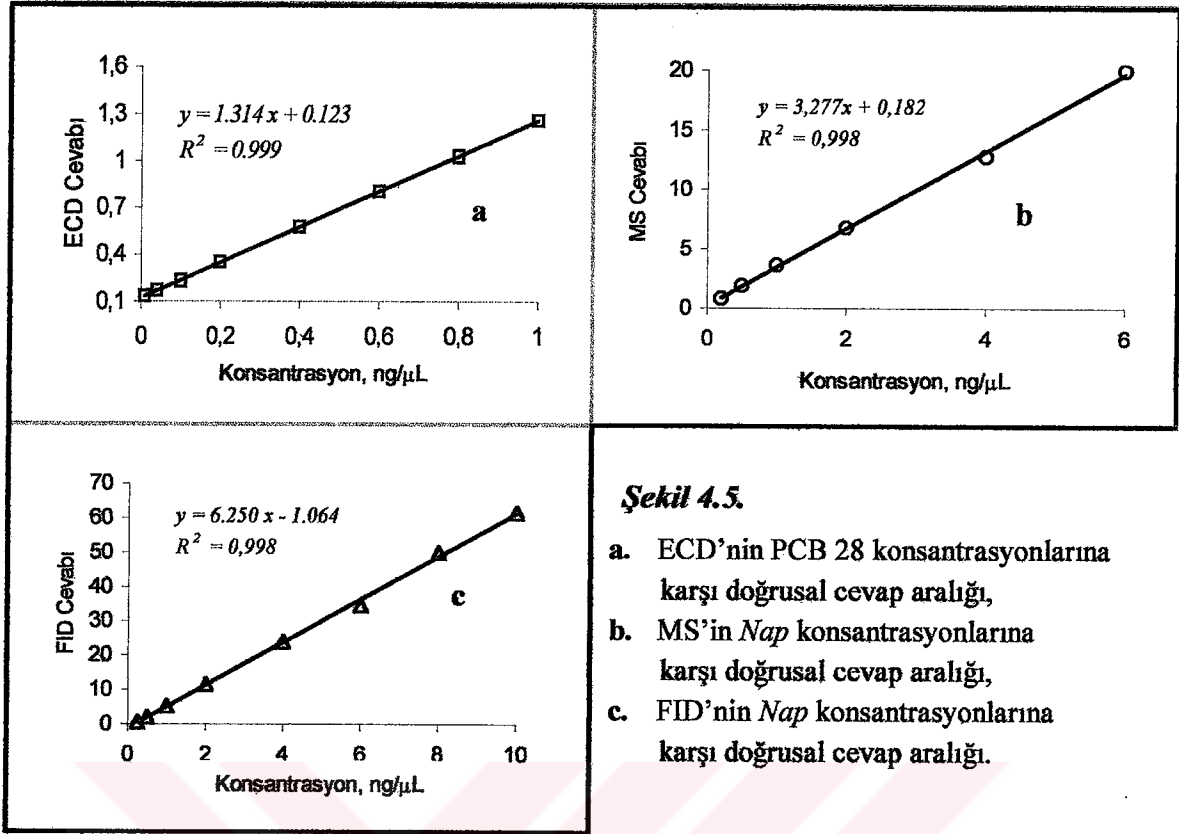
Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika	Bileşik	Kolondan çıkış süresi, dakika
2-CP	11.16	2,4,6-TCP	15.13
2,4-DCP	13.95	PCP	21.50



Şekil 4.4. Optimum GC-ECD şartlarında CP bileşikleri standart kromatogramı, (1 ng/μL).

4.2. PCB ve PAH Bileşikleri İçin GC-ECD, -FID ve -MS Sistemleri ile Elde Edilen Doğrusal Cevap Aralığı, LOD ve LOQ Değerleri

ECD'nin PCB 28'e, MS ve FID'nin *Nap*'a karşı doğrusal cevap aralıkları sırası ile Şekil 4.5-a, b ve c.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5.

- ECD'nin PCB 28 konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı,
- MS'in *Nap* konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı,
- FID'nin *Nap* konsantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı.

Diğer bileşikler için dedektörlere ait doğrusal cevap aralıkları Tablo 4.5.'te verilmiştir. GC-ECD, -FID ve -MSD sistemleri ile hedef bileşikler için tayin sınırının (LOD) ve kantitasyon sınırının (LOQ) hesaplanmasına örnek olması bakımından GC-FID sisteminde *Nap* bileşiği için LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanması aşağıda izah edilmiştir.

Standart çözelti (0.25 ng/μL)'nin beş kez okutulması sonucu elde edilen FID sinyal standart sapma değeri $S = 0.132$ 'dir. Elde edilen bu standart sapma değerinden LOD_{3S} , Eşitlik 3.1 kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$LOD_{3S} = 3 \times S \times (1/m) = 3 \times 0.132 \times (1/6.25) = 0.0633 \text{ ng/}\mu\text{L}$$

$$LOQ = 10 \times S \times (1/m) = 3.33 \times LOD_{3S} = 3.33 \times 0.0633 = 0.2107 \text{ ng/}\mu\text{L}$$

Nap bileşiği için FID ile elde edilen LOD ve LOQ değerleri sırası ile 0.06 ng/ μ L ve 0.21 ng/ μ L olarak alınmıştır. Aynı şekilde diğer bileşikler için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri Tablo 4.5.'te verilmiştir.

Kromatografik analizlerde kullanılan dedektörün konsantrasyona karşı cevabı, dedektörün hassasiyetine ve fiziki yapısına bağlıdır. Başka bir deyiş ile, dedektörün eski veya yeni olması, bakımı vb. gibi faktörler, bileşiklere olan duyarlılığını etkilemektedir. Örneğin, FID dedektörü için hidrojen, oksijen ve make-up gazlarının, ECD dedektörü için yine make-up gazının yeterliliği ve kalitesi, laboratuvar ortamındaki hava ve nemin GC sistemine sızması, dedektör duyarlılığını etkileyen faktörlerin başında gelmektedir (Robards ve ark.,1994). Bu şartların tam anlamıyla sağlanıp sağlanmadığına bağlı olarak, bir dedektör oldukça düşük bir konsantrasyona duyarlı olabilirken, benzer prensibe göre çalışan diğer bir dedektör aynı konsantrasyona cevap vermeyebilir. Bu sebepten dolayı, LOD kavramının göreceli bir kavram olduğu ve kullanılan teknik imkanlara bağlı olarak değiştiği düşünülmektedir.

Taylor (1987)'a göre, numune içindeki hedef bileşiklerin tayin edildiği minimum konsantrasyonu ifade eden LOQ ise LOD değerleri arasında $LOQ = 3.33 \times LOD$ bağıntısı bulunmaktadır.

Çalışmamızda, PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen LOD ve LOQ değerlerinin Madoulet ve ark.(2000)'nın yapmış oldukları çalışmadan elde edilen değerler ile karşılaştırılması halinde, sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Öyleki, Madoulet ve ark. (2000)'nın PCB bileşikleri için tespit ettikleri LOD değerleri yaklaşık olarak 0.5 – 3.0 pg/ μ L arasında değişmektedir. Buna bağlı olarak LOQ değerleri de 1.5 – 9.0 pg/ μ L arasında tespit edilmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada, PCB bileşiklerine ait LOD ve LOQ aralıkları ise sırasıyla, 2.5 – 4.2 pg/ μ L ve 8.4 – 13.9 pg/ μ L arasında bulunmuştur. PAH bileşikleri için GC-MS sonuçlarının karşılaştırılması halinde, Madoulet ve ark. (2000), LOD ve LOQ değerlerini sırasıyla 0.05 – 0.19 ng/ μ L ve 0.17 - 0.62 ng/ μ L

arasında tespit etmiştir. Çalışmamızda, GC-MS ile elde ettiğimiz LOD ve LOQ sonuçları ise 0.02 - 0.10 ng/ μ L ve 0.08 – 0.33 ng/ μ L arasında değişmektedir.

Yine, GC-FID için PAH sonuçları incelendiğinde, Madoulet ve ark. (2000), LOD ve LOQ değerlerinin sırası ile 0.90 – 2.47 ng/ μ L ve 3.0 – 8.3 ng/ μ L arasında değiştiğini belirtmiştir. Çalışmamızda elde edilen söz konusu değerlerin Madoulet ve ark. (2000) tarafından bulunan değerlerden daha düşük olduğu yani, 0.06 – 0.20 ng/ μ L ve 0.21 – 0.67 ng/ μ L arasında olduğu görülmüştür.

Tespit edilen LOD ve LOQ değerleri, daha sonra yapılan ekstraksiyon ve kolon kromatografisi çalışmalarına ait sonuçların, saf su ve atık su dozlama deneylerinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi aşamasında kullanılmıştır.



Tablo 4.5. PCB ve PAH bileşikleri için GC-ECD, -MS ve -FID sistemleri ile elde edilen LOD, LOQ değerleri ve doğrusal cevap aralıkları, (LOD ve LOQ değerleri PCB bileşikleri için pg/ μ L, PAH bileşikleri için ng/ μ L, doğrusal cevap aralığı GC-ECD, GC-FID ve GC-MS için ng/ μ L'dir).

Bileşik	GC-ECD		GC-MS		GC-FID		Lineer aralık (GC-ECD) ^b	Lineer aralık (GC-MS)	Lineer aralık (GC-FID)
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ			
PCB 28	2.53	8.43	^a	-	-	-	0.01 – 1.00	-	-
PCB 52	3.26	10.88	-	-	-	-	0.01 – 1.00	-	-
PCB 101	3.28	10.95	-	-	-	-	0.01 – 1.00	-	-
PCB 138	4.17	13.91	-	-	-	-	0.01 – 1.00	-	-
PCB 153	3.86	12.87	-	-	-	-	0.01 – 1.00	-	-
PCB 180	2.80	9.33	-	-	-	-	0.01 – 1.00	-	-
Nap	-	-	0.02	0.08	0.06	0.21	-	0.10 – 6.00	0.25 – 10.00
Acy	-	-	0.03	0.09	0.07	0.22	-	0.10 – 6.00	0.25 – 10.00
Ace	-	-	0.05	0.15	0.08	0.27	-	0.10 – 6.00	0.25 – 10.00
F	-	-	0.05	0.16	0.10	0.32	-	0.10 – 6.00	0.25 – 10.00
P	-	-	0.05	0.18	0.11	0.36	-	0.10 – 6.00	0.25 – 10.00
A	-	-	0.05	0.17	0.10	0.34	-	0.10 – 6.00	0.25 – 10.00
Fluor	-	-	0.09	0.29	0.13	0.43	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
Pyr	-	-	0.08	0.27	0.18	0.61	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
BaA	-	-	0.08	0.26	0.19	0.62	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
Chrys	-	-	0.09	0.29	0.19	0.64	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
BbF	-	-	0.09	0.30	0.18	0.59	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
BkF	-	-	0.09	0.31	0.18	0.60	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
BaP	-	-	0.08	0.27	0.20	0.66	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
Ipyr	-	-	0.10	0.33	0.20	0.67	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
DahA	-	-	0.10	0.33	0.20	0.67	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00
Bper	-	-	0.10	0.33	0.20	0.67	-	0.20 – 6.00	0.50 – 10.00

^a : Hesaplanmamıştır, ^b : Kolon ve ekstraksiyon optimizasyonu deneylerinde 0.25 - 6.00 ng/ μ L'den oluşan kalibrasyon grafiği kullanılmıştır.

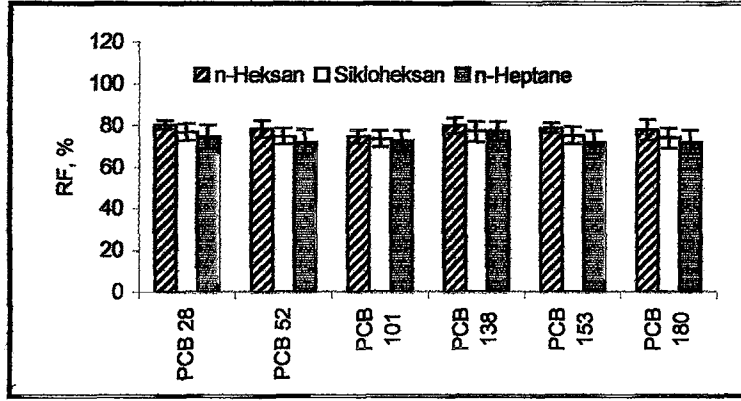
4.3. PCB ve PAH Bileşiklerinin Aynı Ekstrakta Alınması Çalışmaları

PAH, PCB, PCDD, ve PCDF türü bileşiklerin su numunelerinden ekstraksiyonu için en yaygın kullanılan tekniğin “sıvı-sıvı ekstraksiyonu” olduğu Brun ve ark. (1991), Eitzer ve ark. (1989) tarafından belirtilmiştir. Bu sebepten dolayı, çalışmamızda, PCB ve PAH bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerinin düşük, organik fazdaki çözünürlüklerinin yüksek olmasından yararlanılarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile söz konusu bileşikler su fazından organik faza alınmaya çalışılmıştır. PCB ve PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu sırasında saf suyun pH değerinde (6.82 ± 0.31 , $n = 4$) herhangi bir değişiklik yapılmamıştır (IARC, 1983).

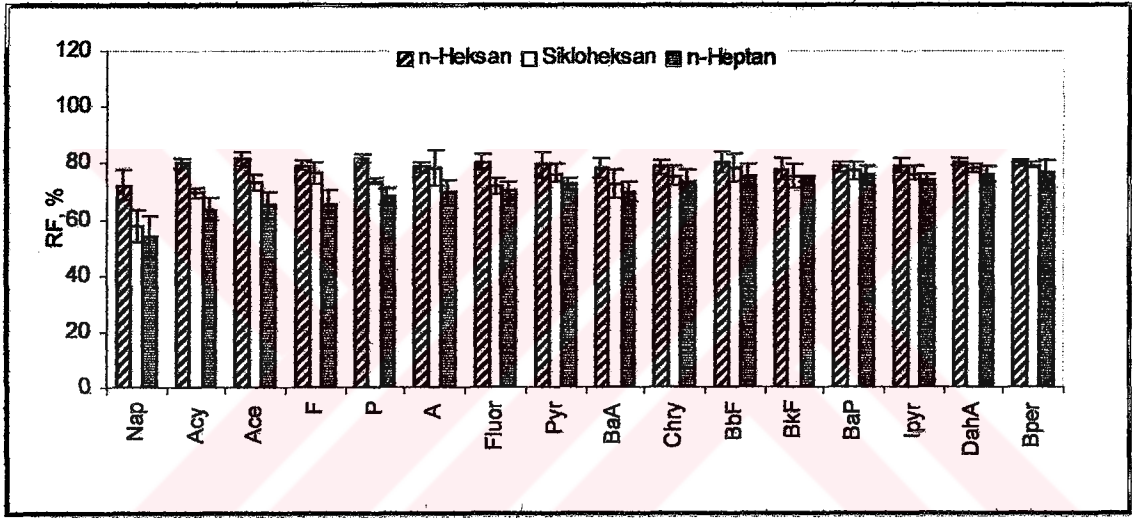
Manoli ve ark. (1999) ve diğer pek çok araştırmacı tarafından, apolar ve orta derecede polar bileşiklerin ekstraksiyonunda en yaygın kullanılan çözücü türlerinin, n-hekzan ve siklohekzan olduğu belirtilmektedir. Bundan dolayı, ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak sırası ile, n-hekzan, siklohekzan ve n-heptan test edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan çözücü hacimleri Tablo 3.1.’de belirtilen şekilde ayarlanmıştır. Çözücü hacimlerini bu şekilde tespit ederken, Lerch ve ark., (2000) tarafından tavsiye edilen “*organik faz hacmi/numune hacmi*”nin 1/20’den küçük olmamasına dikkat edilmiştir.

Ekstraksiyon işlem 1, 2, ve 3’e göre yapılan çalışmalar neticesinde, PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri sırası ile Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8. a-b’de verilmiştir.



Şekil 4.6-a. Ekstraksiyon işlem 1'e göre PCB bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, $[n=3]$.



Şekil 4.6-b. Ekstraksiyon işlem 1'e göre PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, $[n=3]$.

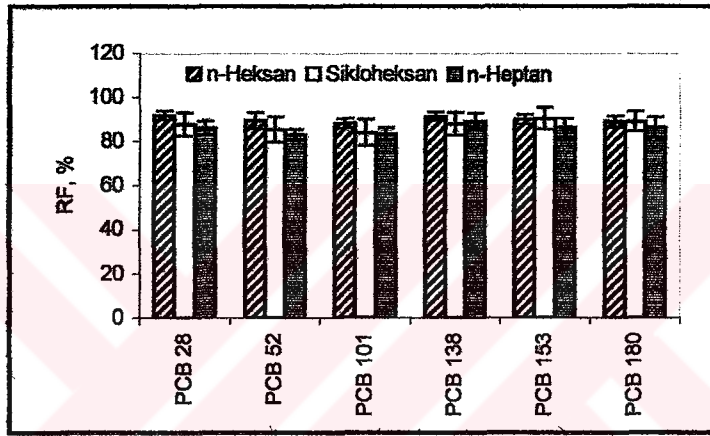
n-heksan, sikloheksan ve n-heptan'ın *Ekstraksiyon işlem 1'e* göre kullanılması neticesinde, PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri sırası ile % 78 (± 5) – 80 (± 2), % 73 (± 4) – 77 (± 5) ve % 72 (± 6) – 77 (± 5) arasında değişmektedir. PAH bileşikleri için n-heksan, sikloheksan ve n-heptan ile elde edilen RF değerleri ise yine sırası ile, % 72 (± 6) – 81 (± 1), % 57 (± 6) – 79 (± 2) ve % 53 (± 6) – 77 (± 4) arasında tespit edilmiştir.

Ekstraksiyonda kullanılan çözücü türünün, formül ağırlığı düşük olan bileşikler için daha etkili olduğu Şekil 4.6 - a ve b.'den de açıkça görülmektedir. Bu etkideki esas faktörün, organik faz hacminin azaltılması işleminde kullanılan vakum olduğu düşünülmektedir. Organik fazın konsantre edilmesi sırasında uygulanan vakumdan dolayı bileşik kaybının olabileceği Jang ve ark. (2001) tarafından da belirtilmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi n-heksan, sikloheksan ve n-heptan hacminin azaltılması sırasında uygulanan vakum değerleri 40 °C'de sırası ile 335, 235 ve 190 mbardır. Özellikle PAH bileşikleri için elde edilen RF sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, çözücü türüne bağlı olarak uygulanan vakumun artmasına paralel olarak, formül ağırlığı küçük olan bileşik kayıplarının da arttığı ifade edilebilir.

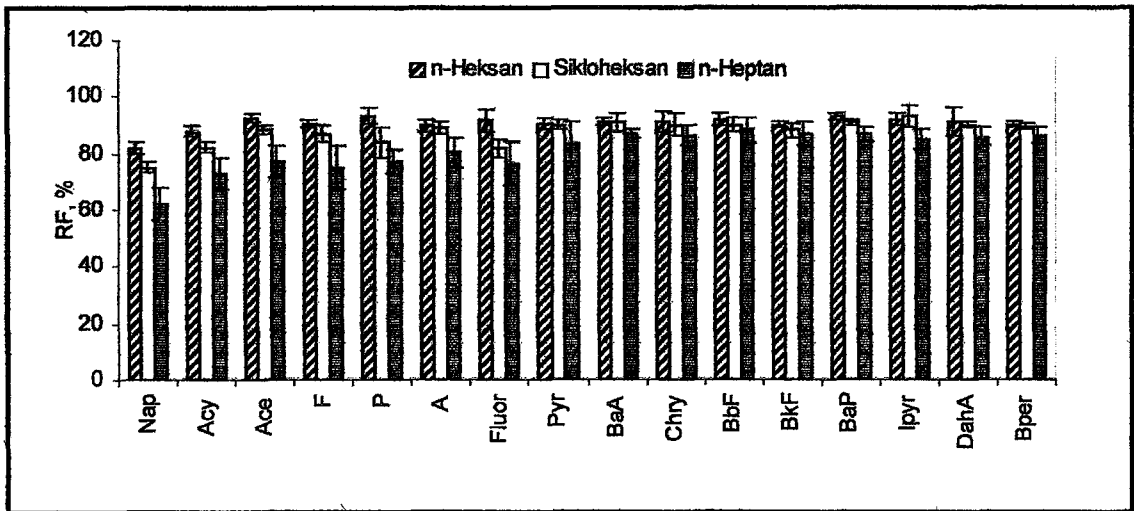
Hedef bileşiklerden PCB'ler için, n-heksan, sikloheksan ve n-heptan çözücüleri ile elde edilen RF değerlerinin karşılaştırılması halinde, belirlenen t_{hesap} değerleri t_{kritik} 'den (% 95 güven seviyesi ve $n = 4$ serbestlik derecesinde $t_{kritik} = 2.78$) küçük olduğu için, PCB bileşiklerinin RF değerleri bakımından ekstraksiyon işlemi'nde kullanılan çözücüler arasında % 95 ihtimalle herhangi bir fark olmadığı ifade edilebilir. Aynı karşılaştırmanın PAH bileşikleri için yapılması halinde, n-heksan/sikloheksan çözücüleri için *Nap*, *Acy*, *Ace*, *P* ve *Flour* için bulunan t_{hesap} değerleri (sırası ile, 2.80, 6.73, 3.10, 7.32, 3.34) t_{kritik} 'ten büyük olduğundan dolayı bu bileşikler için n-heksan ve sikloheksan ile elde edilen RF sonuçlarının % 95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu ifade edilebilir. n-heksan ve n-heptan'ın aynı şekilde karşılaştırılması halinde, formül ağırlığı küçük olan PAH bileşikleri başta olmak üzere toplam PAH bileşiklerinin % 45'ine ait RF değerlerinin % 95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu, sikloheksan ve n-heptan çözücüleri için ise hedef bileşiklere ait RF değerleri arasında % 95 ihtimalle fark olmadığı tespit edilmiştir.

Bu sonuçlardan hareketle, PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri açısından *ekstraksiyon işlem 1*'de kullanılan n-heksan, sikloheksan ve n-heptan çözücüler arasında bir fark olmadığı, buna karşılık, PAH bileşikleri için elde edilen RF değerlerinin incelenmesi halinde ekstraksiyon solventi olarak n-heksanın daha iyi olduğu ifade edilebilir.

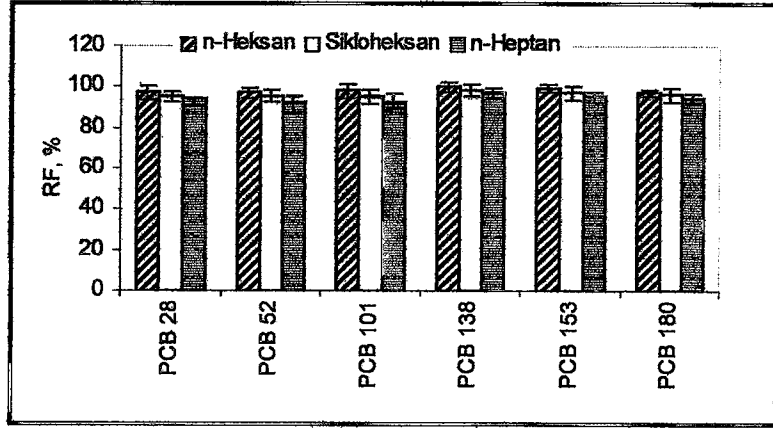
Hedef bileşikler için *Ekstraksiyon işlem 2* ve *işlem 3*'te n-heksan, sikloheksan ve n-heptanın kullanılması ile elde edilen RF değerleri sırası ile, Şekil 4.7-a,b ve 4.8-a,b.'de verilmiştir.



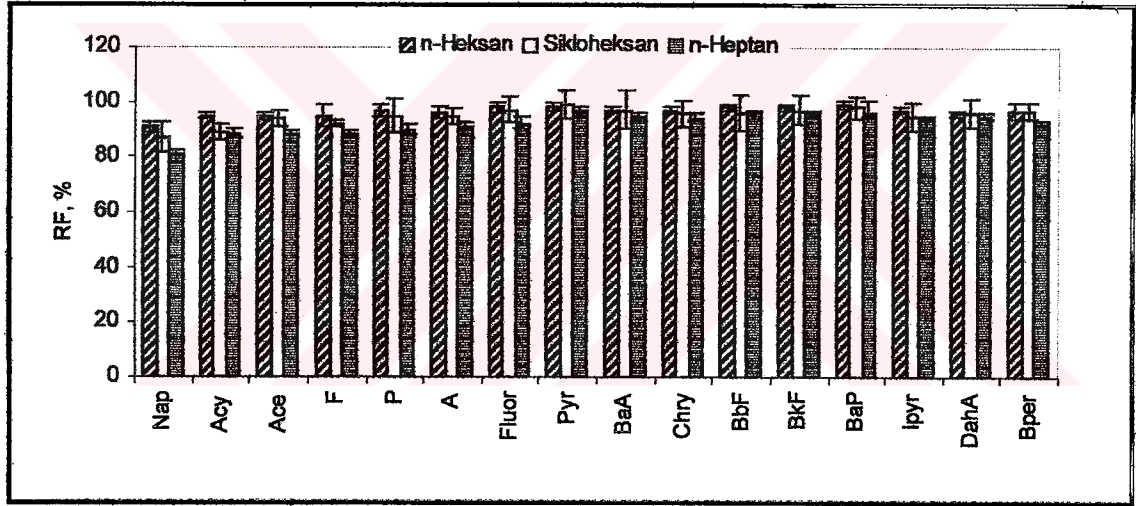
Şekil 4.7-a. Ekstraksiyon işlem 2'ye göre PCB bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3].



Şekil 4.7-b. Ekstraksiyon işlem 2'ye göre PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, [n=3].



Şekil 4.8-a. Ekstraksiyon işlem 3'e göre PCB bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, $[n=3]$.



Şekil 4.8-b. Ekstraksiyon işlem 3'e göre PAH bileşikleri için elde edilen RF (%) değerleri, $[n=3]$.

Ekstraksiyon işlem 2'ye göre, n-heksan, sikloheksan ve n-heptan çözücülerinin kullanılması ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri sırası ile, % 88 (± 3) – 91 (± 2), % 84 (± 6) – 90 (± 5) ve % 83 (± 3) – 89 (± 4) arasında değişmektedir. PAH bileşikleri için n-heksan, sikloheksan ve n-heptan ile elde edilen RF değerleri ise yine sırası ile, % 81 (± 2) – 93 (± 1), % 75 (± 2) – 91 (± 3) ve % 62 (± 6) – 88 (± 4) arasında bulunmuştur.

Ekstraksiyon işlem 3 için RF değerlerinin incelenmesi halinde, PCB bileşikleri için aynı çözücü tür ve sırası için elde edilen RF değerleri sırası ile, % 97 (± 2) – 100 (± 3), % 95 (± 3) – 98 (± 3) ve % 92 (± 4) – 97 (± 3) arasında, PAH bileşikleri için RF değerleri ise yine sırası ile % 91 (± 2) – 98 (± 2), % 87 (± 5) – 98 (± 4) ve % 81 (± 3) – 97 (± 4) arasındadır.

Ekstraksiyon işlem 2 ile elde edilen RF değerleri için çözücü türleri arasında karşılaştırma yapıldığında, PCB bileşikleri için n-heksan, sikloheksan ve n-heptan ile elde edilen RF değerleri arasında % 95 ihtimalle bir fark bulunmamaktadır. PAH bileşikleri açısından durum incelendiği zaman, n-heksan ve sikloheksan çözücüleri ile elde edilen, *Nap* ($t_{hesap} = 3.71$), *Acy* ($t_{hesap} = 3.41$), *Ace* ($t_{hesap} = 3.13$) ve *Fluor* ($t_{hesap} = 2.81$) bileşiklerine ait RF değerlerinin % 95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu ifade edilebilir.

n-heksan/n-heptan ve sikloheksan/n-heptan çözücüleri açısından durum incelendiği zaman, yine formül ağırlığı düşük olan PAH bileşiklerine ait (*Nap*, *Acy*, *Ace*) RF değerlerinin % 95 ihtimal ile birbirinden farklı olduğu görülmektedir.

Ekstraksiyon işlem 3'e göre ise, PCB bileşikleri için n-heksan, sikloheksan ve n-heptan ile elde edilen RF değerleri sırası ile $\geq$ % 97 (± 3), $\geq$ % 95 (± 3) ve $\geq$ % 92 (± 4) iken, PAH bileşiklerine ait RF değerleri yine aynı çözücü sırası için $\geq$ % 91 (± 2), $\geq$ % 87 (± 5) ve $\geq$ % 81 (± 3) olarak bulunmuştur. Çözücü türleri arasında karşılaştırma yapıldığında, PCB ve PAH bileşiklerine ait RF değerleri açısından n-heksan ve sikloheksan arasında % 95 ihtimalle bir fark olmadığı, n-heksan ve n-heptan çözücülerinin karşılaştırılması halinde *Nap* ($t_{hesap} = 5.66$), *Acy* ($t_{hesap} = 6.13$), *Ace* ($t_{hesap} = 4.49$) ve *P* ($t_{hesap} = 3.84$) bileşiklerine ait RF değerlerinin % 95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu, sikloheksan ve n-heptan çözücüleri için ise PCB ve PAH bileşiklerinin RF değerlerinin birbirinden farklı olmadığı tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon işlem 1, 2 ve 3 ile PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen RF değerlerinin genel değerlendirmesi yapıldığında;

$$RF_{\text{ekstraksiyon işlem 3}} > RF_{\text{ekstraksiyon işlem 2}} > RF_{\text{ekstraksiyon işlem 1}}$$

sıralaması elde edilmektedir. Elde edilen bu sonuç, ekstraksiyon prensibine de uymaktadır. Ekstraksiyonda kullanılan çözücünün tamamını aynı anda kullanmak yerine, iki ya da üç daha küçük hacme ayırıp, her birini ayrı ayrı kullanmak ekstraksiyon verimini artırmaktadır (Skoog, 1996). Ekstraksiyon işlemleri ile Σ PCB ve Σ PAH için ortalama RF değerleri Tablo 4.6.'da verilmiştir. Daha önce ifade edildiği gibi, *işlem 3'e göre*, PCB ve PAH bileşiklerinin RF değerleri açısından n-heksan ve sikloheksan çözücüler arasında bir fark bulunmamaktadır, özellikle n-heksan ve n-heptan çözücüler arasında, formül ağırlığı küçük olan PAH bileşikleri için n-heksan kullanımı daha avantajlı olmaktadır. Bu durum, Tablo 4.6.'da verilen ortalama RF değerlerinden de görülebilmektedir.

Tablo 4.6. *Ekstraksiyon işlem 1, 2 ve 3'e göre PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen ortalama RF değerleri (%), [n=3].*

İşlem Çözücü	Ekstraksiyon İşlem 1		Ekstraksiyon İşlem 2		Ekstraksiyon İşlem 3	
	Σ PCB	Σ PAH	Σ PCB	Σ PAH	Σ PCB	Σ PAH
n-Heksan	78 (± 17)	79 (± 7)	90 (± 12)	90 (± 11)	98 (± 6)	97 (± 6)
Sikloheksan	75 (± 18)	74 (± 19)	87 (± 12)	87 (± 16)	96 (± 11)	95 (± 8)
n-Heptan	73 (± 19)	70 (± 8)	85 (± 9)	81 (± 21)	93 (± 13)	92 (± 8)

Bunun yanında, Eisenreich ve ark. (1985), ilk olarak, XAD2 türü reçineleri kullanarak atık su ortamında bulunan organik kirleticilerin tutulması ve daha sonra sorbent maddenin tutmuş olduğu organik maddelerin sokslet ekstraksiyonu ile organik faza alınması ve kantitasyonu çalışmalarını yapmışlardır. Daha sonraki çalışmalarda yine değişik türde sorbent maddeler kullanılarak atık su ve su numunelerindeki organik maddelerin sorpsiyon - desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı olarak, organik maddelerin sorbent madde tarafından tutulmasında ve desorplanmasında optimum şartların yani, optimum sorpsiyon-desorpsiyon süresinin, sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan süreye kıyasla oldukça uzun olması (1 - 48 saat) ve daha ileri teknoloji gerektirmesidir (Murayama, 2003).

Bu sebeplerden dolayı, atık su ortamından PCB ve PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu çalışmaları, organik faz olarak n-heksanın (20 mL+ 20 mL + 10 mL; toplam ekstraksiyon süresi: 30 dakika) kullanıldığı *sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlem 3'* e göre yapılmıştır.

4.4. Kolon Kromatografisi ile PCB ve PAH Bileşiklerinin Birbirinden Ayrılması

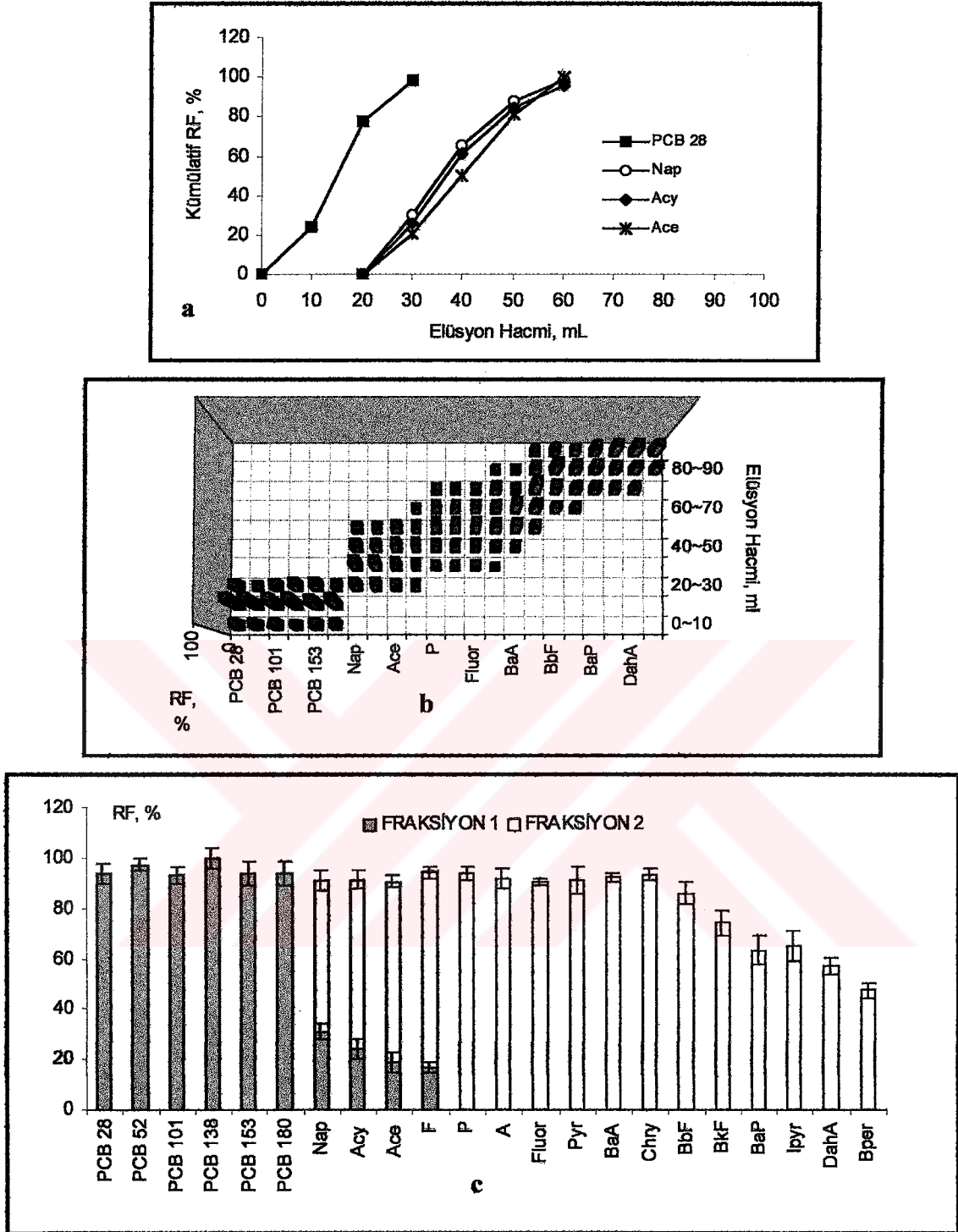
Kolon sabit fazında tutulan bileşiklerin birbirinden ayrılması üzerinde etkili olan faktörler, sabit fazın (sorbentin) türü ve miktarı, elüsyonda kullanılan çözücünün türü ve kullanılan sabit fazın aktivasyon derecesidir. Sabit faz olarak kullanılan sorbentler arasında en yaygın olanları, silika jel, alüminyum oksit ve florisildir (Unger ve ark., 1999).

PCB ve PAH bileşiklerinin birbirinden ayrılması çalışmalarında ilk olarak, sabit fazı 5 g, % 0 deaktif (tamamen aktif) silika jel, hareketli fazı n-heksan çözücüsünden oluşan kolon sistemi kullanılmıştır. İlk aşamada, hareketli faz (n-heksan), 10 mL'lik fraksiyonlar halinde ayrı ayrı toplanmış ve PCB-PAH bileşiklerinin elüsyon profili incelenmiştir. Her bir fraksiyonun GC-ECD ve GC-MS'de kantitatif analizleri yapılarak sırası ile PCB ve PAH bileşiklerine ait RF değerleri Eşitlik 4.1.'e göre hesaplanmıştır.

$$RF (\%) = \frac{Ca}{C} \times 100 \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; Ca ; Her bir fraksiyonda tespit edilen bileşik konsantrasyonu (ng/ μ L), C ; başlangıçta kolona verilen bileşik konsantrasyonu (ng/ μ L)'dur.

PCB ve PAH bileşiklerinin, 5 g, % 0 deaktif silika jel kolonundan elde edilen elüsyon profilleri Şekil 4.9-a,b.'de verilmiştir. Elüsyon profilinden de görüleceği üzere, PCB bileşiklerinin tamamı 30 mL n-heksan ile kolondan elüe olmuşlardır. Bununla birlikte, PAH bileşiklerinin ise 20 mL n-heksan ile kolondan ayrılmaya başladıkları tespit edilmiştir. PCB bileşiklerinin tamamının kolondan alınacağı çözücü miktarı "*FRAKSİYON 1*", geriye kalan çözücü miktarı (100 mL-*FRAKSİYON 1*) "*FRAKSİYON 2*" olarak alınmış ve bu fraksiyon hacimlerine göre elüsyonlar gerçekleştirilmiştir. *FRAKSİYON 1* ve *FRAKSİYON 2*'de tespit edilen bileşiklerin RF değerleri Şekil 4.9-c.'de verilmiştir.



Şekil 4.9. 5 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için, **a)** PCB 28, Nap, Acy, Ace bileşiklerinin elüsyon profili ve kümülatif RF değerleri (%), **b)** PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değerleri, (%), **c)** FRAKSİYON 1 (30mL n-heksan) ve FRAKSİYON 2 (70 mL n-heksan) elüentlerinde tespit edilen PCB-PAH bileşiklerinin RF değerleri (%). (FRAKSİYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSİYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır), [n=4].

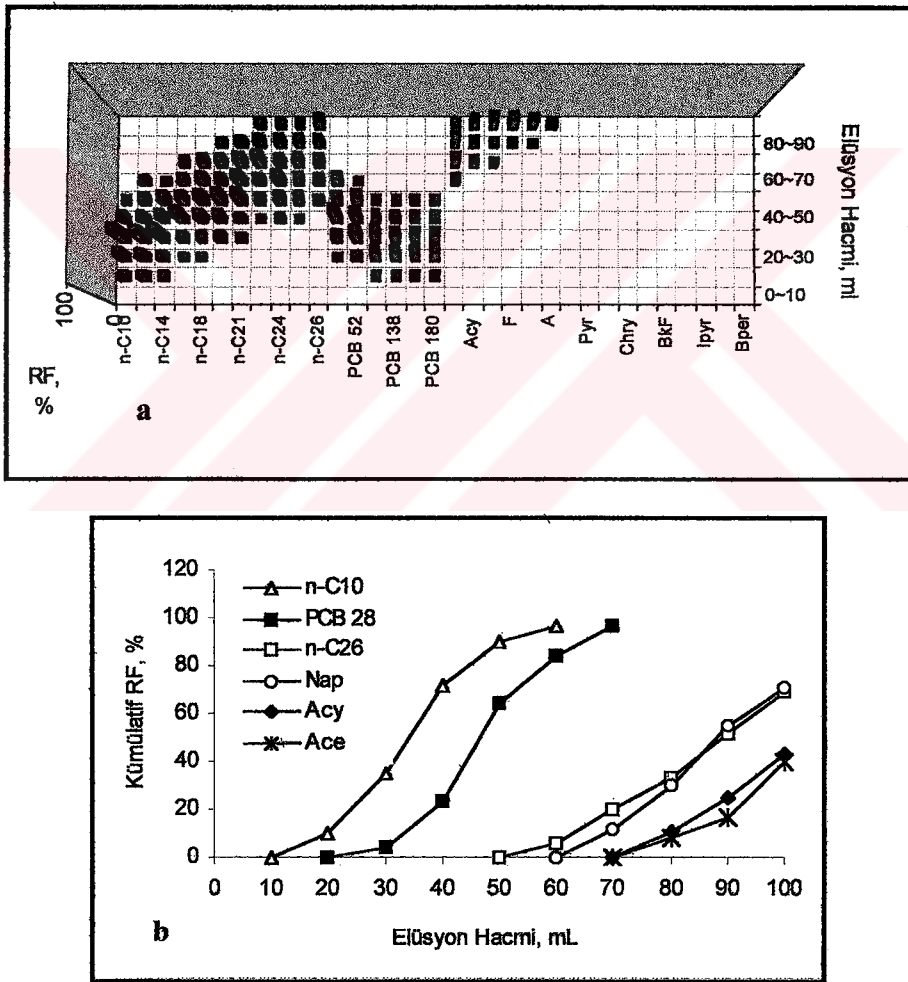
Şekil 4.9-c.'den de görüleceği üzere, 5 g, % 0 deaktif silika jel kolonunda, PCB bileşiklerinin tamamının içinde olmasını istediğimiz *FRAKSİYON 1* hacmi 30 mL n-heksan olarak alındığında, RF değerleri itibari ile, *Nap* (% 31 ± 3), *Acy* (% 24 ± 4), *Ace* (% 19 ± 4) ve *F* (% 17 ± 2) bileşiklerinin *FRAKSİYON 1*'de bulunduğu tespit edilmiştir.

Nap, *Acy*, *Ace*, *F* bileşikleri dışındaki diğer PAH'ların, PCB'lerden ayrılması açısından herhangi bir problem bulunmamasına karşılık, formül ağırlığı büyük olan, *BaP*, *I pyr*, *DahA* ve *Bper* bileşiklerine ait olan RF değerlerinin % 70'den daha az oldukları tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, 5 g, % 0 deaktif silika jel kolonu ile PCB ve PAH bileşiklerinin tam anlamıyla birbirinden ayrılmasının mümkün olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanında, tüm PAH bileşiklerinin söz konusu kolondan elüsyonu için 100 mL n-heksanın yeterli olmadığı da ifade edilebilir.

Bileşiklerin birbirinden ayrılması işlemlerinde kullanılan kolonun uzunluğu da önem taşımaktadır. Kolon dolgu maddesi miktarının artırılması, kullanılan sabit faz uzunluğunun artmasına ve dolayısıyla ayırımın iyi olmasına yardımcı olacaktır (Meyer, 1997). Bu sebepten dolayı, kolon sabit fazının aktivasyon derecesi değiştirilmeden, miktarı 10 g'a çıkarılarak deneyler sürdürülmüştür.

10 g, % 0 deaktif silika jel kolonundan itibaren daha sonra yapılan deneysel çalışmalarda, kolona verilen "PCB+PAH" bileşiklerinden oluşan standart karışımına n-alkan ($n\text{-C}_{10} \dots n\text{-C}_{26}$) bileşikleri de ilave edilmiştir. Bu işlemi yapmaktaki amaç, ilave edilen n-alkanların gerçek atık su numunesinden gelecek alifatik hidrokarbonları temsil etmesi ve PAH bileşiklerinin bulunacağı fraksiyona (*FRAKSİYON 2*) ne kadarının geçeceğinin tespit edilmesidir. Benzer şekilde, Kolb ve ark., (1995), Madoulet ve ark., (2000), GC kantitasyon işleminin daha kolay ve sağlıklı olabilmesi için numuneden gelebilecek ko-ekstrakt alifatik hidrokarbonları PAH bileşiklerinden ayırmaya çalışmışlardır.

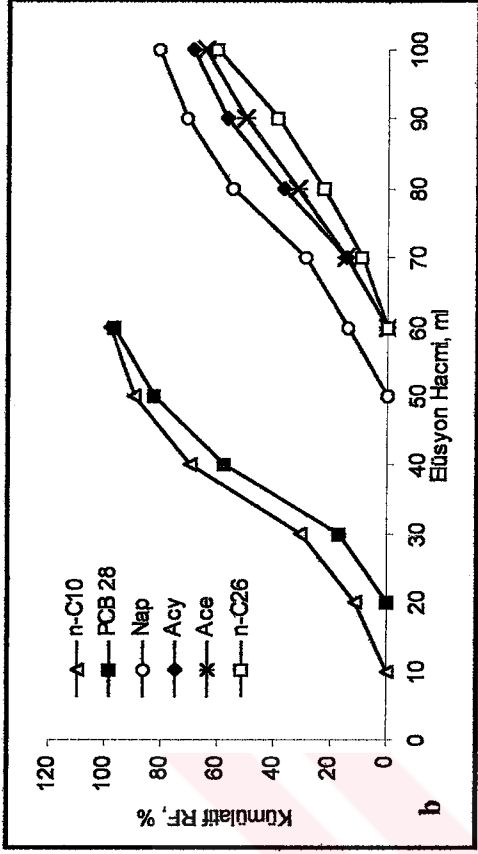
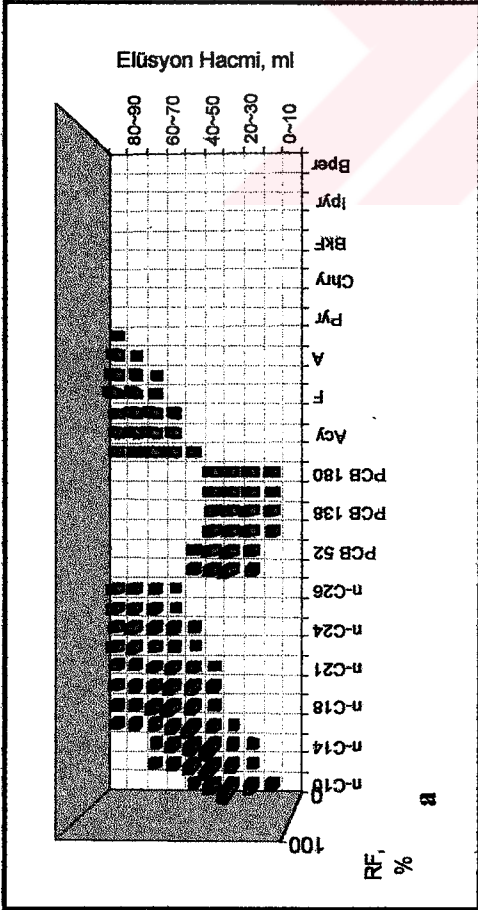
10 g, % 0 deaktif silika jelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon sisteminde ilk önce n-heksan hareketli faz olarak kullanılmıştır. Buna ilave olarak, yine aynı miktar ve deaktivasyon derecesindeki silika jel kolonunda hareketli faz olarak sırası ile sikloheksan ve etilasetat kullanılarak polariteleri farklı çözücü türlerinin PCB ve PAH bileşiklerinin elüsyonları üzerine olan etkileri gözlenmiştir. Kullanılan çözücü türleri ile elde edilen elüsyon profilleri ve hedef bileşiklere ait RF değerleri sırası ile Şekil 4.10., Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir.



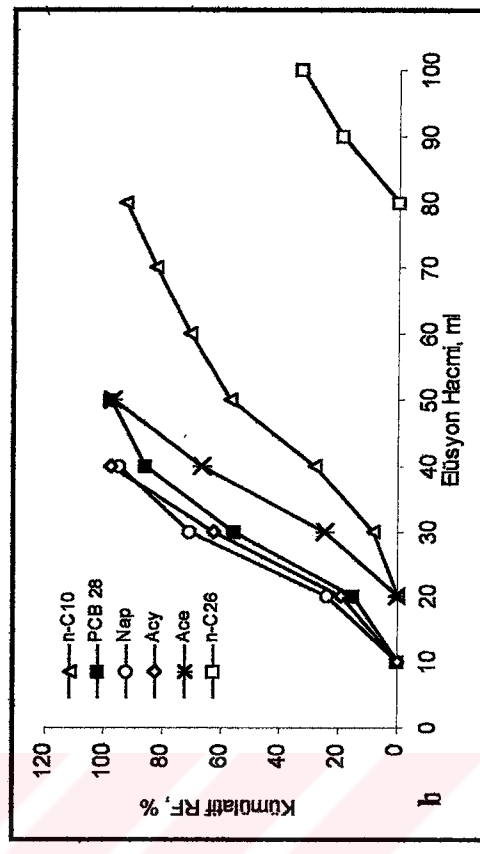
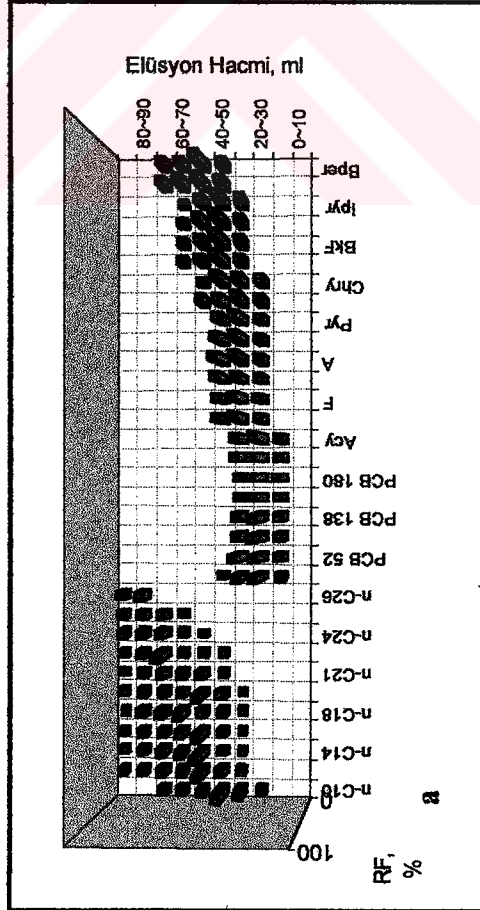
Şekil 4.10. 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde; a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%).

Sırası ile Şekil 4.10 - a, 4.11 - a ve 4.12 - a incelendiğinde, PCB bileşiklerine kıyasla PAH bileşiklerinin kolondan daha geç ayrıldıkları görülmektedir. PAH bileşiklerinin PCB bileşiklerine göre silika jel ile daha fazla etkileşime uğramaları bu duruma sebep olarak gösterilebilir (Jang ve ark., 2001).

Ayrıca, bileşiklerin kolondan ayrılma sıraları üzerinde formül ağırlıklarının etkili olduğu Aceves ve ark. (1988) tarafından belirtilmiştir. Formül ağırlıkları dikkate alındığında, PAH ve alifatik hidrokarbon bileşiklerinin kolondan ayrılma sırası, *“formül ağırlığı küçük olan bileşikler önce, formül ağırlığı büyük olan bileşikler sonra”* şeklinde iken, PCB bileşiklerinin elüsyon sıraları PAH bileşikleriyle karşılaştırıldığı zaman az da olsa farklılık göstermektedir. Bifenil molekülünde bulunan klor atomu sayısı azaldıkça bileşiklerin elüsyonu daha zor olmaktadır. Bu durum, Jang ve ark.(2001)’nın yapmış oldukları çalışmada da benzer şekilde tespit edilmiştir. Ayrıca, ASTM Method D 3534-85 (ASTM,1995)’de, az sayıda klor atomu ihtiva eden bifenil molekülleri için daha fazla elüsyon hacmine yayılma (kuyruklanma) olasılığının bulunduğu belirtilmektedir. Yaptığımız çalışmada, bu tür bir durum ile, PCB 28 ve PCB 52 bileşikleri için, 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonunda n-heksan ve sikloheksan çözücülerini ile yapılan fraksiyonlama işlemlerinde karşılaşılmış, etilasetatin hareketli faz olarak kullanıldığı deneyde ise yalnızca PCB 28 için belirtilen durumla karşılaşılmıştır. Buna karşılık, sabit faz olarak 5 g, % 0 deaktif silika jelin, hareketli faz olarak n-heksanın kullanıldığı kolon türü için ise böyle bir durumla karşılaşılmamıştır. Dolayısıyla, kolon sabit fazının başka bir ifade ile sorbent maddenin miktarı arttıkça bileşiklerin birbirinden ayrılma olasılığı artarken, elüsyon profillerindeki kuyruklanma miktarının da buna paralel olarak arttığı ifade edilebilir.



Şekil 4.11. 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve sikloheksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%).



Şekil 4.12. 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ve etilasetat hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%).

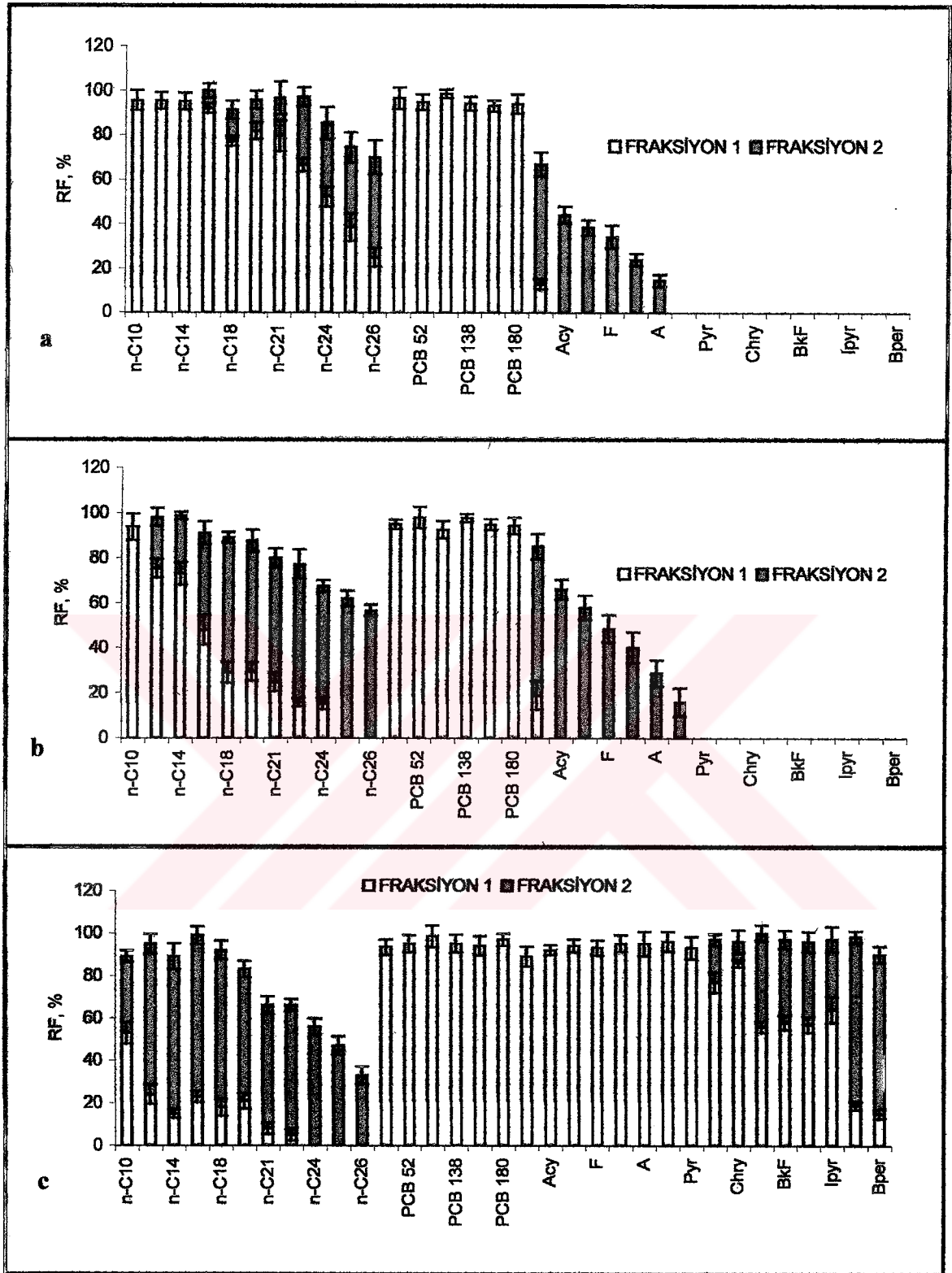
Elüsyonda kullanılan hareketli faz türleri polariteleri açısından incelendiğinde, hareketli fazın polaritesi arttıkça PCB ve PAH bileşiklerinin kolondan ayrılma hızı artmaktadır (10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için kullanılan solvent türleri dikkate alındığında. PCB 28 bileşiğinin elüe olması için sırası ile 20 mL n-heksan, 20 mL sikloheksan ve 10 mL etilasetat gerekmektedir). PCB bileşikleri için n-heksan ve sikloheksanın elüsyon gücü karşılaştırıldığı zaman, n-heksana kıyasla sikloheksanın daha güçlü olduğu ifade edilebilir. Öyleki, 50 mL n-heksan ile tüm PCB bileşikleri kolondan elüe olurken, 40 mL sikloheksan PCB bileşiklerinin tamamının elüe olması için yeterli bulunmaktadır. Etilasetat açısından durum incelendiğinde, PCB 28'in dışındaki diğer PCB'lerin elüsyonu için gerekli çözücü hacmi 30 mL etilasetat olarak bulunmuştur.

Hareketli fazın elüsyon gücünün artmasına bağlı olarak, PAH bileşiklerinin elüe olma hızının PCB bileşiklerine kıyasla daha fazla arttığı söylenebilir. Burada yine etkili olan kuvvetin molekülün polarize olabilme kabiliyeti ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 karşılaştırıldığında, hareketli faz olarak sikloheksanın kullanılması, PAH bileşiklerinin, PCB bileşiklerinin bulunduğu fraksiyonlara kayma hızını artırmaktadır. Bu durumun etilasetat kullanılması durumunda daha belirgin olduğu da ayrıca ifade edilebilir (Şekil 4.12-a,b). *Nap* bileşiğinin elüsyonu için gereken çözücü hacimleri sırası ile, 60 mL n-heksan, 50 mL sikloheksan ve 10 mL etilasetat olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, bizim hedefimiz olan PCB ve PAH ayrımının polaritesi yüksek olan hareketli faz kullanılması durumunda daha zor olacağı açıkça görülmektedir. Ayrıca, elüe edici solvent olarak sikloheksan ve etilasetat kullanılması durumunda, n-alkan bileşiklerinin kolondan elüsyonu güçleşmekte ve PAH bileşiklerinin bulunduğu fraksiyonlara kayma eğilimi artmaktadır ki bu durum gerçek numunelerin analizi sırasında GC-FID ile PAH bileşiklerinin kantitasyonunu güçleştirecektir. Etilasetat gibi n-heksan ve sikloheksana göre daha polar olan hareketli faz kullanılması halinde karşılaşılan n-alkanların kolondan geç ayrılması durumu, maddelerin çözünme prensibinin temeli olan “benzer benzeri çözer,, kuralına göre de açıklanabilir. n-alkan bileşikleri

tamamen apolar olduklarından dolayı hareketli faz polaritesi arttıkça kolondan ayrılması güçleşecektir (Uyar, 1995). Bu durum, Şekil 4.10-b, 4.11-b ve 4.12-b'nin birbirleri ile karşılaştırılması halinde de açıkça görülmektedir. Yani, hareketli faz olarak n-heksandan etilasetata doğru gidildikçe, n-alkanların kolondan daha sonra ayrılmaya başladığı görülmektedir. Benzer durum, Unger tarafından da belirtilmektedir. Unger (1999)'in vermiş olduğu örnekte, hareketli faz olarak izooktan:dioksan (60:40, V:V), sabit faz olarak siyano gruplu destek maddesinden oluşan kromatografik şartlarda, bileşiklerin elüsyon sırası *kortekson*, *kortikosteron* ve *kortizon* şeklinde sıralanırken, hareketli fazın polaritesi artırıldığında (hareketli faz olarak tamamen dioksan kullanıldığında) bileşiklerin elüsyon sırasının tamamen tersine döndüğü yani, *kortizon*, *kortikosteron* ve *kortekson* olduğu belirtilmiştir. Benzer durum, elde edilen sonuçlarda da görülmüş yani, hareketli fazın polaritesi artırıldığında, PAH bileşiklerinin PCB bileşikleri ile birlikte daha önce, n-alkan bileşiklerinin ise daha sonra elue olmaya başladığı tespit edilmiştir.

Bununla birlikte, n-heksan, sikloheksan ve etilasetat çözücülerinin, elüsyon hacimlerini GC analizinden önce konsantre etme basamağında kullanılan vakum açısından karşılaştırılması halinde, sırası ile 335 mbar (40 °C'de) ve 235 mbar'a (40 °C'de) ve 240 mbar (40 °C'de)'a ihtiyaç duyulmaktadır. Vakum arttıkça, konsantre etme basamağında hedef bileşiklerin bir kısmının kaybolma riski olmasından dolayı, sikloheksanın ve etilasetatın konsantre işlemi daha fazla dikkat gerektirmektedir (Aboul-Kassim ve ark.,2001).

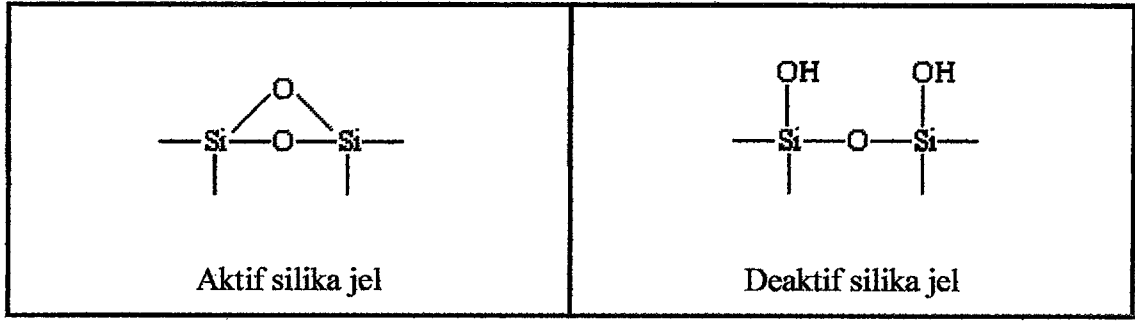
10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu deneylerinde, PCB bileşiklerinin tamamının bulunacağı hareketli faz hacmi *FRAKSİYON 1* olarak, geri kalan çözücü hacmi (100 mL – *FRAKSİYON 1* hacmi) *FRAKSİYON 2* olarak alınmış ve elüsyonlar yapılmıştır. PCB ve PAH bileşikleri için değişik hareketli faz türleri ile elde edilen ayırma verimleri sırası ile Şekil 4.13-a,b, c.'de gösterilmiştir [$n = 4$].



Şekil 4. 13. 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için PCB-PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), a) *FRAKSİYON 1* = 70 mL n-heksan, *FRAKSİYON 2* = 30 mL n-heksan, b) *FRAKSİYON 1* = 60 mL sikloheksan, *FRAKSİYON 2* = 40 mL sikloheksan, c) *FRAKSİYON 1* = 50 mL etilasetat, *FRAKSİYON 2* = 50 mL etilasetat (*FRAKSİYON 1* için GC-ECD ve GC-FID, *FRAKSİYON 2* için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.)

Şekil 4.13-a, b ve c.'den de görüleceği üzere, PCB bileşiklerinin tamamının bulunduğu *FRAKSİYON 1* hacimlerine göre n-heksan, sikloheksan ve etilasetat kullanımları karşılaştırıldığı zaman, en iyi ayırma verimi n-heksan ile elde edilmiştir. Öyleki, PAH bileşiklerinden yalnızca *Nap* (% 13 ± 2 RF değeri ile), 70 mL n-heksan kullanılarak oluşturulan *FRAKSİYON 1*'de tespit edilmiştir. 60 mL sikloheksan ile oluşturulan *FRAKSİYON 1*'de yine yalnızca *Nap* bileşiği (% 19 ± 6 RF değeri ile) tespit edilmiştir. 50 mL etilasetat ile oluşturulan *FRAKSİYON 1*'de ise PAH bileşiklerinden sırası ile *Nap* (% 90 ± 5), *Acy* (% 92 ± 2), *Ace* (% 94 ± 3), *F* (% 93 ± 4), *P* (% 95 ± 5), *A* (% 95 ± 6), *Fluor* (% 96 ± 5), *Pyr* (% 93 ± 5) RF değerleriyle tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle, esas hedefimiz olan, PCB ve PAH bileşiklerinin birbirinden ayrılması için 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonunda kullanılacak optimum hareketli faz türünün n-heksan olacağı tespit edilmiştir. PCB ve PAH bileşiklerinin birbirinden ayrılmasında sikloheksan ile n-heksan çözücülerini birbirine yakın sonuçlar vermesine rağmen, n-alkan bileşiklerini dikkate alındığında, sikloheksan ile n-alkanların büyük bir kısmının *FRAKSİYON 2*'de toplandığı görülmektedir.

Elüsyonda kullanılan çözücü türüne ilave olarak, sabit faz olarak kullanılan maddenin deaktivasyon derecesi, hedef bileşiklerin GC analizinden önce fraksiyonlara ayrılmasında etkili olan diğer bir faktördür (Ebert ve ark., 2001). Deaktivasyon derecesindeki artış, bileşiklerin kolondaki bekleme sürelerini kısaltmakta, yani, kolondan daha önce ayrılmalarına sebep olmaktadır. Hışıl (1994), Unger ve ark. (1999) ve Bahadır (2002)'a göre bunun sebebi, deaktivasyon işleminde kullanılan su moleküllerindeki hidrojen atomlarının, sabit faz taneciklerinin kristal yapısında bulunan oksijen ile hidrojen bağı oluşturması ve buna bağlı olarak sorbent maddenin tutma kapasitesinin azalmasıdır (Şekil 4.14).



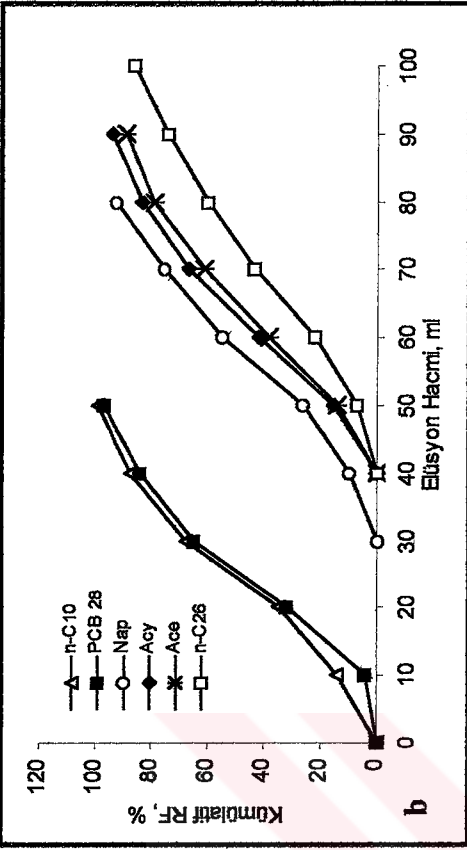
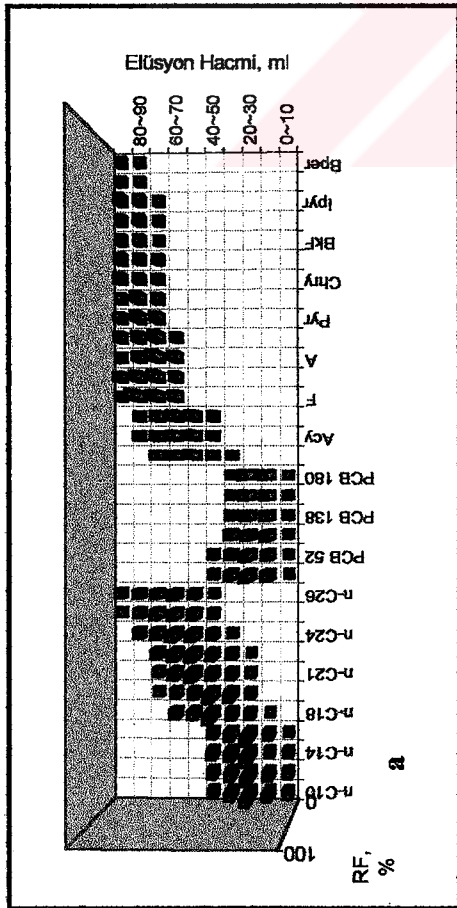
Şekil 4.14. Silika jelin aktif ve deaktif olması durumunda kimyasal yapısının şematik görünümü.

Kolon sabit fazına ait deaktivasyon derecesinin, bileşiklerin birbirinden ayrılmasına olan etkisini incelemek amacı ile, silika jelin deaktivasyon derecesi saf su ile sırasıyla % 2 ve % 5'e ayarlanmış ve n-heksan ile elüsyon işlemleri yapılmıştır. 10 g, % 2 ve % 5 deaktif silika jel kolonlarının kullanılması ile PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen elüsyon profilleri ve RF değerleri sırası ile Şekil 4.15-a,b. ve Şekil 4.16-a,b'de verilmiştir.

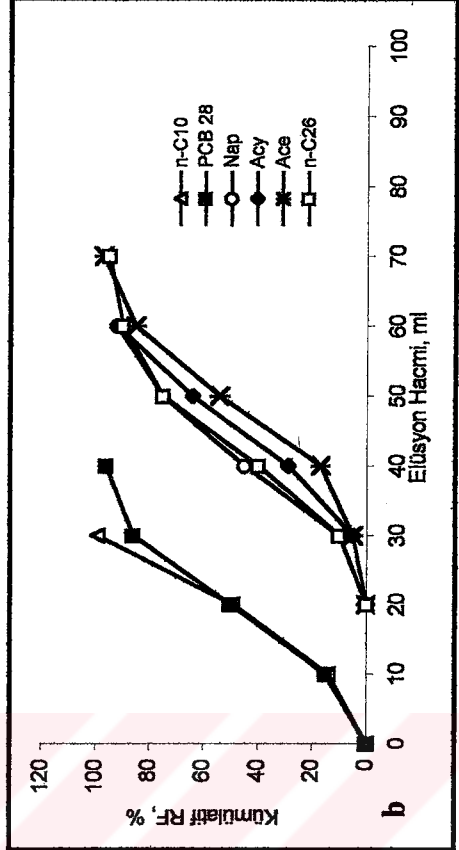
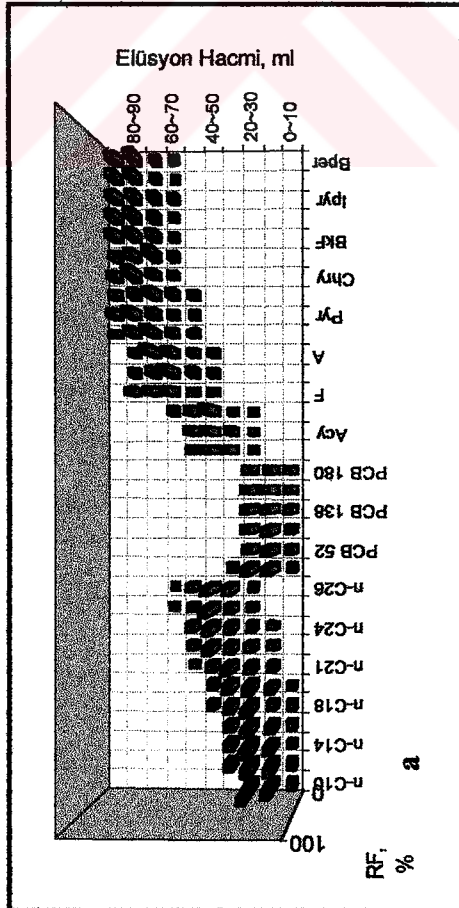
Şekil 4.15-a,b ve 4.16-a,b'den de görüleceği gibi , silika jelin deaktivasyon derecesinin artmasına rağmen bileşiklerin elüsyon sıralarında herhangi bir değişiklik olmadığı, ancak, gerek n-alkan, gerekse PCB ve PAH bileşiklerinin kolondan göç hızlarının arttığı ifade edilebilir. Deaktivasyon derecesindeki artış ile birlikte, PAH bileşiklerinin PCB bileşiklerinin fraksiyonuna ilerleme miktarının da arttığı tespit edilmiştir. PCB bileşiklerinin tamamının toplanacağı çözücü hacminin *FRAKSIYON 1* olarak alınmasıyla yapılan elüsyon deneylerinde, hedef bileşiklerin *FRAKSIYON 1* ve *FRAKSIYON 2*'de bulunma miktarları Şekil 4.17-a ve b'de verilmiştir [$n = 4$]. % 2 deaktif silika jel için, sırası ile % (29 ± 4) , % (19 ± 4) ve % (16 ± 3) RF değerlerine sahip olan *Nap*, *Acy* ve *Ace* bileşiklerinin PCB bileşikleriyle birlikte bulunduğu tespit edilmiştir. Buna ilave olarak, % 5 deaktif silika jel için benzer değerlendirme yapıldığında, sırasıyla % (39 ± 4) , % (22 ± 7) ve % (15 ± 3) RF değerlerindeki *Nap*, *Acy* ve *Ace*'nin PCB'lerle aynı fraksiyonda bulunduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, % 2 ve % 5 deaktivasyondaki silika jel için, PAH'ların PCB'lerin bulunduğu fraksiyona kayma hızı, % 0 deaktif silika jele kıyasla daha da arttığından dolayı, kolon sabit fazı deaktivasyon derecesinin artmasıyla bileşiklerin birbirinden ayrılma olasılığının

azalacağı belirtilebilir. Bunun yanında, bileşiklerin elüsyon grafiklerinin bu bileşiklere ait pik olarak düşünülmesi halinde, deaktivasyon derecesinin artmasıyla elüsyon piklerinin daha keskin hale geldiği yani, kuyruklanmaların azaldığı ifade edilebilir. Bu durum, % 5 deaktivasyon değerindeki silika jel kolonu ile elde edilen elüsyonda daha belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.16-b). Aynı durum, Jang ve ark. (2001) tarafından da benzer şekilde ifade edilmiştir. Jang ve ark. (2001)'nin yaptıkları çalışmada, silika jel'in deaktivasyon derecesinin, % 0'dan % 3'e çıkarılması ile birlikte PCB ve PAH bileşiklerinin elüsyon hızının arttığı, özellikle *Nap*'ın PCB bileşiklerinin bulunduğu fraksiyona kaydığı ve pik kuyruklanmalarının azaldığı ifade edilmiştir. Aceves ve ark. (1988)'nin yapmış oldukları çalışmada da benzer sonuç yani, deaktivasyon derecesindeki artış ile bileşiklerin birbirinden ayrılmasının güçleşeceği ifade edilmiştir.

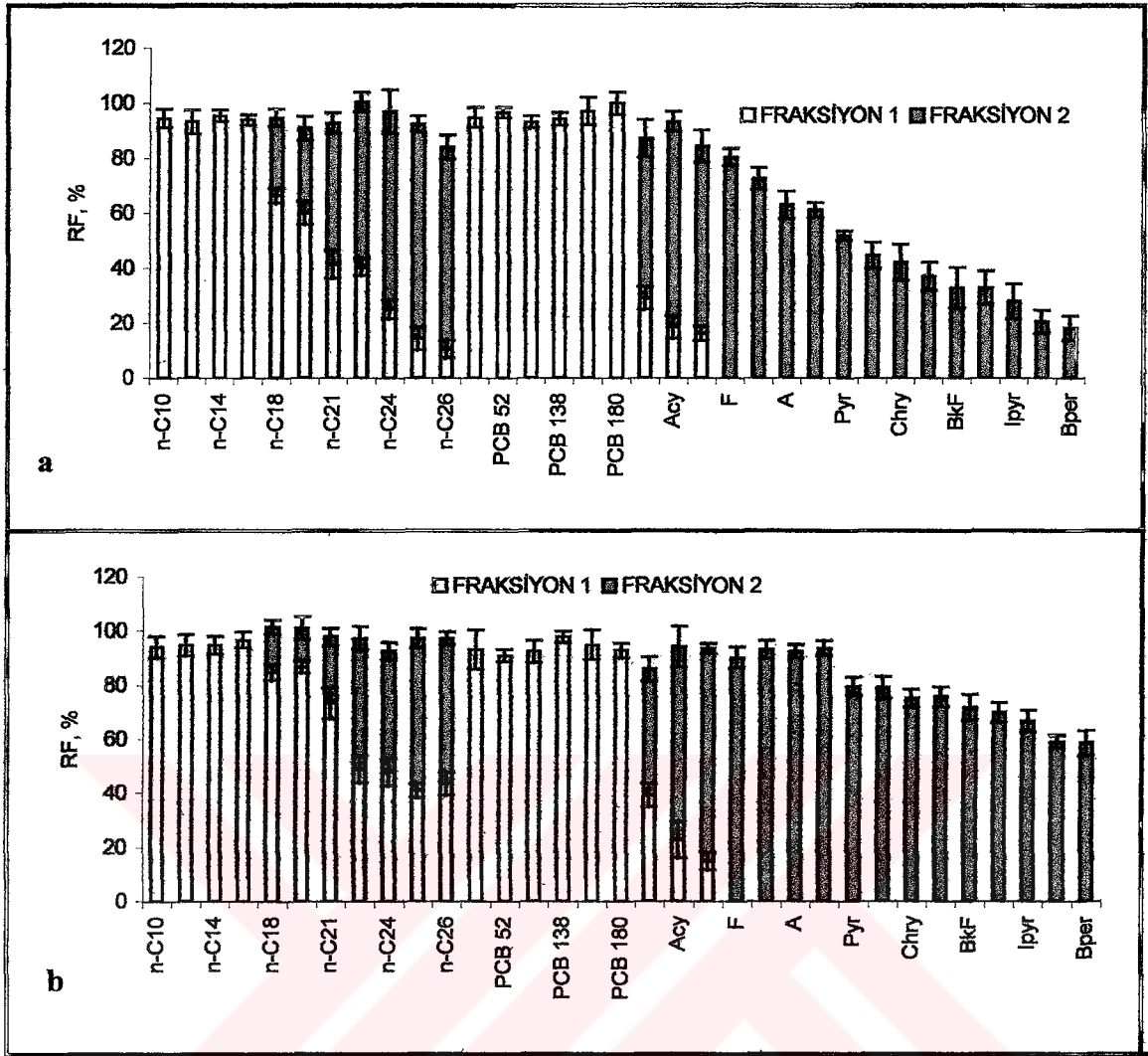
n-alkan bileşiklerinin, % 2 deaktif silika jel kolonu için tespit edilen *FRAKSİYON 1* (50 mL n-heksan) ve *FRAKSİYON 2* (50 mL n-heksan) hacimlerinde bulunma miktarları incelendiğinde, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄ ve n-C₁₆'nın tamamının *FRAKSİYON 1*'de yer aldığı, diğer n-alkan bileşiklerinin ise *FRAKSİYON 1* ve *FRAKSİYON 2* arasında dağıldığı görülmüştür. Yine, 10 g, % 5 deaktif silika jel kolonu için, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄ ve n-C₁₆'nın tamamı *FRAKSİYON 1*'de (40 mL n-heksan) yer alırken, diğer alkan bileşikleri yine *FRAKSİYON 1* ve *FRAKSİYON 2* (60 mL n-heksan) arasında dağılmıştır. % 2 ve % 5 deaktif silika jel kolonları için *FRAKSİYON 2*'de bulunan n-alkan bileşiklerinin miktarı açısından karşılaştırma yapıldığında, % 5 deaktif silika jel'in % 2 deaktif olana kıyasla daha uygun olduğu yani, *FRAKSİYON 2*'de daha az n-alkan bileşiğinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum, deaktivasyon derecesinin artması ile birlikte n-alkanların elüsyon hızlarının artması ile açıklanabilir.



Şekil 4. 15. 10 g, % 2 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%).



Şekil 4. 16. 10 g, % 5 deaktif silika jel sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%).



Şekil 4. 17-a) 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSİYON 1 = 50 mL n-heksan, FRAKSİYON 2 = 50 mL n-heksan) **b)** 10 g, % 5 deaktif silika jel kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSİYON 1 = 40 mL n-heksan, FRAKSİYON 2 = 60 mL n-heksan) (FRAKSİYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSİYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.)

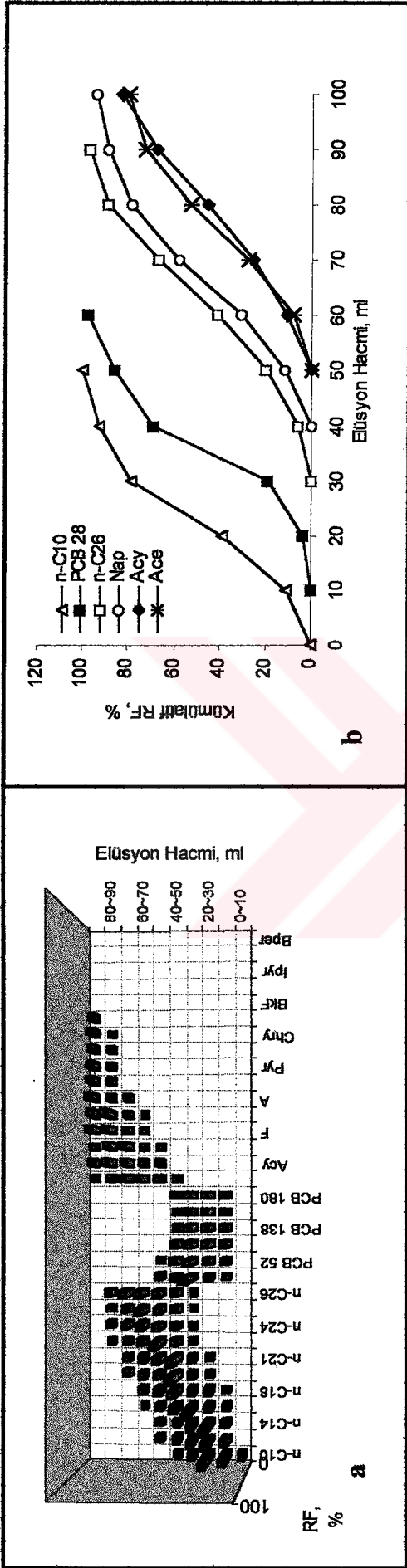
Adsorben maddenin türü kolon kromatografisi ile bileşiklerin fraksiyonlarına ayrılmasında etkili olan diğer bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı, silika jel dışında alüminyum oksit ve florisil de sabit faz olarak kullanılmış ve bunların PCB-PAH bileşiklerini birbirinden ayırma verimi incelenmiştir. Silika jel ile elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, sabit fazın aktivasyon derecesindeki artış bileşiklerin fraksiyonlarına ayrılmasında daha etkili olmaktadır. Bu sebepten dolayı, kullanılan alümina ve florisil miktarı değiştirilmeden (10 g) deaktivasyon derecesi ilk olarak % 0 seçilerek denemeler yapılmıştır.

Hedef bileşikler için, 10 g, % 0 deaktif alümina ve 10 g, % 0 deaktif florisilin sabit faz olarak kullanıldığı kolonlardan elde edilen elüsyon profilleri sırası ile Şekil 4.18-a,b. ve Şekil 4.19-a,b.'de verilmiştir. Bu şekillerden de anlaşılacağı üzere, bileşiklerin elüsyon sıraları % 0 deaktif silika jel ile benzerlik göstermektedir. Yani, genel olarak n-alkan ve PCB bileşikleri PAH bileşiklerinden önce elüe olmaktadır. Aceves ve ark. (1988) tarafından PCB ve PAH bileşiklerini ayırmak için sabit faz olarak florisil kullanılan kolon çalışmasında da benzer elüsyon sırası elde edilmiştir. Yani, n-alkan ve PCB bileşikleri önce, PAH bileşikleri daha sonra elüe olmuşlardır. Yapmış olduğumuz çalışmada, 10 g, % 0 deaktif alüminyum oksit ve florisil sabit fazları, bileşikleri birbirinden ayırma kabiliyeti açısından değerlendirildiği zaman, her ikisinin de 10 g, % 0 deaktif silika jel kadar iyi olmadığı ifade edilebilir. Öyle ki, % 0 deaktif silika jel'de PCB 28'in elüsyonu için gereken hareketli faz aralığı (20-70) mL n-heksan iken, bu kolon türünde *Nap* bileşiğinin elüsyonu 60 mL n-heksan ile başlamaktadır. % 0 deaktif alüminyum oksit kolonunun incelenmesi halinde PCB 28 bileşiğinin elüsyonu için gereken hareketli faz aralığı (10-60) mL n-heksan iken, *Nap* bileşiğinin elüsyonu 40 mL n-heksan ile başlamaktadır ve 60 mL n-heksan ilavesi sonunda *Nap*, *Acy* ve *Ace* bileşikleri sırası ile % (31±3), % (13±2) ve % (10±3) RF değerleri ile PCB fraksiyonunda bulunduğu görülmektedir. % 0 deaktif florisil kolonu için hemen hemen benzer durum söz konusudur. Aynı şekilde, florisil kolonu için PCB bileşiklerinin tamamının elüe edilmesinde (0-60) mL n-heksan kullanılması halinde, *Nap* ve *Acy* bileşikleri sırasıyla % (18±4) ve % (12±3) RF değerleri ile PCB fraksiyonunda tespit edilmektedir. % 0 deaktif alüminyum oksit ve % 0 deaktif florisil kolonu için *FRAKSIYON 1* ve *FRAKSIYON 2*'nin GC analizi sonucu, hedef bileşiklerin dağılımı ve elde edilen RF değerleri sırası ile Şekil 4.20 ve Şekil 4.21.'de verilmiştir. Alüminyum oksit ve florisil sabit fazları ile n-alkanların *FRAKSIYON 1*'de toplanma verimi incelendiğinde, hem alümina hem de florisil kolonu için n-C₁₀, n-C₁₂ ve n-C₁₄'ün tamamı *FRAKSIYON 1*'de yer aldığı tespit edilmiştir. Diğer n-alkanların bileşiklerinin *FRAKSIYON 1*'de toplanma verimi açısından alüminyum oksit kolonunun daha iyi olduğu görülmüştür. Örneğin, alüminyum oksit

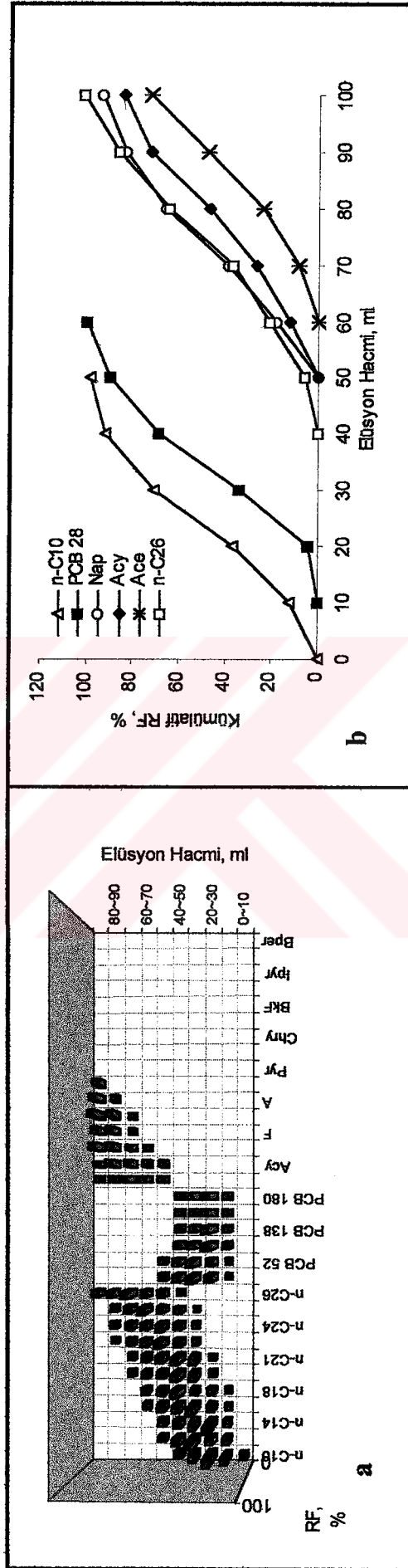
kolonu için *FRAKSİYON 1*'de tespit edilen n-C₂₆ bileşiğinin RF değeri % (45±3) iken, florisil kolonu için bu değer % (21±4) olarak bulunmuştur. Yani, n-alkanların, GC-FID analizini olumsuz yönde etkileme potansiyeli sabit faz olarak florisilin kullanıldığı kolonda daha fazladır.

Kullanılan alüminyum oksit ile silika jel tanecik çapının aynı olmasına rağmen, ayırma verimi açısından silika jelin daha iyi sonuç vermesi taneciklerin boşluk yapısına bağlı olarak açıklanabilir. Kullanılan alüminyum oksit ve silika jelin tanecik çapı 0.063 - 0.200 mm'dir. Buna karşılık, silika jel taneciğinin boşluk ebatı 6 nm (silika jel 60), alüminyum oksit taneciğinin boşluk ebatı ise 9 nm (alüminyum oksit 90)'dir. Rehman ve ark. (1987), tanecik boşluk ebatı küçüldükçe sabit faz materyalinin bileşikler tutma kabiliyetinin daha da artacağını belirtmiştir. Unger ve ark. (1999) ise bu durumu izah ederken, 6 nm boşluk ebatına sahip bir sorbent materyalinin iç ve dış toplam yüzey alanı 500 m² iken 400 nm boşluk ebatındaki bir materyalin 10 m²'lik bir toplam yüzey alanına sahip olacağı örneğini kullanmışlardır.

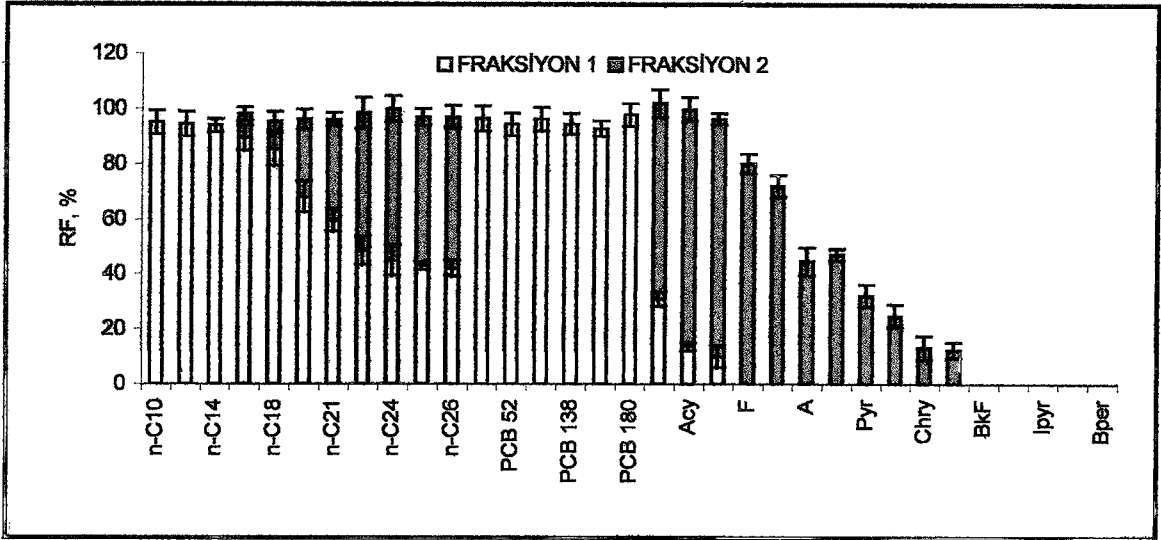
Bu örnekten hareket ile, kullandığımız silika jel'in boşluk ebatının alüminyum oksitten daha küçük olduğu ve dolayısıyla toplam yüzey alanı olarak daha büyük bir alana sahip olduğu sonucuna varılabilir. Bu sebeple, PCB ve PAH bileşiklerinin birbirinden ayrılması açısından silika jel'in daha iyi sonuç vermesi Unger ve ark. (1999)'nın açıklaması ile de uyum içindedir. Florisil için tanecik çapının 0.150 - 0.250 mm arasında olmasına karşılık, boşluk ebatları hakkında herhangi bir bilgi bulunamamıştır. Silika jele kıyasla florisilin daha kötü ayırma verimi sunması büyük tanecik çapının daha küçük yüzey alanı oluşturmaya bağlanabilir.



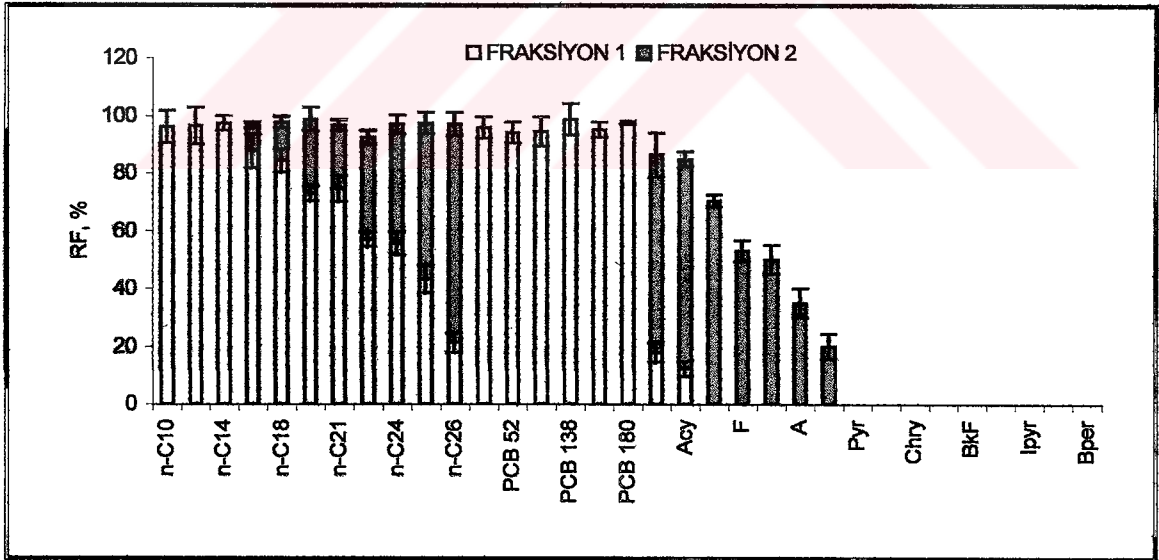
Şekil 4. 18. 10 g, % 0 deaktif altüminyüm oksit sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri (%).



Şekil 4. 19. 10 g, % 0 deaktif florisisil sabit fazı ve n-heksan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri (%).



Şekil 4.20. 10 g, % 0 deaktif alüminyum oksit kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSİYON 1 = 60 mL n-heksan, FRAKSİYON 2 = 40 mL n-heksan) (FRAKSİYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSİYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.)



Şekil 4.21. 10 g, % 0 deaktif florisil kolonu için PCB ve PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSİYON 1 = 60 mL n-heksan, FRAKSİYON 2 = 40 mL n-heksan) (FRAKSİYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSİYON 2 için yalnızca GC-FID analizleri yapılmıştır.)

Florisil ile alüminyum oksit sabit fazları kendi aralarında karşılaştırıldığında, *Nap* bileşiğinin alüminyum oksit ile oluşturulan kolondan daha erken elüe olduğu görülmektedir. Florisil, tanecik çapının dağılımı açısından daha büyük olmasına rağmen, alüminyum oksite kıyasla daha iyi ayırma verimi sağlaması, “*florisil daha küçük boşluk ebatlarına sahiptir*” şeklinde yorumlanabilir. Zira, Rehman ve ark. (1987), sabit faz maddesinin iç yüzey alanının dış yüzey alanına göre bileşikleri tutma olayında daha etkin olduğunu belirtmişlerdir.

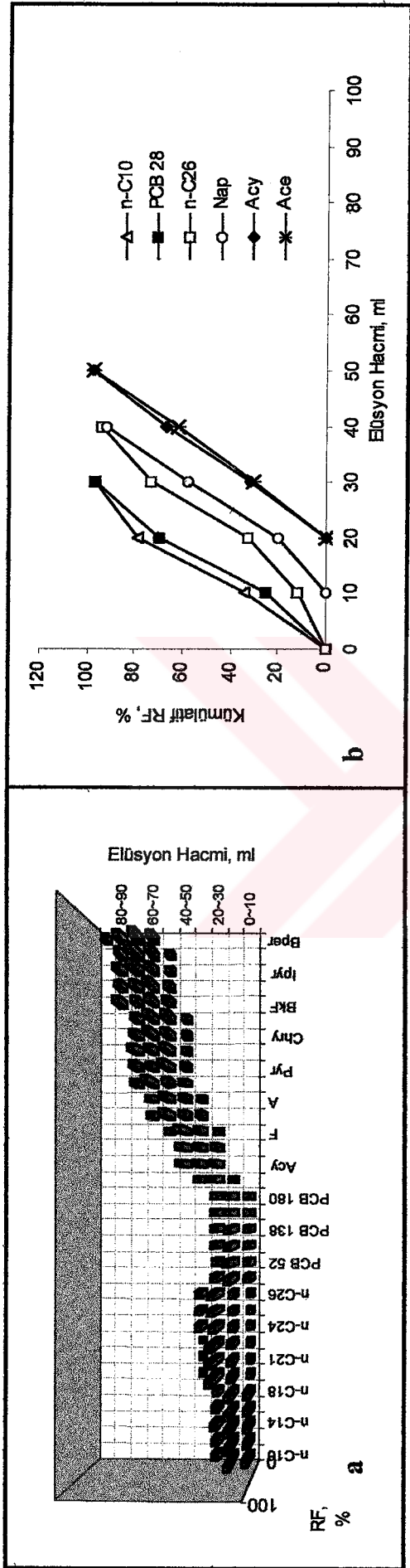
Silika jel kolonu çalışmalarından elde edilen, “*sabit fazın deaktivasyon derecesinin artırılması, bileşiklerin kolonda tutulma sürelerini kısaltır ve bileşiklerin birbirinden ayrılması güçleşir*” sonucu, alümina ve florisil kolonları için de geçerli olacağından dolayı bu sabit faz türleri için daha yüksek deaktivasyon dereceleri denenmemiştir.

Yapılan kolon çalışmalarına ilave olarak, değişik türde sabit fazın birleşik halde bulunduğu, kombine kolon olarak adlandırılan kolon ile hedef bileşiklerin birbirinden ayrılabilme kabiliyeti incelenmiştir. Bunun için, (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) içeren kombine kolon test edilmiştir. Sabit fazların bu şekilde seçilmesinin sebebi, % 0 deaktif silika jel ile oluşturulan kolonun hedef bileşikleri (PAH ve PCB) birbirinden ayırma kabiliyetinin iyi olmasına karşılık, n-alkan bileşiklerinin büyük bir kısmının PAH fraksiyonunda bulunmasıdır, % 0 deaktif alüminyum oksit kolonu ile elde edilen elüsyon profili incelendiğinde, PAH ve PCB bileşiklerinin birbirinden ayrılmasının % 0 deaktif silika jel kolonuna kıyasla daha kötü olmasına karşılık, n-alkanların PCB fraksiyonunda toplanma eğiliminin daha iyi olmasıdır (n-C₁₀~n-C₁₄’ün tamamı ve n-C₁₆~n-C₂₁’in > % 60’lık büyük bir kısmı). Dolayısıyla, kombine kolonda % 5 deaktif alüminyum oksit kullanılması ile n-alkan bileşiklerinin *FRAKSİYON 1*’de toplanma eğiliminin daha da artması, bununla birlikte, % 0 deaktif silika jel kullanılması ile de PAH bileşiklerinin *FRAKSİYON 1*’e kaymasının önlenmesi ve elüsyonda kullanılan çözücü hacminin biraz da olsa azaltılması amaçlanmıştır. Bu amacımızı kontrol etmek için, ayrıca, 10 g, % 5 deaktif alüminyum oksit kolonu da test edilmiştir.

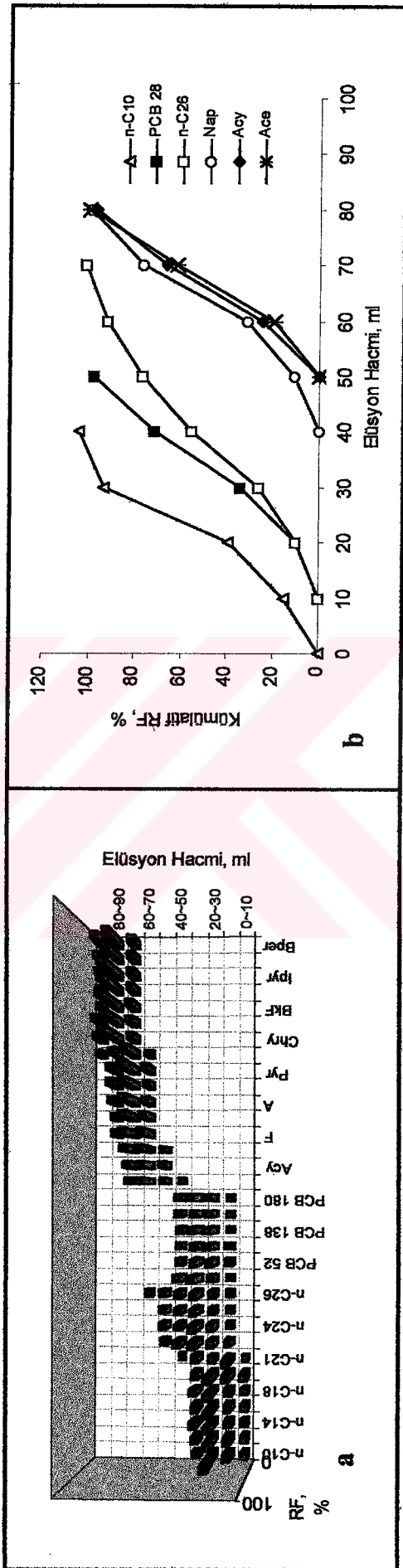
Hedef bileşikler için, 10 g, % 5 deaktif alüminyum oksit ve (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kombine kolonlarından elde edilen elüsyon profilleri ve RF değerleri sırası ile Şekil 4.22-a,b. ve Şekil 4.23-a,b.'de verilmiştir.

Şekil 4.22-a,b'den de görüleceği üzere, 10 g, % 5 deaktif alüminyum oksit kolonunun kullanılması halinde hedef bileşikler için elüsyon sırasında karşılaşılan kuyruklanmanın daha da azaldığı dikkati çekmektedir. Ayrıca, n-alkanların PCB bileşikleriyle birlikte elüe olma potansiyelinin de arttığı görülmüştür. Öyle ki, 30 mL n-heksan ile n-C₁₀ ~ n-C₁₈'in tamamı kolondan elüe olmuştur. Buna karşılık, deaktivasyon derecesinin artmasına paralel olarak PAH bileşiklerinin de elüsyon hızlarının arttığı görülmüştür. Nap bileşiğinin RF değeri olarak % (65±6)'lık miktarı PCB'lerle birlikte elüe olmuştur. Acy, Ace ve F bileşiklerinin yine RF değerleri olarak sırası ile % (45±5), % (33±5) ve % (16±4)'lük kısmı PCB bileşiklerinin bulunduğu fraksiyonda (*FRAKSİYON 1*) tespit edilmiştir.

Daha önce test edilen kolonlarda sabit faz olarak yalnızca n-heksan kullanılmış ve PAH bileşiklerinin tamamının *FRAKSİYON 2* ile elüe etmek için gerekli çözücü hacminin 100 mL n-heksandan daha fazla olacağı elde edilen RF değerlerinden de açıkça anlaşılmaktadır. Bu sebepten dolayı, kombine kolon ile yapılan elüsyon profili deneyinde ilk 50 mL'lik hareketli faz (10'ar mL'lik hacimler halinde) n-heksan olarak alınmış, diğer 10'ar mL'lik fraksiyonlarda ise çözücü olarak n-heksan:etil asetat (1:1, V:V) karışımı kullanılmıştır. Bu işlemin yapılmasındaki amaç, PAH bileşiklerinin tamamını elüe etmek için kullanılan hareketli fazın elüsyon gücünü artırmaktır (Synder, 1979).

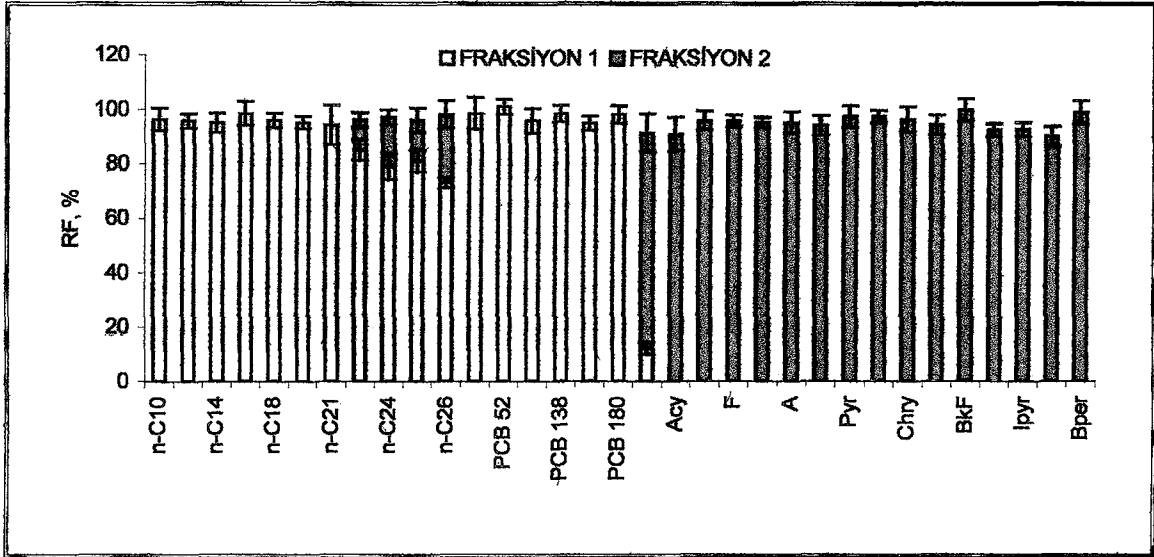


Şekil 4.22. 10 g, % 5 deaktif altınyum oksit sabit fazı ve n-hexsan hareketli fazından oluşan kolon sisteminde, a) n-alkan, PCB ve PAH bileşiklerinin tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait kümülatif RF değerleri, (%).



Şekil 4.23. 5 g, % 5 deaktif altınyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazından oluşan kolon için, a) n-alkan, PCB ve PAH'ların tamamına ait elüsyon profili ve RF değeri (%), b) n-C₁₀, PCB 28, Nap, Acy, Ace ve n-C₂₆ bileşiklerine ait elüsyon profili ve RF detayı, (%) (0-50 mL'lik fraksiyonlar n-hexsan ile, 50-100 mL'lik fraksiyonlar n-hexsan:etilasetat (1:1, V:V) karışımı ile gerçekleştirilmiştir).

Şekil 4.23-a,b. incelendiğinde, kombine kolon için *FRAKSİYON 1*'i oluşturmak için gerekli çözücü hacminin 50 mL n-heksan olduğu, *FRAKSİYON 2* için ise 50 mL n-heksan:etil asetat (1:1, V:V) karışımının kullanılması gerektiği görülmektedir. Bu şekilde oluşturulan kombine kolon ve fraksiyon hacimleri sayesinde, “*alkan bileşiklerinin mümkün olduğunca PCB bileşiklerinin fraksiyonunda bulunması*” amacımıza diğer kolon türlerine kıyasla daha fazla yaklaştığımızı ifade edebiliriz. PCB bileşiklerinin tamamını içine alacak çözücü hacmi (50 mL n-heksan) *FRAKSİYON 1* olarak alınmış ve bu şekilde *Nap* bileşiğinin RF değeri olarak % (10 ± 2) 'lik bir kısmı yine *FRAKSİYON 1*'de tespit edilmiştir. Daha önce elde edilen sonuçlara göre, benzer durum diğer kolon türlerinde de genel olarak *Nap*, *Acy* ve *Ace*'nin belli bir miktarının PCB fraksiyonunda bulunduğu tespit edilmişti. Ancak, kombine kolon türünün “*PAH bileşiklerinin PCB fraksiyonundan ayrılması ve n-alkan bileşiklerinin PCB fraksiyonunda toplanması*” amacımıza daha uygun sonuç vermesinden dolayı (n-C₁₀ ~ n-C₂₁'in tamamı *FRAKSİYON 1*'de tespit edilmiştir) saf su ve atık su uygulamalarında (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kombine kolonu kullanılmıştır. Bu kolon türü için oluşturulan *FRAKSİYON 1* (50 mL n-heksan) ve *FRAKSİYON 2* (50 mL n-heksan: etilasetat, 1:1, V:V) hacimlerinde tespit edilen PCB ve PAH bileşiklerine ait RF değerleri Şekil 4.24.'te verilmiştir.



Şekil 4.24. (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kolonu için PCB-PAH bileşiklerinin fraksiyonlarda tespit edilen RF değerleri (%), (FRAKSİYON 1 = 50 mL n-heksan, FRAKSİYON 2 = 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) (FRAKSİYON 1 için GC-ECD ve GC-FID, FRAKSİYON 2 için yalnızca GC-FID analizi yapılmıştır.)

GC-FID analizi sonucu, PAH bileşiklerinden yalnızca Nap'ın % (10±2) RF değeriyle FRAKSİYON 1'de bulunduğu tespit edilmiştir. Diğer PAH bileşikleri oldukça tatminkar RF değerleriyle (% 90 < RF < % 100, RSD < 10) FRAKSİYON 2'de tespit edilmiştir. n-alkan bileşikleri açısından durum incelendiğinde kombine kolonda n-C₁₀ ~ n-C₂₁'nin tamamı ve n-C₂₂ ~ n-C₂₆'nın büyük bir kısmı FRAKSİYON 1'e alınmıştır. Gerçekleştirilen bütün kolon deneylerinde PCB ve PAH bileşiklerinin tamamının birbirinden ayrılması mümkün olmamıştır.

İncelenen kolon kromatografi sistemleri için, PAH ve PCB bileşiklerini ayırma verimi açısından bir sıralama yapmak gerekirse, (5 g, % 0 deaktif silika jel + 5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit, hareketli faz: n-heksan, n-heksan:etilasetat) $\approx$ (10 g, % 0 deaktif silika jel, hareketli faz: n-heksan) > (10 g, % 0 deaktif silika jel, hareketli faz: sikloheksan) > (10 g, % 0 deaktif florisil, hareketli faz: n-heksan) > (10 g, % 0 deaktif alüminyum oksit, hareketli faz: n-heksan) $\approx$ (10 g, % 2 deaktif silika jel, hareketli faz: n-heksan) > (10 g, % 5 deaktif silika jel, hareketli faz: n-heksan) > (5 g, % 0 deaktif silika jel, hareketli faz: n-heksan) > (10 g, % 5 deaktif alüminyum oksit, hareketli faz: n-heksan) > (10 g, % 0 deaktif silika jel, hareketli faz: etil asetat) sırası elde edilmektedir.

Ayrıca, kolon kromatografisi kullanımının diğer bir amacı, kalitatif ve kantitatif analiz sırasında GC analizinin kalitesini bozan ko-ekstrakt maddelerin etkilerini yok etmektir. Dolayısıyla, kullanılan kolon türü ile fraksiyonlama işleminin önemli olması yanında matriks etkisini gidermesi de GC analizinin kalitesi açısından önem taşımaktadır. Zira, Later ve ark. (1985)'na göre, kullanılan kolon, numune ekstraktını iyi temizliyor fakat hedef bileşikleri tamamen birbirinden ayıramıyorsa ve özellikle GC analizinde elde edilen kromatogramda ön ayırma ile ayrılamayan hedef bileşiklere ait pikler birbirinden ayrı ise (piklerin rezolüsyonu iyi ise), ön ayırma işleminden elde edilen ayırma verimi yeterli sayılabilir.

Bu sebepten dolayı, numune temizleme işlemlerinde ve PCB ile PAH bileşiklerinin ayırımında 5 g, % 0 deaktif silika jel + 5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit, hareketli faz: 50 mL n-heksan (*FRAKSIYON 1*) ve 50 mL n-heksan:etilasetat (*FRAKSIYON 2*) kombine kolon sisteminin kullanımı tercih edilmiştir.

4.5. PCB-PAH Bileşiklerini Biribirinden Optimum Şekilde Ayıran Kolonun

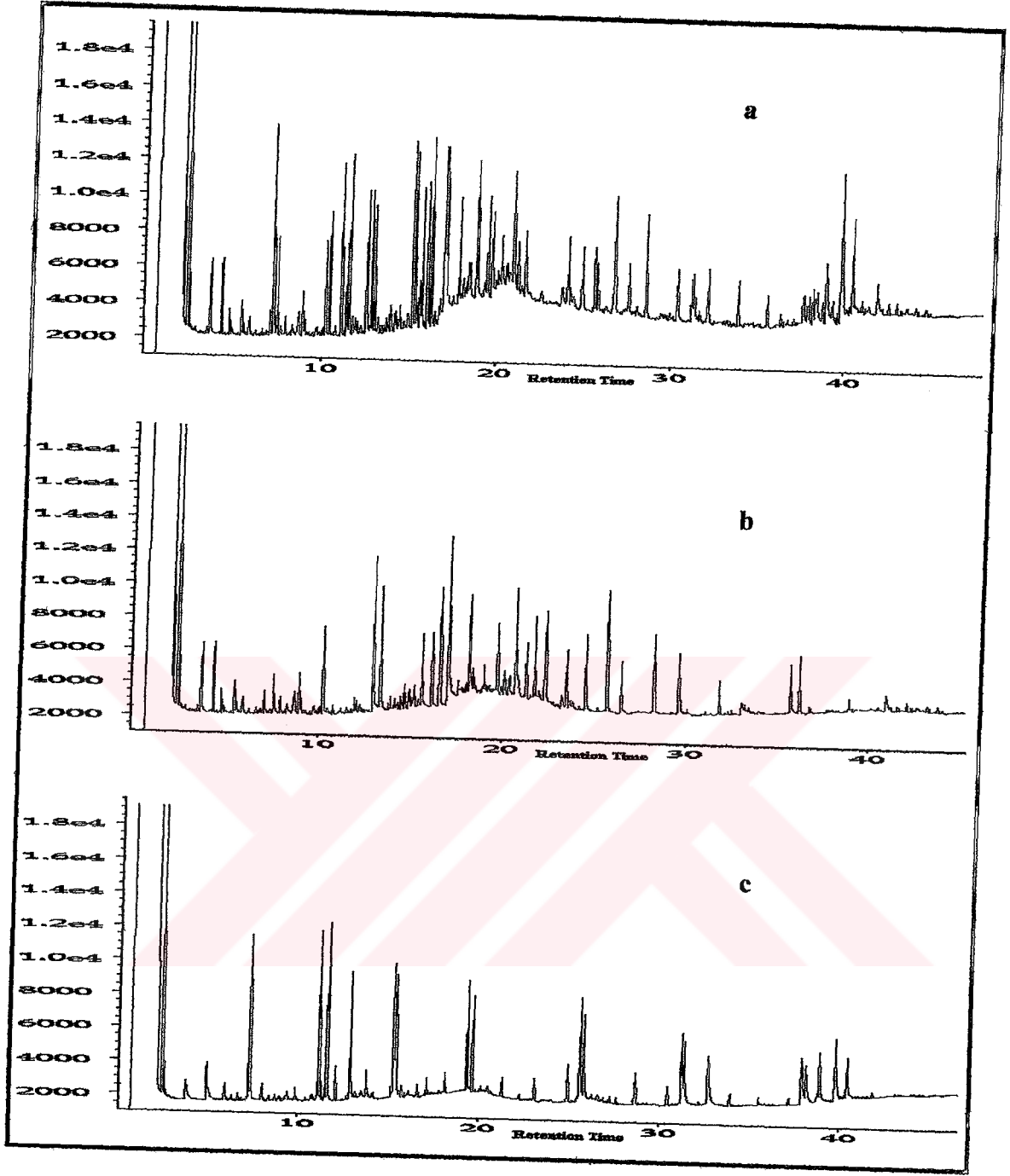
Atık Su Ekstraktı Temizleme Etkinliğinin Kontrolü

Atık suyun ekstraksiyonu sırasında, hedef bileşiklerin yanında, ortamda bulunan doğal biyogenik makromoleküller, petrol ve türevleri gibi diğer organik maddeler de organik faza alınmaktadır. “Ko-ekstrakt” olarak adlandırılan bu bileşikler, kromatografik analiz basamağını olumsuz yönde etkilerler. Bu sebepten dolayı, GC analizi öncesi ko-ekstrakt maddelerin numune temizleme işlemi ile giderilmesi gerekir (Porte ve ark., 1992).

PCB-PAH fraksiyonlama işleminde kullanılan kolon (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) aynı zamanda ekstraktın temizlenmesi amacıyla da kullanılmıştır.

Bunun için, PCB-PAH bileşiği dozlanmamış atıksu numunesi ekstrakte edilmiş ve ekstrakt hacmi konsantre edilerek (< 1 mL), PCB+PAH karışık standardı (300 µL, 10 ng/µL’lik 6-PCB + 16-PAH) ilave edilmiş ve ekstrakt hacmi 1 mL’ye ayarlanmıştır. Bu şekilde standart ihtiva edilen numune blank, hazırlanan kolon üzerine verilmiş ve sırasıyla 50 mL n-heksan ve 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) ile elüsyonlar yapılarak fraksiyonlar toplanmıştır.

Kullanılan kolonun, ekstrakt temizleme kabiliyetini gözlemleyebilmek amacıyla, kolon öncesi ve sonrası her bir fraksiyon PAH bileşikleri için tespit edilen optimum sıcaklık programı kullanılarak GC-FID sisteminde izlenmiş ve fraksiyonların temizlenme dereceleri kalitatif olarak gözlenmiştir (Şekil 4.25-a, b, c). Ayrıca, PCB’leri ihtiva eden *FRAKSİYON 1*’in GC-ECD’de kalitatif izlenmesi yapılarak, *FRAKSİYON 1*’deki bileşiklerinin ECD dedektörüne etkisi gözlenmiştir (Şekil 4.26.).

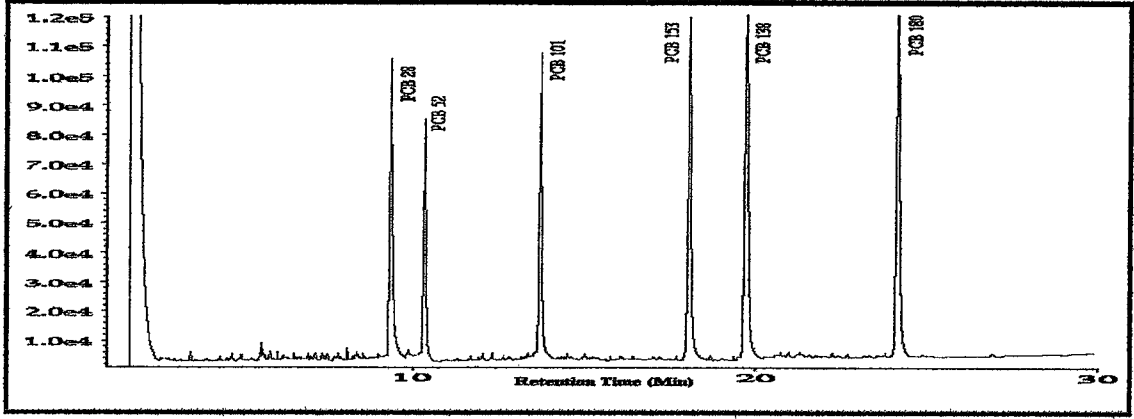


Şekil 4.25. Numune temizleme işleminde kullanılan kolon kromatografi sisteminin ko-ekstrakt maddeleri giderebilme performansı,

a) Temizleme öncesi GC-FID kromatogramı,

b) Numune temizleme kolonundan alınan *FRAKSİYON 1*'e (50 mL n-heksan) ait GC-FID kromatogramı,

c) Numune temizleme kolonundan alınan *FRAKSİYON 2*'ye (50 mL n-heksan:etil asetat, 1:1, V:V) ait GC-FID kromatogramı.



Şekil 4.26. PCB+PAH standart karışımı ilave edilmiş atık su ekstraktı için numune temizleme kolonundan alınan *FRAKSİYON 1*'e (50 mL n-heksan) ait GC-ECD kromatogramı.

Şekil 4.25.'ten de görüleceği üzere, temizleme kolonu öncesi “numune blank ekstraktı + standart” karışımına ait kromatogramın oldukça karmaşık olduğu ve temizleme işlemi olmadan kantitasyon işleminin yapılmasının çok güç olacağı görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.25.'te 15. – 25. dakikalar arasındaki kromatogram temel çizgisinin (base-line) incelenmesi halinde kromatogramda bir tepenin olduğu görülmektedir. Bileşik piklerine ait alanların büyük bir kısmı bu tepe altında kaldığı için pik alanlarının integrasyonu ve dolayısıyla kantitasyonu eksik sonuçlar verecek, buna bağlı olarak, bileşiklere ait RF değerleri düşük çıkacaktır. Benzer durum, Moreda ve ark. (1998)'nin yapmış oldukları çalışmada da belirtilmiştir. Moreda ve ark. (1998) arıtma tesisi çamurlarındaki PAH bileşiklerinin analizi için kullandıkları metodun numune temizleme basamağında iki fraksiyon oluşturmuşlardır. Bu fraksiyonlardan birincisinde genel olarak alifatik hidrokarbonlardan oluşan bileşiklerin kolondan ayrılmasını, ikinci fraksiyonda ise PAH bileşiklerini toplamayı amaçlamışlardır. Birinci fraksiyonun GC-FID sisteminde kalitatif analizi yapıldığında, kromatogramda gauss eğrisine benzeyen bir tepenin olduğu ve buradaki pik alanlarının tam anlamıyla kantitasyona tabi tutulamadığı belirtilmektedir.

Bu sebepten dolayı, kromatogramda bulunan gauss şekli birbirinden tam ayrılamayan bileşikler karışımı “*unresolved complex mixture, UCM*” olarak adlandırılmış ve eğri altındaki alan komple integre edilerek hidrokarbonların tamamı için tek bir konsantrasyon değeri bulunmuştur.

Yine, Alman DEV H-53 Standart Metodu atık suda bulunan hidrokarbonların analizi için, gauss eğrisinin altındaki alanın tamamını integre etmiş ve metodun ismi literatüre “*hidrokarbon–indeks analizi*” olarak geçmiştir.

Şekil 4.26.’dan da görüleceği gibi, kromatogramdaki bu tepenin büyük bir kısmı *FRAKSIYON 1* ile alınmak sureti ile *FRAKSIYON 2*’ye ait kromatogramın daha belirgin bir hale getirildiği ifade edilebilir. *FRAKSIYON 2*’ye ait kromatogramın temel çizgisi, Şekil 4.25.’teki kromatograma göre oldukça aşağıya çekilmiş ve hedef bileşiklere ait pikler açığa çıkarılmıştır. Dolayısıyla, *FRAKSIYON 2*’deki PAH bileşiklerinin analizinin daha sağlıklı hale getirildiği belirtilebilir.

GC analizini olumsuz yönde etkileyen bileşiklerin büyük bir kısmının ayrı bir fraksiyon ile kolondan ayrılması, Kolb (1993)’un yapmış oldukları çalışmada da belirtilmiştir. Kolb (1993), sediment numunesindeki hedef bileşiklerin kromatografik analizi öncesi alifatik hidrokarbonlar n-pentandan oluşan bir ön fraksiyon ile ayrılmış ve kromatografik analizin kalitesi artırılmıştır.

Çalışmamızda, *FRAKSIYON 1*’in PCB bileşikleri için GC-ECD analizinden elde edilen kromatogram incelendiği zaman (Şekil 4.26.), PCB bileşiklerine ait pikler açık bir şekilde görülmektedir ve kantitasyon sırasında herhangi bir problem ile karşılaşılmamıştır. ECD dedektörünün seçici bir dedektör olması ve alifatik hidrokarbonlara karşı duyarlı olmaması bunda etkili olan faktördür.

Kolonun numune temizleme etkinliği, kalitatif olarak kromatogram şekillerinden anlaşılırken, temizleme işlemi sonrası hedef bileşiklerin ne kadarının geri kazanıldığı (RF) Eşitlik 4.2.’ye göre hesaplanarak kontrol edilmiştir.

$$RF (\%) = \frac{C_a - C_b}{C} \times 100 \quad (4.2.)$$

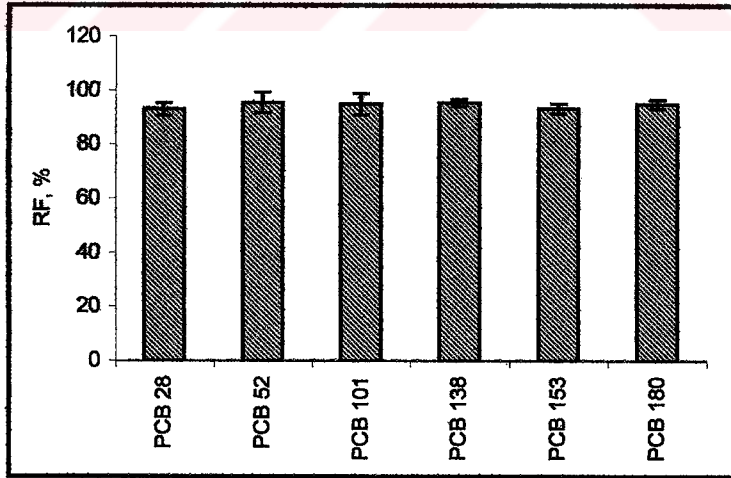
Bu eşitlikte;

C_a : “Numune blank ekstraktı + standart” karışımı için FRAKSİYON 1 ve FRAKSİYON 2’de tespit edilen bileşik konsantrasyonu,

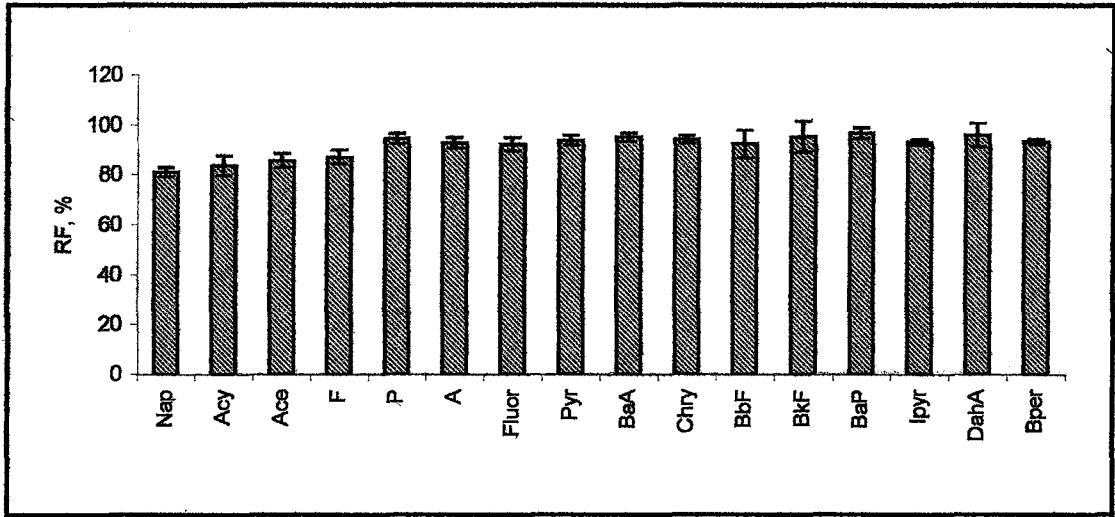
C_b : Numune blank ekstraktı için FRAKSİYON 1 ve FRAKSİYON 2’de tespit edilen bileşik konsantrasyonu,

C : Dozlama konsantrasyonu’nu ifade etmektedir.

Kolonun, “numune blank ekstraktı + standart” karışımına göre test edilmesi ile elde edilen PCB ve PAH bileşiklerine ait RF değerleri sırası ile Şekil 4.27 ve 4.28.’de gösterilmiştir. Buna ilave olarak, C_a , C_b , $(C_a - C_b)$ ve RF değerleri ise Tablo 4.7.’de verilmiştir, $[n = 4]$.



Şekil 4.27. “Numune blank ekstraktı + standart” karışımı için temizleme kolonu FRAKSİYON 1’de tespit edilen PCB bileşiklerinin RF (%) değerleri, (Kantitasyon GC-ECD ile yapılmıştır).



Şekil 4.28. “Numune blank ekstraktı + standart” karışımı için temizleme kolonu FRAKSİYON 2’de tespit edilen PAH bileşiklerine ait RF (%) değerleri, (Kantitasyon GC-FID ile yapılmıştır).

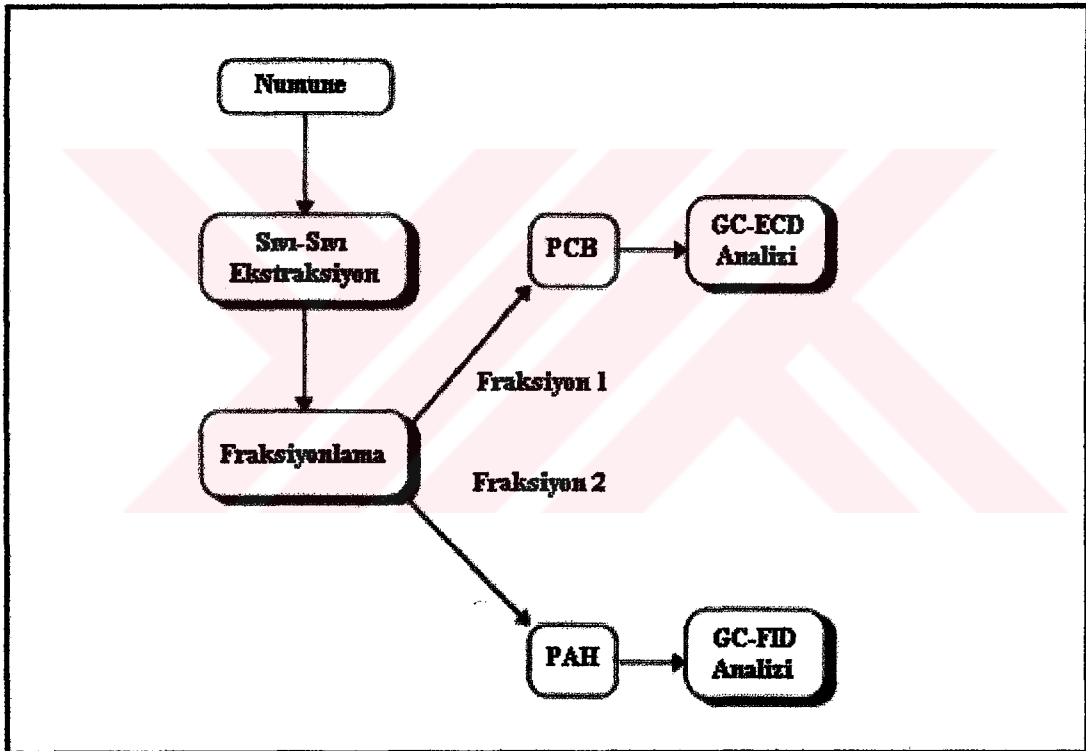
Ekstrakt temizleme kolonunun hem yalnızca standart hem de “numune blank ekstraktı + standart” karışımı için sağlamış olduğu RF değerleri arasında bir fark olmadığı tespit edilmiştir (% 95 güven seviyesinde, $n = 6$ serbestlik derecesinde $t_{hesap} < t_{kritik} = 2.45$). (PCB+PAH standart karışımı için kolon kromatografisi ile elde edilen RF değerleri Bölüm 4.4. ’te verildiği için tekrar verilmemiştir.) Dolayısıyla, bu sonuca göre, kullanılan numune temizleme kolonunun gerçek atık su numunesinin ekstraksiyonundan gelebilecek ve hedef bileşiklerin GC analizini olumsuz yönde etkileyecek bileşikler istenilen şekilde bertaraf ettiği ifade edilebilir.

Tablo 4.7. Numune blank ekstraktı ve “numune blank ekstraktı + standart” karışımı için C_a , C_b , $(C_a - C_b)$ ve RF (%) değerleri.

Konsantrasyon Bileşik	C_a , ng/ μ L	C_b , ng/ μ L	$C_a - C_b$, ng/ μ L	RF, %
PCB 28	2.80 (± 0.06)	0.01 (± 0.01)	2.79 (± 0.06)	93 (± 2)
PCB 52	2.89 (± 0.11)	0.02 (± 0.01)	2.86 (± 0.11)	95 (± 4)
PCB 101	2.85 (± 0.11)	-	2.85 (± 0.11)	95 (± 4)
PCB 138	2.89 (± 0.04)	0.02 (± 0.01)	2.86 (± 0.04)	95 (± 1)
PCB 153	2.80 (± 0.05)	-	2.80 (± 0.05)	93 (± 2)
PCB 180	2.80 (± 0.05)	-	2.80 (± 0.05)	93 (± 2)
Nap	3.21 (± 0.05)	0.78 (± 0.02)	2.43 (± 0.05)	82 (± 2)
Acy	3.15 (± 0.10)	0.64 (± 0.01)	2.51 (± 0.10)	84 (± 4)
Ace	2.57 (± 0.07)	-	2.57 (± 0.07)	86 (± 3)
F	2.61 (± 0.07)	-	2.61 (± 0.07)	87 (± 3)
P	2.83 (± 0.06)	-	2.83 (± 0.06)	94 (± 2)
A	3.70 (± 0.06)	0.91 (± 0.03)	2.78 (± 0.07)	93 (± 2)
Fluor	2.77 (± 0.08)	-	2.77 (± 0.08)	92 (± 3)
Pyr	3.65 (± 0.06)	0.83 (± 0.01)	2.82 (± 0.06)	94 (± 2)
BaA	2.85 (± 0.05)	-	2.85 (± 0.05)	95 (± 2)
Chrys	2.83 (± 0.04)	-	2.83 (± 0.04)	94 (± 1)
BbF	2.77 (± 0.15)	-	2.77 (± 0.15)	92 (± 5)
BkF	2.60 (± 0.18)	-	2.86 (± 0.18)	95 (± 6)
BaP	2.90 (± 0.07)	-	2.90 (± 0.07)	97 (± 2)
Ipyr	2.79 (± 0.03)	-	2.79 (± 0.03)	93 (± 1)
DahA	4.14 (± 0.13)	1.26 (± 0.04)	2.88 (± 0.14)	96 (± 5)
Bper	2.80 (± 0.03)	-	2.80 (± 0.03)	93 (± 1)

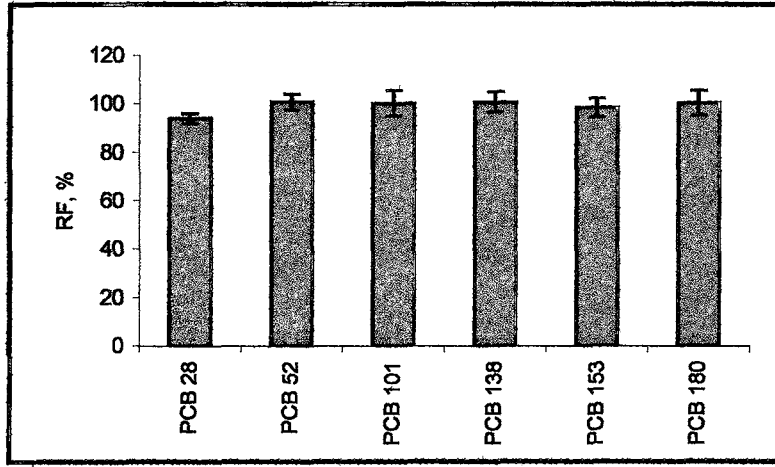
4.6. Tüm Metodun Saf Su ve Atık Su Üzerinde Denenmesi

Bu bölüme kadar yapılan çalışmalarda, atık su ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin GC sistemlerinde tayini için kullanılacak metodun basamakları bireysel olarak incelenmiş ve optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, tespit edilen metodun genel basamakları Şekil 4.29'da verilmiştir.

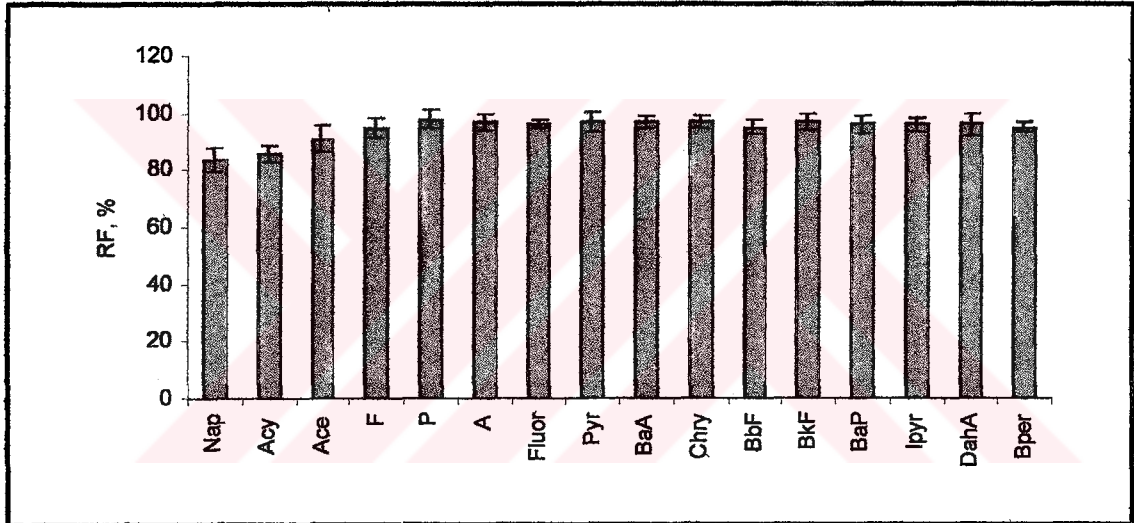


Şekil 4.29. Atıksu ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için kullanılan metodun genel basamakları.

Tüm metod öncelikle saf su üzerinde denenmiştir. PCB ve PAH için dozlama konsantrasyonları sırası ile 100 pg/μL ve 3 ng/μL'dır. Tüm metodun kullanılması ile PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri Şekil 4.30-a,b'.de verilmiştir.



Şekil 4.30-a. Tüm metodun saf su üzerinde denenmesi ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), $[n=3]$.



Şekil 4.30-b. Tüm metodun saf su üzerinde denenmesi ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), $[n=3]$.

Saf su üzerinde yapılan metot çalışmaları sonucunda, PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri $> \% 80$ ($< \pm 10$) olarak bulunmuştur.

Atık su numuneleri için tüm metodun verimliliği ise, iki farklı dozlama konsantrasyonuna göre test edilmiştir ($n = 4$), [PCB ve PAH bileşikleri için dozlama konsantrasyonu 1 sırası ile $50 \text{ pg}/\mu\text{L}$ ve $1.2 \text{ ng}/\mu\text{L}$ ve dozlama konsantrasyonu 2 ise yine sırası ile $100 \text{ pg}/\mu\text{L}$ ve $3 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 'dir]. PAH bileşiklerinin dozlama konsantrasyonu 1 yani, $1.2 \text{ }\mu\text{g}$, DahA ve Bpyr'in sudaki çözünürlüğünü aşmaktadır. Ayrıca, dozlama konsantrasyonu 2 değeri ($3 \text{ }\mu\text{g}$) ise yine Chrys, BbF, BkF, Bapyr,

Ipyr, *DahA* ve *Bpyr*'in sudaki çözünürlük değerlerini aşmaktadır. Bu sebepten dolayı, bu bileşiklerin deney sırasında ayırma hunisi çeperlerine adsorbe olmasını önlemek amacıyla ekstraksiyon öncesi atık suya % 5 oranında (hacimce) metanol ilave edilmiş ve Şekil 4.29.'da gösterilen metodun tüm basamakları uygulanmıştır. PAH bileşiklerinin kantitasyonu hem GC-FID hem de GC-MS ile yapılmıştır. *Dozlama konsantrasyonu 1* ve *2* için, PCB ve PAH bileşiklerine ait tüm metodun verimliliği (RF değerleri) sırasıyla Tablo 4.8., 4.9., ve 4.10.'da verilmiştir. Gerek *dozlama konsantrasyonu 1* için ve gerekse *dozlama konsantrasyonu 2* için elde edilen RF değerleri Meyer (1997) ve pek çok araştırmacı tarafından arzu edilen aralıkta yani % 70 - % 110 arasında tespit edilmiştir.

Dozlama konsantrasyonu 1'e göre, PAH bileşikleri için eksternal standart kalibrasyonu ile GC-FID ve GC-MS sistemlerinden elde edilen RF değerleri sırası ile % 85 (± 3) - % 98 (± 3) ve % 85 (± 2) - % 97 (± 3) arasında tespit edilmiştir. Yine *dozlama konsantrasyonu 1'e* göre PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri % 92 (± 5) - % 94 (± 2) arasında değişmektedir. GC-FID ve GC-MS'ile yapılan kantitasyon sonucunda, *Bper* dışındaki ($|t_{hesap}| = 3.18 > t_{kritik} = 2.45$) diğer PAH bileşiklerine ait RF değerleri arasında % 95 güven seviyesinde bir farklılık olmadığı ifade edilebilir ($|t_{hesap}| < t_{kritik} = 2.45$). Tablo 4.9. ve Tablo 4.10.'dan görüleceği üzere, PAH bileşikleri için *dozlama konsantrasyonu 2'ye* göre yapılan kantitasyon sonucunda elde edilen RF değerleri sırası ile % 82 (± 3) - % 95 (± 3) ve % 85 (± 3) - % 95 (± 4) arasında değişmektedir. PCB bileşikleri için *dozlama konsantrasyonu 2'ye* göre elde edilen RF değerleri ise % 96 (± 5) - % 102 (± 6) arasında tespit edilmiştir. GC-FID ve GC-MS'ile yapılan kantitasyon sonucunda elde edilen RF değerleri arasında % 95 güven seviyesinde bir farklılık bulunmamaktadır ($|t_{hesap}| < t_{kritik} = 2.45$).

Ayrıca, *dozlama konsantrasyonları 1 ve 2* için, GC-FID ve GC-MS ile elde edilen RF değerleri arasında da % 95 güven seviyesinde bir farklılık bulunmamaktadır. ($|t_{hesap}| < t_{kritik} = 2.45$).

Standart ekleme metodu ile yapılan kantitasyon sonucunda, PCB (*dozlama konsantrasyonu* $0.5 \text{ ng}/\mu\text{L}$) ve PAH (*dozlama konsantrasyonu* $= 3 \text{ ng}/\mu\text{L}$) bileşikleri için tespit edilen RF değerleri sırası ile Tablo 4.11., 4.12., ve 4.13.'te verilmiştir [n = 4]. *Nap* ve *Acy* bileşiklerinin kantitasyonu için GC-FID ve GC-MS sistemlerinin standart ekleme metoduna göre yapılan kalibrasyonları sırası ile Şekil 4.31-a,d.'de, PCB 28 ve PCB 52 bileşiklerinin GC-ECD kantitasyonu için yine aynı yöntemle oluşturulan kalibrasyon grafikleri ise Şekil 4.32-a,b.'de verilmiştir. Bu metoda göre, GC-FID ve GC-MS kantitasyonu sonucu elde edilen RF değerleri sırası ile % 79 (± 6) - % 94 (± 1) ve % 87 (± 9) - % 102 (± 9) arasında değişmektedir. PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri ise % 90 (± 5) - % 97 (± 10) arasında tespit edilmiştir.

Standart ekleme metodunun kullanılması sonucu GC-FID ve GC-MS kromatografi sistemleri ile elde edilen RF değerleri arasında % 95 güven seviyesinde herhangi bir fark bulunmamaktadır. Buna ilave olarak, standart ekleme metodunun kullanılması sureti ile elde edilen sonuçlar ile *dozlama konsantrasyonu 1* için eksternal standart kalibrasyonundan elde edilen sonuçların karşılaştırılması durumunda, GC-FID sonuçlarından *F* bileşiği dışında, GC-MS sonuçlarından ise *F* ve *Bper* bileşiği dışındaki diğer bileşikler için iki farklı kalibrasyon tekniğine göre elde edilen sonuçlar arasında herhangi bir fark bulunmamıştır. PCB bileşiklerinin *dozlama konsantrasyonu 1* için yine iki farklı kalibrasyon tekniğine göre yapılan kantitasyon ile elde edilen sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde bir fark olmadığı ifade edilebilir.

PAH bileşiklerinin *dozlama konsantrasyonu 2* için eksternal kalibrasyonu ile standart ekleme metodundan elde edilen sonuçların birbiri ile karşılaştırılması halinde, *F* bileşiği dışındaki bileşikler için hem GC-FID hem de GC-MS sonuçları arasında fark yoktur (*F* bileşiği için, $|t_{\text{hesap}}| = 4.45 > t_{\text{kritik}} = 2.45$).

Eksternal standart kalibrasyonuna göre GC-FID ve GC-MS sistemleri ile elde edilen sonuçların kesinliğinin F testine göre kontrol edilmesi halinde, *Dozlama konsantrasyonu 1* için *BkF* ($F_{\text{hesap}} = 16$) dışındaki diğer bileşikler için elde edilen sonuçların kesinlikleri arasında % 95 güven seviyesinde bir fark olmadığı ifade

edilebilir ($n = 3$ serbestlik derecesinde $F_{kritik} = 9.28$). Dozlama konsantrasyonu 2 için aynı değerlendirme yapıldığında, tüm PAH bileşikleri için GC-FID ve GC-MS ile elde edilen sonuçların kesinlikleri arasında % 95 güven seviyesinde bir fark bulunmamaktadır. Buna ilave olarak, standart ekleme metoduna göre GC-FID ve GC-MS sistemleri ile elde edilen sonuçların F testine göre karşılaştırılması halinde ise *Chrys* dışındaki diğer bileşikler için elde edilen sonuçların kesinlikleri arasında % 95 güven seviyesinde bir fark bulunmadığı görülmüştür.

Genel olarak ifade etmek gerekirse, standart ekleme metodu ve eksternal standart kalibrasyonu ile elde edilen sonuçlar birbiri ile karşılaştırılabilir özellik göstermelerine rağmen, standart ekleme metodunun daha uzun zaman aldığı ve deney sırasında yapılabilecek rastgele hatalar için daha büyük potansiyel oluşturduğu ifade edilebilir. Ayrıca, kromatografik teknikler ile çevre numunelerinin analizinde metot geliştirme ve metodun optimizasyonu aşamalarında *numune blankının* kontrol edilmesi ve buradan elde edilecek sonucun RF değerinin düzeltilmesi işleminde kullanılması daha yaygın olarak karşımıza çıkmaktadır. Zira, Unger ve ark. (1999) tarafından, incelenen numune matrisinin çok komplike olması halinde standart ekleme metodunun kullanılması tavsiye edilmektedir.

Atık su denemelerinden elde edilen RF değerlerinin incelenmesi halinde, PCB ve PAH bileşiklerinin analizi için optimize edilen ve atık suya uygulanan metodun oldukça tatminkar sonuçlar vermesi yanında ($RF > \% 80$) metodun tekrarlanabilirliğinin de oldukça iyi olduğu ($RSD < \% 10$) ifade edilebilir.

Tablo 4.8. Eksternal standart kalibrasyonuna göre yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen C_a , C_b , C_{net} ve RF değerleri (dozlama konsantrasyonu 1 için).

Konsantrasyon	GC-FID				GC-MS			
Bileşik	C_a ng/ μ L	C_b ng/ μ L	C_{net} ng/ μ L	RF , %	C_a ng/ μ L	C_b ng/ μ L	C_{net} ng/ μ L	RF , %
Nap	2.15 (± 0.02)	1.13 (± 0.03)	1.02 (± 0.03)	85 (± 3)	2.23 (± 0.02)	1.22 (± 0.08)	1.01 (± 0.02)	85 (± 2)
Acy	2.42 (± 0.02)	1.38 (± 0.05)	1.04 (± 0.05)	87 (± 5)	2.60 (± 0.03)	1.56 (± 0.06)	1.04 (± 0.03)	86 (± 3)
Ace	2.45 (± 0.02)	1.40 (± 0.05)	1.05 (± 0.06)	88 (± 5)	2.41 (± 0.01)	1.35 (± 0.19)	1.06 (± 0.04)	88 (± 4)
F	1.70 (± 0.06)	0.64 (± 0.02)	1.06 (± 0.07)	88 (± 6)	1.51 (± 0.05)	0.45 (± 0.16)	1.06 (± 0.06)	88 (± 6)
P	2.29 (± 0.01)	1.24 (± 0.03)	1.05 (± 0.01)	88 (± 1)	2.24 (± 0.05)	1.17 (± 0.06)	1.07 (± 0.05)	89 (± 5)
A	1.10 (± 0.05)	-	1.10 (± 0.05)	92 (± 5)	1.10 (± 0.03)	-	1.10 (± 0.03)	92 (± 3)
Fluor	1.09 (± 0.04)	-	1.09 (± 0.04)	91 (± 4)	1.05 (± 0.05)	-	1.05 (± 0.05)	88 (± 5)
Pyr	1.10 (± 0.05)	-	1.10 (± 0.05)	91 (± 5)	1.07 (± 0.05)	-	1.07 (± 0.05)	89 (± 5)
BaA	1.08 (± 0.04)	-	1.08 (± 0.04)	90 (± 4)	1.09 (± 0.05)	-	1.09 (± 0.05)	91 (± 5)
Chrys	1.09 (± 0.03)	-	1.08 (± 0.04)	91 (± 3)	1.11 (± 0.06)	-	1.11 (± 0.06)	93 (± 6)
BbF	1.12 (± 0.04)	-	1.12 (± 0.04)	93 (± 3)	1.14 (± 0.03)	-	1.14 (± 0.03)	95 (± 3)
BkF	1.10 (± 0.04)	-	1.10 (± 0.04)	92 (± 3)	1.15 (± 0.01)	-	1.15 (± 0.01)	96 (± 1)
BaP	1.13 (± 0.03)	-	1.13 (± 0.03)	94 (± 3)	1.14 (± 0.05)	-	1.14 (± 0.05)	95 (± 4)
Ipyr	1.16 (± 0.03)	-	1.16 (± 0.03)	97 (± 2)	1.17 (± 0.03)	-	1.17 (± 0.03)	97 (± 3)
DahA	1.17 (± 0.04)	-	1.17 (± 0.04)	98 (± 3)	1.15 (± 0.05)	-	1.15 (± 0.05)	95 (± 4)
Bper	1.17 (± 0.03)	-	1.17 (± 0.03)	98 (± 3)	1.10 (± 0.02)	-	1.10 (± 0.02)	92 (± 2)

Tablo 4.9. Eksternal standart kalibrasyonuna göre yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen C_a , C_b , C_{net} ve RF değerleri. (dozlama konsantrasyonu 2 için).

Konsantrasyon	GC-FID				GC-MS			
	C_a ng/ μ L	C_b ng/ μ L	C_{net} ng/ μ L	RF , %	C_a ng/ μ L	C_b ng/ μ L	C_{net} ng/ μ L	RF , %
Nap	3.34 (± 0.09)	0.88 (± 0.01)	2.46 (± 0.09)	82 (± 3)	3.53 (± 0.08)	0.97 (± 0.03)	2.56 (± 0.09)	85 (± 3)
Acy	3.50 (± 0.13)	0.86 (± 0.03)	2.64 (± 0.13)	88 (± 5)	3.60 (± 0.07)	0.95 (± 0.06)	2.65 (± 0.09)	88 (± 3)
Ace	3.82 (± 0.10)	1.04 (± 0.03)	2.78 (± 0.10)	93 (± 4)	3.89 (± 0.04)	1.15 (± 0.01)	2.75 (± 0.04)	92 (± 1)
F	2.74 (± 0.05)	-	2.74 (± 0.05)	91 (± 2)	2.75 (± 0.07)	-	2.75 (± 0.07)	92 (± 2)
P	2.77 (± 0.15)	-	2.77 (± 0.15)	92 (± 6)	2.81 (± 0.07)	-	2.81 (± 0.07)	94 (± 3)
A	2.80 (± 0.03)	-	2.80 (± 0.03)	93 (± 1)	2.81 (± 0.07)	-	2.81 (± 0.07)	94 (± 3)
Fluor	2.76 (± 0.08)	-	2.76 (± 0.08)	92 (± 3)	2.77 (± 0.07)	-	2.77 (± 0.07)	92 (± 2)
Pyr	4.04 (± 0.04)	1.24 (± 0.02)	2.80 (± 0.04)	93 (± 1)	4.11 (± 0.08)	1.37 (± 0.02)	2.74 (± 0.08)	91 (± 3)
BaA	4.01 (± 0.12)	1.17 (± 0.02)	2.83 (± 0.12)	94 (± 4)	4.08 (± 0.06)	1.29 (± 0.02)	2.78 (± 0.06)	93 (± 2)
Chrys	4.07 (± 0.14)	1.23 (± 0.02)	2.85 (± 0.14)	95 (± 5)	4.21 (± 0.11)	1.35 (± 0.01)	2.86 (± 0.11)	95 (± 4)
BbF	2.84 (± 0.08)	-	2.84 (± 0.08)	95 (± 3)	2.86 (± 0.11)	-	2.86 (± 0.11)	95 (± 4)
BkF	2.87 (± 0.06)	-	2.87 (± 0.06)	96 (± 2)	2.84 (± 0.08)	-	2.84 (± 0.08)	95 (± 3)
BaP	2.85 (± 0.05)	-	2.85 (± 0.05)	95 (± 2)	2.83 (± 0.07)	-	2.83 (± 0.07)	94 (± 2)
Ipyr	3.96 (± 0.05)	1.13 (± 0.02)	2.83 (± 0.05)	94 (± 2)	4.11 (± 0.11)	1.25 (± 0.02)	2.86 (± 0.11)	95 (± 4)
DahA	2.85 (± 0.08)	-	2.85 (± 0.08)	95 (± 3)	2.84 (± 0.07)	-	2.84 (± 0.07)	95 (± 3)
Bper	2.84 (± 0.06)	-	2.84 (± 0.06)	95 (± 2)	2.84 (± 0.07)	-	2.84 (± 0.07)	95 (± 3)

Tablo 4.10. Eksternal standart kalibrasyonuna göre GC-ECD ile yapılan kantitasyon sonucu PCB bileşikleri için elde edilen C_a , C_b , C_{net} ve RF değerleri (*dozlama konsantrasyonu 1 ve 2 için*).

Konsantrasyon Bileşik	Dozlama Konsantrasyonu = 50 pg/ μ L				Dozlama Konsantrasyonu = 100 pg/ μ L			
	C_a pg/ μ L	C_b pg/ μ L	C_{net} pg/ μ L	RF , %	C_a pg/ μ L	C_b pg/ μ L	C_{net} pg/ μ L	RF , %
PCB 28	63 (± 2)	17 (± 1)	46 (± 2)	92 (± 5)	117 (± 6)	15 (± 2)	102 (± 6)	102 (± 6)
PCB 52	69 (± 3)	22 (± 1)	47 (± 3)	94 (± 7)	121 (± 4)	20 (± 1)	101 (± 4)	101 (± 4)
PCB 101	67 (± 2)	20 (± 1)	47 (± 3)	94 (± 5)	102 (± 4)	-	102 (± 4)	102 (± 4)
PCB 138	47 (± 2)	-	47 (± 2)	94 (± 4)	102 (± 5)	-	99 (± 5)	99 (± 5)
PCB 153	46 (± 2)	-	46 (± 2)	92 (± 3)	96 (± 5)	-	96 (± 5)	96 (± 5)
PCB 180	47 (± 2)	-	47 (± 2)	94 (± 4)	97 (± 5)	-	97 (± 5)	97 (± 5)

Tablo 4.11. Dozlama konsantrasyonu 2 için standart ekleme metoduna göre GC-FID sistemi ile yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).

Bileşik	Response*	RA ^a	RA ± 0.25 ^b	RA + 0.5	RA + 1	RA + 2	RA + 4	RA + 6	RA + 3 ^c	Recovery, %	Kalibrasyon Denklemi	R ²
Nap		5.009	5.961	7.364	11.000	18.524	33.010	45.589	20.811 (±0.964)	79 (±6)	y = 6.950x+3.889	0.999
Acy		4.285	5.217	6.567	9.267	14.251	25.467	35.011	17.027 (±0.550)	83 (±4)	y = 5.222x+3.993	0.999
Ace		3.057	4.174	5.100	8.794	14.954	27.274	37.009	18.485 (±0.566)	89 (±4)	y = 5.829x+2.856	0.997
F		-	0.430	0.831	3.630	9.233	20.435	31.632	11.914 (±0.354)	82 (±3)	y = 5.521x-1.622	0.999
P		-	0.395	1.941	5.030	10.511	22.004	35.934	15.321 (±0.630)	91 (±4)	y = 6.084x-1.308	0.998
A		-	0.193	1.398	3.808	8.121	17.561	27.908	11.982 (±0.585)	92 (±5)	y = 4.778x-1.120	0.999
Fluor		-	-	0.741	3.996	8.324	17.500	28.642	12.337 (±0.564)	93 (±4)	y = 4.952x-1.532	0.997
Pyr		0.314	-	0.604	2.634	6.542	14.814	22.935	9.412 (±0.538)	89 (±5)	y = 4.065x-1.470	0.999
BaA		1.405	-	1.005	4.295	8.100	16.235	24.195	11.251 (±0.154)	94 (±1)	y = 4.124x-0.396	0.997
Chrys		1.548	-	1.853	4.124	7.268	15.652	21.869	10.266 (±0.133)	90 (±1)	y = 3.658x+0.346	0.997
BbF		-	-	0.324	1.884	5.004	10.560	17.484	7.706 (±0.229)	97 (±3)	y = 3.077x-1.257	0.998
BkF		-	-	0.371	1.865	4.121	10.562	15.963	6.566 (±0.321)	90 (±4)	y = 2.862x-1.154	0.998
BaP		-	-	0.511	1.652	4.154	10.173	16.230	6.709 (±0.433)	92 (±6)	y = 2.882x-1.239	0.998
Ipyr		-	-	0.661	1.690	3.256	6.716	11.000	4.908 (±0.117)	94 (±2)	y = 1.874x-0.323	0.996
DahA		-	-	0.130	0.892	2.154	5.452	8.496	3.637 (±0.129)	95 (±3)	y = 1.528x-0.705	0.998
Bper		-	-	0.008	0.951	2.854	6.010	10.452	4.133 (±0.133)	91 (±6)	y = 1.860x-0.970	0.995

Response* : Dedektör cevabı, **RA^a** : Numune blank ekstraktının temizleme kolonundan geçirilmesi ile elde edilen *FRAKSİYON 2*'ye ait FID response değeri,

RA + 0.25^b : Numune blank ekstraktının temizleme kolonundan geçirilmesi ile elde edilen *FRAKSİYON 2*'ye son konsantrasyon 0.25 ng/μL olacak şekilde ilave edilen PAH standardının FID response değeri. (RA + 0.5, RA + 1, RA + 2, RA + 4, RA + 6, aynı şekilde hazırlanmış PAH standardının FID response değeri),

RA + 3^c : Metodun RF değerinin hesaplanması için dozlama yapılmış atık su ekstraktının temizleme kolonundan geçirilmesi ile elde edilen *FRAKSİYON 2*'ye ait FID response değeri (son konsantrasyon, 3 ng/μL).

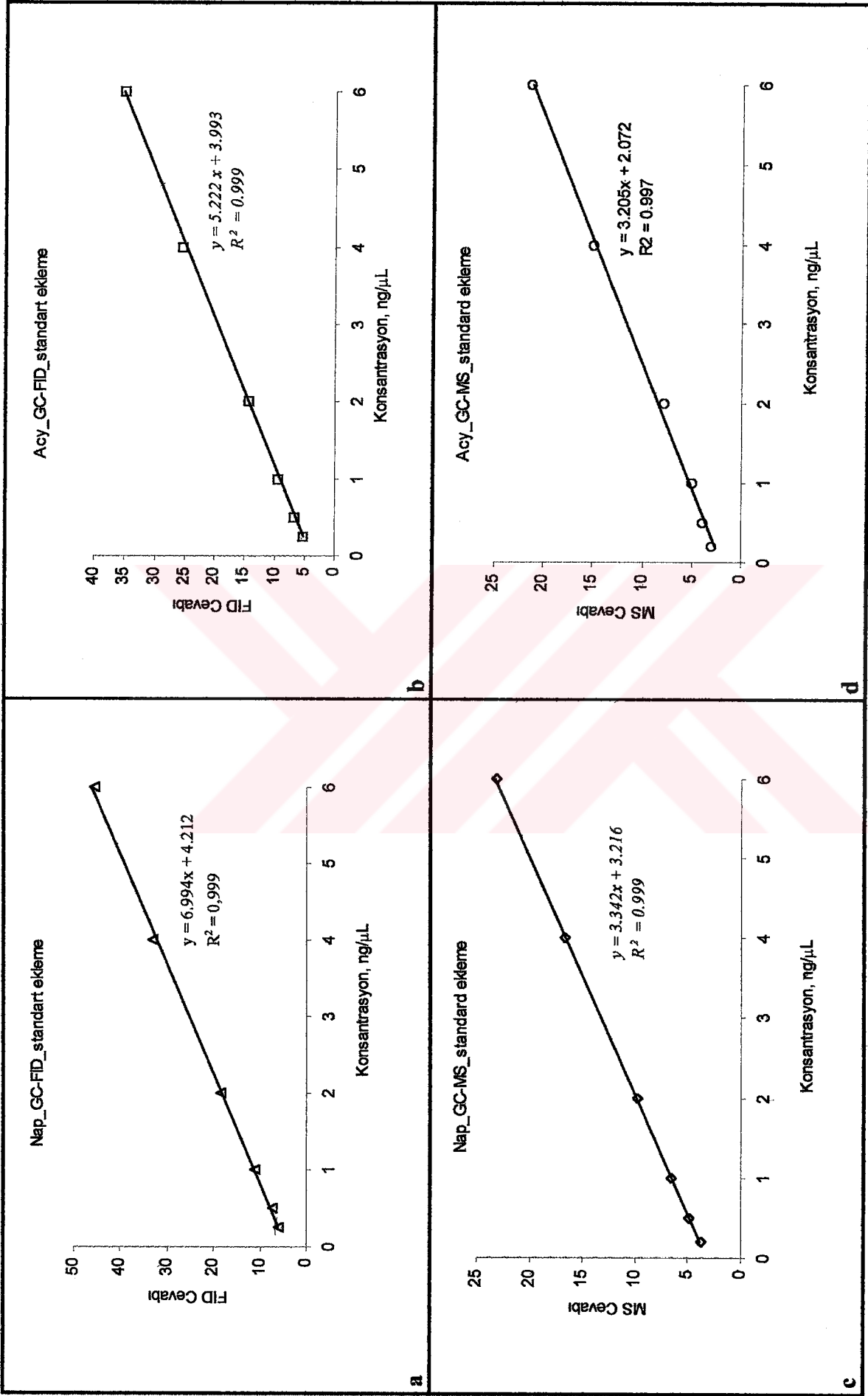
Tablo 4.12. Dozlama konsantrasyonu 2 için standart ekleme metoduna göre GC – MS sistemi ile yapılan kantitasyon sonucu PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).

Bileşik	Response	RA ^a	RA + 0.2 ^b	RA + 0.5	RA + 1	RA + 2	RA + 4	RA + 6	RA + 3 ^c	Recovery, %	Kalibrasyon Denklemi	R ²
Nap		2.996	3.823	4.871	6.618	9.854	16.754	23.165	11.683 (±0.779)	87 (±9)	y = 3.342x+3.216	0.999
Acy		2.508	3.037	3.987	5.001	7.840	15.072	21.406	10.362 (±0.473)	82 (±6)	y = 3.205x+2.072	0.997
Ace		1.018	1.323	1.872	2.617	4.517	7.823	12.037	5.598 (±0.191)	87 (±4)	y = 1.823x+0.868	0.997
F		0.273	0.604	1.247	2.318	5.000	8.744	13.028	5.520 (±0.120)	80 (±3)	y = 2.136x+0.279	0.998
P		1.026	1.481	2.363	3.834	6.001	13.024	18.539	8.674 (±0.329)	91 (±4)	y = 2.972x+0.750	0.997
A		0.725	1.221	2.104	3.576	6.965	12.947	18.296	8.803 (±0.660)	95 (±8)	y = 2.977x+0.733	0.998
Fluor		0.605	1.043	1.939	3.965	6.418	12.897	18.967	8.703 (±0.644)	90 (±8)	y = 3.078x+0.516	0.999
Pyr		1.549	1.981	2.872	4.241	8.011	12.715	18.365	9.200 (±0.671)	89 (±9)	y = 2.814x+1.594	0.996
BaA		1.451	1.599	2.415	3.775	6.494	13.069	17.370	9.087 (±0.119)	96 (±2)	y = 2.789x+1.073	0.996
Chrys		0.385	0.762	1.557	2.882	6.531	10.829	16.327	7.487 (±0.639)	89 (±9)	y = 2.666x+0.393	0.995
BbF		0.120	0.234	1.020	2.334	5.056	10.215	15.469	7.831 (±0.205)	102 (±9)	y = 2.665x+0.389	0.996
BkF		0.073	0.259	1.124	2.566	5.450	11.008	16.986	7.417 (±0.175)	88 (±2)	y = 2.869x-0.321	0.999
BaP		0.297	0.387	1.313	3.257	5.944	12.818	18.192	8.554 (±0.131)	93 (±2)	y = 3.099x-0.091	0.998
Ipyr		0.634	0.611	1.206	2.199	4.184	9.000	13.011	5.985 (±0.203)	95 (±3)	y = 2.166x+0.088	0.998
DahA		0.085	0.094	1.318	1.757	3.836	7.994	12.152	5.767 (±0.104)	96 (±2)	y = 2.037x-0.127	0.997
Bper		0.0675	0.001	0.838	1.799	3.822	8.068	12.312	5.923 (±0.113)	99 (±2)	y = 2.104x-0.331	0.999

Response* : Dedektör cevabı, RA^a : Numune blank ekstraktının temizleme kolonundan geçirilmesi ile elde edilen *FRAKSIYON 2*'ye ait MS response değeri,

RA + 0.20^b : Numune blank ekstraktının temizleme kolonundan geçirilmesi ile elde edilen *FRAKSIYON 2*'ye son konsantrasyon 0.20ng/μL olacak şekilde ilave edilen PAH standardının MS response değeri. (RA + 0.5, RA + 1, RA + 2, RA + 4, RA + 6, aynı şekilde hazırlanmış PAH standardının MS response değeri),

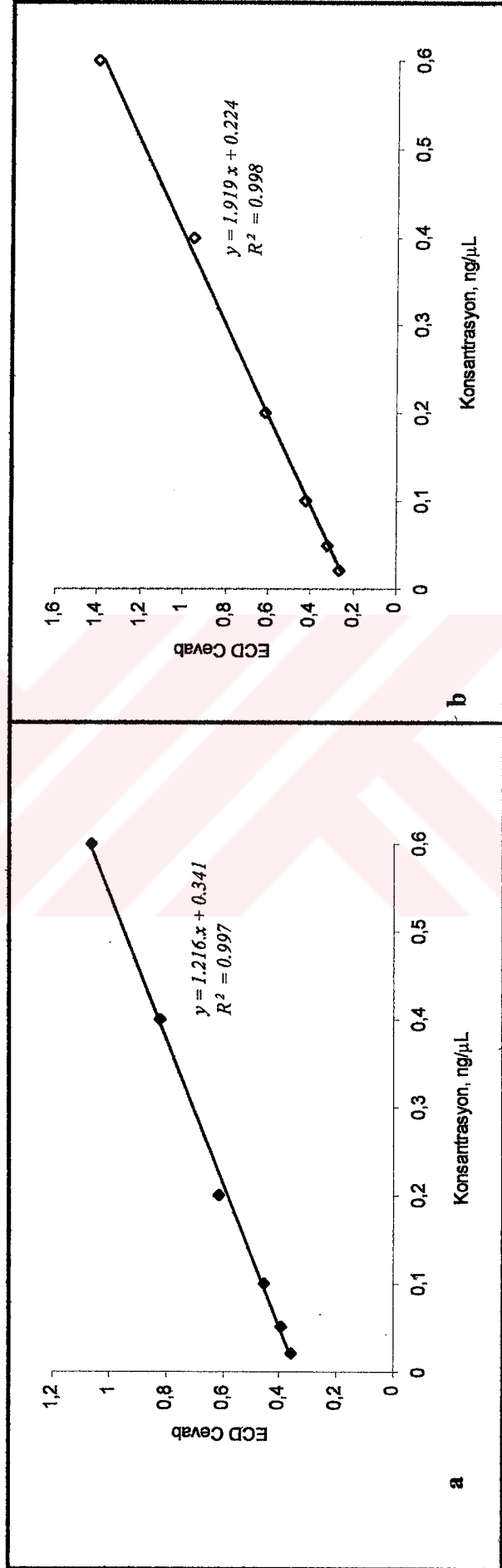
RA + 3^c : Metodun RF değerinin hesaplanması için dozlama yapılmış atık su ekstraktının temizleme kolonundan geçirilmesi ile elde edilen *FRAKSIYON 2*'ye ait MS response değeri (son konsantrasyon, 3 ng/μL).



Şekil 4.31. Standart eklene metoduna göre *dozlama konsantrasyonu* 2 için a) *Nap* bileşiği GC-FID kalibrasyon grafiği, c) *Nap* bileşiği GC-MS kalibrasyon grafiği, b) *Acy* bileşiği GC-FID kalibrasyon grafiği, d) *Acy* bileşiği GC-MS kalibrasyon grafiği.

Tablo 4.13. 0.5 ng/µL dozlama konsantrasyonu için standart ekleme metoduna göre GC-ECD ile yapılan kantitasyon sonucu PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).

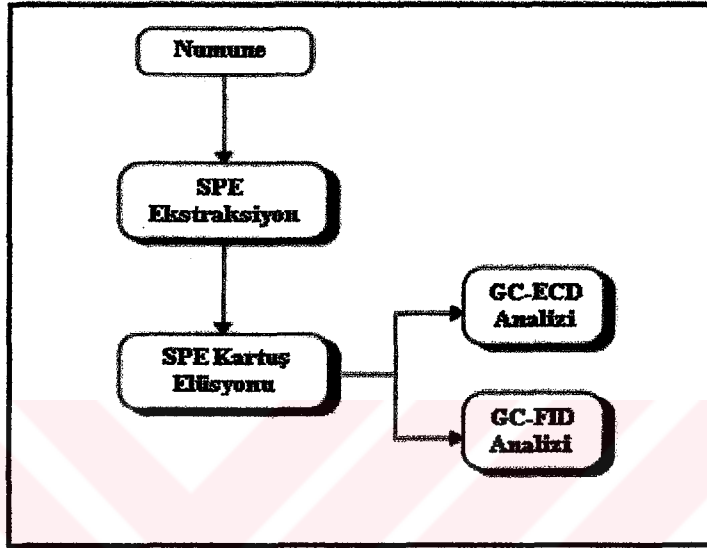
Bileşik	Response	RA ^a	RA + 0.02 ^b	RA + 0.05	RA + 0.1	RA + 0.2	RA + 0.4	RA + 0.6	RA+0.5°	Recovery, %	Kalibrasyon Denklemi	R ²
PCB 28		0.178	0.358	0.394	0.455	0.614	0.822	1.066	0.885 (±0.028)	90 (±5)	$y = 1.216x + 0.341$	0.997
PCB 52		0.314	0.266	0.324	0.422	0.611	0.952	1.401	1.107 (±0.022)	92 (±2)	$y = 1.919x + 0.224$	0.997
PCB 101		0.100	0.256	0.341	0.512	0.763	1.326	1.889	1.522 (±0.040)	94 (±3)	$y = 2.801x + 0.208$	0.999
PCB 138		0.281	0.621	0.709	0.857	1.112	1.745	2.412	2.034 (±0.147)	97 (±10)	$y = 3.070x + 0.542$	0.998
PCB 153		0.018	0.060	0.155	0.312	0.712	1.256	1.886	1.433 (±0.073)	90 (±5)	$y = 3.138x + 0.014$	0.997
PCB 180		0.030	0.078	0.193	0.386	0.771	1.642	2.311	1.776 (±0.098)	92 (±6)	$y = 3.916x - 0.026$	0.998



Şekil 4.32. 500 ng dozlama konsantrasyonu için standart ekleme metoduna göre GC-ECD sistemi ile elde edilen a) PCB 28 bileşiği kalibrasyon grafiği, b) PCB 52 bileşiği kalibrasyon grafiği.

4.7. Atık Su Ortamındaki PCB ve PAH Bileşiklerinin SPE Metodu ile Tayin Çalışmaları

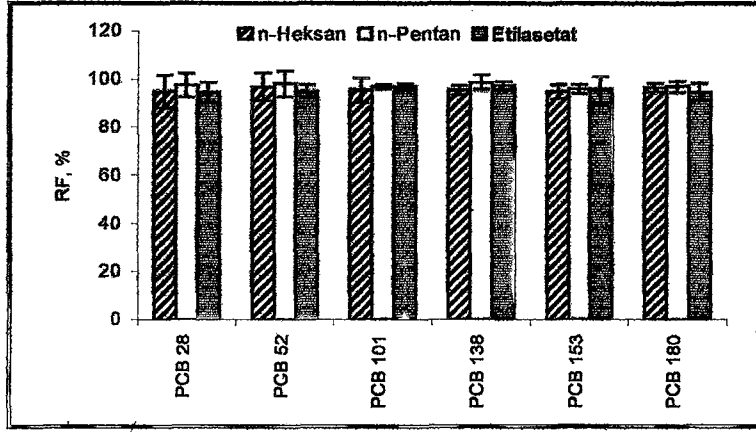
Hazır SPE kartuşları ile atık su ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için uygulanan metodun genel basamakları Şekil 4.33'te verilmiştir.



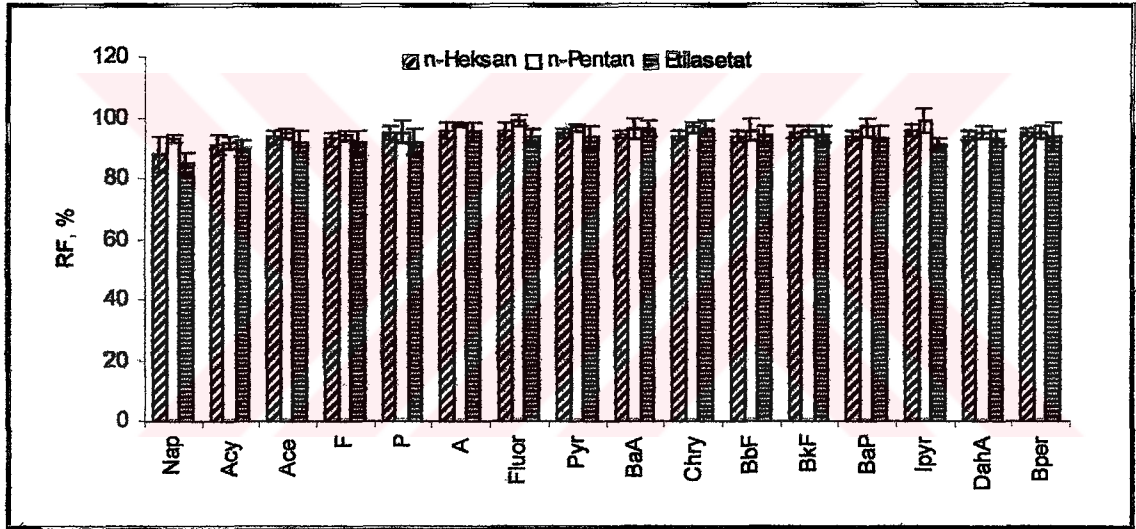
Şekil 4.33. Atıksu ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin tayininde kullanılan SPE metodunun genel basamakları.

100 pg/μL PCB ve 1.2 ng/μL PAH bileşikleri ile dozlama yapılmış 1 L saf suyun, SPE metodu ile ekstraksiyonunu takiben uygulanan elüsyon işleminde çözücü olarak sırası ile n-heksan, n-pentan ve etilaset test edilmiş ve her bir çözücü için elde edilen RF sonuçları Şekil 4.34- a,b.'de verilmiştir.

SPE tekniğinde kullanılan sabit fazların plastik kartuşlarda kullanıma hazır halde satılmasından dolayı sabit fazın yeniden aktive edilme imkanı bulunmamaktadır. Ayrıca, kolon kromatografi deneylerinden elde edilen sonuçlardan hareketle, ticari amaçla kullanılan SPE kartuşlarında kullanılan sabit faz miktarının 0.1 – 3 g arasında değişmesi sebebi ile bu tür kartuşlar ile hedef bileşiklerin fraksiyonlara ayrılmasının mümkün olamayacağı ifade edilebilir. Bundan dolayı, SPE kartuşları ile fraksiyonlama çalışmaları yapılmamıştır. Benzer sonuç Bruner (1993) tarafından da belirtilmektedir.



Şekil 4.34- a. SPE metodunda hareketli faz olarak, n-heksan, n-pentan ve etilasetatın kullanılması ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), $[n=4]$.



Şekil 4.34- b. SPE metodunda hareketli faz olarak, n-heksan, n-pentan ve etilasetatın kullanılması ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), $[n=4]$.

PAH bileşiklerinin küçük formül ağırlıklı olanları için SPE kartuş elüsyonunda n-pentan kullanılması durumunda elde edilen RF değerlerinin n-heksan ve etilasetat ile elde edilen RF değerlerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. PCB bileşikleri için söz konusu solvent türleri ile elde edilen RF değerleri arasındaki bu farkın daha az belirgin olduğu Şekil 4.34-a.'dan görülmektedir. Özellikle n-pentan ile daha yüksek RF değerleri elde edilmesi, elüsyon hacminin (15 mL) konsantre edilmesi sırasında uygulanan vakuma bağlanabilir.

Daha önce ifade edildiği gibi, n-heksan ve etilasetat hacminin azaltılması için 40 °C'de sırasıyla 335 ve 245 mbar vakuma ihtiyaç duyulmaktadır. Halbuki, n-pentanin bu sıcaklıkta (40 °C) vakum uygulamadan su banyosunda bekletilmesi buharlaşması için yeterli olmaktadır. Dolayısıyla, n-heksan ve etilasetat için uygulanan vakumun bileşik kaybını artırdığını ve dolayısı ile RF değerlerinin daha da az olması için potansiyel bir risk oluşturduğunu söylemek mümkündür.

Genel olarak, n-heksan, n-pentan ve etilasetat ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri sırası ile % 94 (± 7) – 97 (± 6), % 96 (± 2) – 99 (± 4) ve % 95 (± 4) – 97 (± 2) arasında tespit edilmiştir. n-heksan, n-pentan ve etilasetat çözücülerini ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri ise sırası ile % 88 (± 6) – 96 (± 2), % 92 (± 2) – 99 (± 2) ve % 85 (± 3) – 96 (± 3) arasında bulunmuştur.

Elüsyon solventi olarak n-heksan, n-pentan ve etilasetat çözücülerini ile PCB ve PAH bileşikleri için elde edilen RF değerlerinin birbirleri ile karşılaştırılması halinde, “n-heksan/n-pentan” ve “n-heksan/etilasetat” çözücülerini için RF değerleri arasında % 95 ihtimalle herhangi bir fark bulunmadığı tespit edilmiştir. (% 95 güven seviyesinde $n = 6$ serbestlik derecesinde PCB ve PAH bileşiklerini için $t_{hesap} < t_{kritik} = 2.45$). Buna karşılık, n-pentan ve etilasetat çözücülerini ile elde edilen RF değerlerini incelendiğinde, PCB bileşiklerini için herhangi bir fark bulunmaz iken PAH bileşiklerinden *Nap*, *Acy*, *Ace* ve *F* için n-pentan ve etilasetat ile elde edilen RF değerlerinin % 95 ihtimalle birbirinden farklı olduğu ifade edilebilir.

Kullanılan solventler açısından elde edilen RF değerlerinin genel olarak karşılaştırılması halinde;

$$RF_{n-pentan} > RF_{n-heksan} > RF_{etilasetat}$$

şeklinde bir sıralama elde edilmektedir.

Bu sıralama yine elüsyon hacimlerinin azaltılması için ihtiyaç duyulan vakum miktarı ile de uyumluluk göstermektedir. Yani, daha az vakuma ihtiyaç duyan çözücü ile daha büyük RF değeri elde edilmiştir.

SPE metodunun gerçek atık su üzerinde denenmesi çalışmalarında karşılaşılan en büyük problem, atık suda bulunan süspansiyon halindeki katı maddelerin SPE kartuşunu tıkaması ve buna bağlı olarak kartuşun kullanılamaz hale gelmesidir. Yaklaşık olarak 50 mL hacimdeki atık su SPE kartuşundan geçirilmiş, daha sonra kartuşun tıkanmasından dolayı ekstraksiyon işlemi ilerletilememiştir. Dix ve ark. (1990) ve McDowall, (1989) tarafından da benzer sonuçlar ifade edilmiştir.

Atık su ortamında bulunan süspansiyon haldeki katı maddelerin katı faz ekstraksiyonundan önce atıksudan uzaklaştırılabilmesi için 1 L atık su filtre kağıdından süzölmüş ve daha sonra 100 pg/ μ L PCB ve 1.2 ng/ μ L PAH bileşikler dozlaması yapılmıştır (*dozlama türü 1*). Dozlanmış atık su, SPE kartuşundan geçirilmiş ve 15 ml n-pentan ile elüsyon gerçekleştirilmiştir.

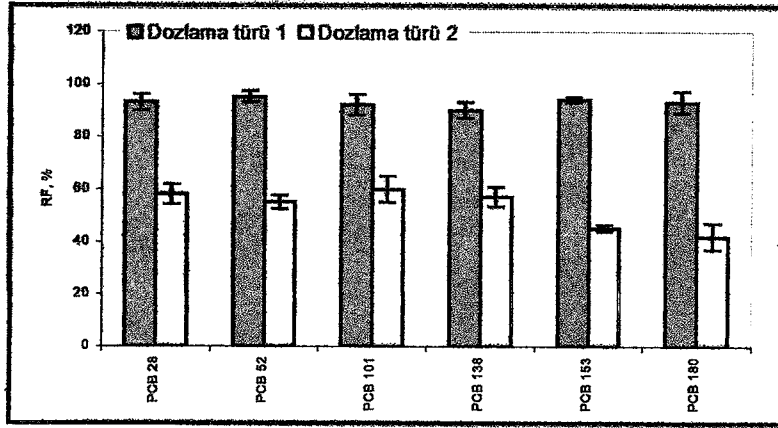
Ayrıca, atık suyun filtre kağıdından süzölmesi işleminin hedef bileşiklerin RF değerleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, 1 L atık suya yine 100 pg/ μ L PCB ve 1.2 ng/ μ L PAH standardı ilave edilmiş, daha sonra dozlanmış bu atık su numunesi filtre kağıdından geçirilerek SPE kartuşu ile ekstrakte edilmiş ve bileşiklerin RF değerleri hesaplanmıştır (*dozlama türü 2*). Her iki tür dozlama sonucunda, PCB'ler için ng/L PAH'lar için μ g/L şeklinde tespit edilen miktarlar sırası ile Tablo 4.14 ve Tablo 4.15.'te verilmiştir. Her iki dozlama türünde PCB ve PAH bileşikler için elde edilen RF değerlerinden de anlaşılacağı üzere (Şekil 4.35-a,b.) süzme işleminin hedef bileşiklerin filtre kağıdında tutulmasına ve dolayısıyla RF değerlerinin daha düşük çıkmasına sebep olduğu belirtilebilir. Dozlama çalışmasının süzme işleminden önce (*dozlama türü 2*) yapılması durumunda PCB bileşikler için elde edilen RF değerlerinde ortalama olarak % 40 (± 11) oranında bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum PAH bileşikler için incelendiğinde, RF değerindeki azalmanın ortalama olarak % 45 (± 22) oranında olduğu görölmüştür.

Tablo 4.14. Dozlama türü 1 için, atık su numune blankında ve dozlama yapılmış atık suda tespit edilen PCB ve PAH bileşikleri konsantrasyonu, [n=4]. (PCB, ng/L; PAH, µg/L).

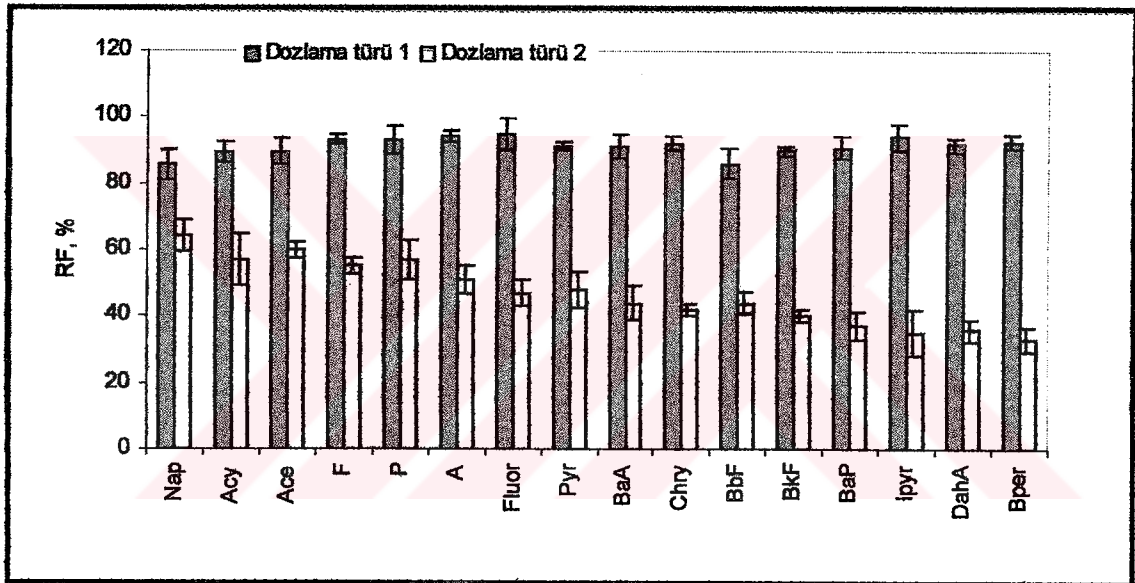
Bileşik Adı	Filtrelenmiş Atık su Numune Blankı	Dozlanmış Atık su Numunesi	Bileşik Adı	Filtrelenmiş Atık su Numune Blankı	Dozlanmış Atık su Numunesi
PCB 28	-	93.241 (±3.021)	A	0.435 (±0.018)	1.564 (±0.010)
PCB 52	-	95.236 (±2.119)	Fluor	0.324 (±0.052)	1.462 (±0.021)
PCB 101	-	92.415 (±4.097)	Pyr	-	1.096 (±0.011)
PCB 138	-	90.634 (±3.065)	BaA	-	1.097 (±0.038)
PCB 153	-	94.118 (±1.141)	Chrys	-	1.105 (±0.021)
PCB 180	-	93.621 (±4.241)	BbF	-	1.032 (±0.044)
Nap	0.875 (±0.041)	1.901 (±0.014)	BkF	-	1.078 (±0.018)
Acy	0.421 (±0.024)	1.492 (±0.023)	BaP	-	1.090 (±0.036)
Ace	0.536 (±0.038)	1.612 (±0.019)	Ipyr	-	1.128 (±0.044)
F	-	1.120 (±0.018)	DahA	-	1.100 (±0.022)
P	-	1.115 (±0.045)	Bper	-	1.112 (±0.024)

Tablo 4.15. Dozlama türü 2 için, atık su numune blankında ve dozlama yapılmış atık suda tespit edilen PCB ve PAH bileşikleri konsantrasyonu, [n=4]. (PCB, ng/L; PAH, µg/L).

Bileşik Adı	Filtrelenmiş Atık su Numune Blankı	Dozlanmış Atık su Numunesi	Bileşik Adı	Filtrelenmiş Atık su Numune Blankı	Dozlanmış Atık su Numunesi
PCB 28	-	58.025 (±3.756)	A	-	0.703 (±0.091)
PCB 52	-	55.126 (±2.563)	Fluor	0.463 (±0.028)	0.994 (±0.029)
PCB 101	-	59.836 (±5.124)	Pyr	0.298 (±0.031)	0.821 (±0.028)
PCB 138	-	57.421 (±3.165)	BaA	-	0.630 (±0.024)
PCB 153	-	45.365 (±1.235)	Chrys	-	0.607 (±0.032)
PCB 180	-	42.121 (±5.041)	BbF	-	0.691 (±0.012)
Nap	0.744 (±0.036)	1.539 (±0.010)	BkF	-	0.485 (±0.024)
Acy	0.654 (±0.052)	1.268 (±0.023)	BaP	-	0.446 (±0.009)
Ace	0.552 (±0.098)	1.225 (±0.025)	Ipyr	-	0.395 (±0.027)
F	-	0.806 (±0.021)	DahA	-	0.429 (±0.015)
P	0.324 (±0.034)	0.892 (±0.052)	Bper	-	0.467 (±0.017)



Şekil 4.35 - a. Dozlama türü 1 ve 2 için SPE metodu ile PCB bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).



Şekil 4.35 - b. Dozlama türü 1 ve 2 için SPE metodu ile PAH bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).

Baker ve ark. (1990) tarafından yapılan çalışmada da SPE metodu ile atık su ekstraksiyonundan önce filtreleme işlemi yapılmış ve bu işlemin PCB bileşiklerinin yaklaşık olarak % 35'inin ekstraksiyondan önce kaybolmasına sebep olduğu belirtilmiştir.

Bu sebepten dolayı, SPE metodunun süspanse haldeki katı madde içeriği düşük olan ve atık suya göre daha temiz olan yüzeysel suların ekstraksiyonunda oldukça kullanışlı olabileceği (Miyata ve ark., 1993), fakat atık su için kullanılabilirliğinin sınırlı olduğu düşünülmektedir. Zira, dozlama yapılmış saf su

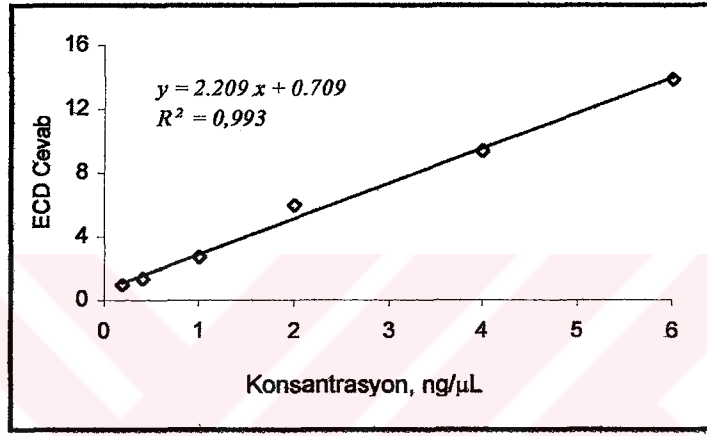
deneylerinde SPE metodunun kullanılması sırasında herhangi bir problemle karşılaşmamıştır.

Ayrıca, sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna kıyasla, SPE metodunda, daha az çözücü kullanılması, birden fazla numunenin aynı anda ekstrakte edilerek zamandan tasarruf sağlanması gibi avantajlar pek çok araştırmacı tarafından (Brouwer ve ark., 1994; Robards ve ark., 1994) ifade edilmiş olmasına rağmen, atık su numuneleri için SPE metodunun kullanılabilirliği oldukça sınırlı olmaktadır. Ayrıca, EPA Standart Metot 525, içme suyu numunelerinde PAH tayini için SPE metodunu kullanmaktadır. Buna karşılık, atık su numunelerindeki PAH bileşiklerinin analizi için EPA tarafından önerilen SPE tekniğini kullanan standart bir metot bulunmamaktadır.



4.8. CP Bileşikleri İçin ECD Doğrusal Cevap Aralığı, LOD ve LOQ Değerleri

Hedef bileşiklerden 2-CP'ye karşı ECD'nin doğrusal cevap aralığı Şekil 4.36.'da gösterilmiştir. Ayrıca, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP ve PCP bileşiklerine ait ECD doğrusal cevap aralığı, tayin (LOD) ve kantitasyon sınır (LOQ) değerleri Tablo 4.16.'da verilmiştir. CP bileşikleri için LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanması işleminde yine Eşitlik 3.1. ve Eşitlik 3.2 kullanılmıştır.



Şekil 4.36. ECD'nin 2-CP bileşiğine karşı doğrusal cevap aralığı.

Konsantrasyonun belli bir değere ulaşması ile birlikte ECD dedektörünün bileşiklere karşı lineer bir şekilde cevap verme kabiliyeti azalmaktadır. Söz konusu limit konsantrasyon değeri CP bileşikleri için 6 ng/μL olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, ECD'nin lineer cevap aralığı 0.2 – 6 ng/μL olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.16. CP bileşiklerine ait LOD (ng/μL), LOQ (ng/μL) ve ECD doğrusal cevap aralıkları (ng/μL).

Bileşik	GC-ECD		Doğrusal Cevap Aralığı (GC-ECD)
	LOD	LOQ	
2-CP	0.07	0.24	0.2 – 6
2,4-DCP	0.06	0.21	0.2 – 6
2,4,6-TCP	0.05	0.15	0.2 – 6
PCP	0.07	0.23	0.2 – 6

4.9. Kolon Kromatografisi ile CP Bileşiklerinin Elüsyon Profillerinin Hazırlanması

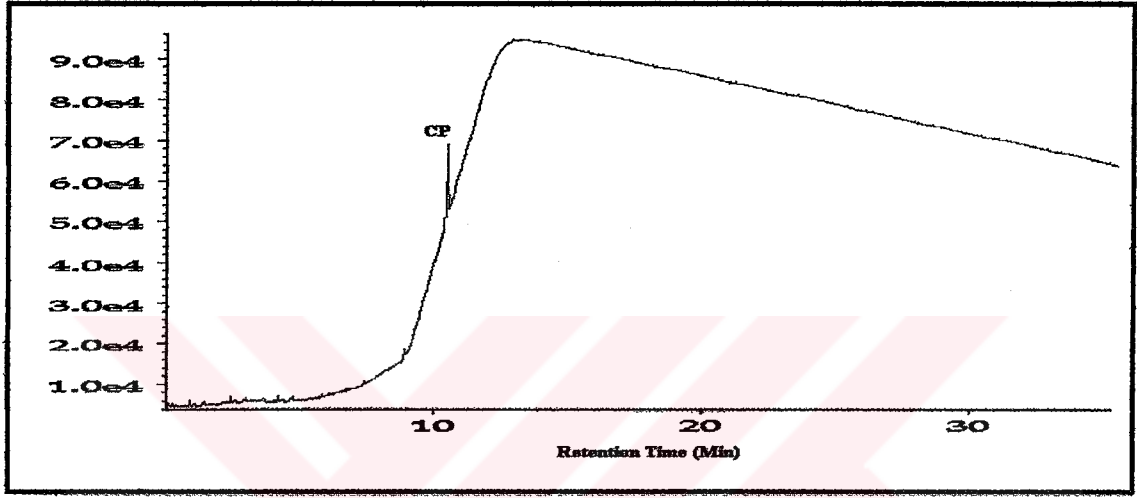
Atık su ortamındaki CP bileşiklerinin analizi sırasında kullanılacak numune temizleme kolonunun belirlenmesi için sırası ile 5 g, % 2 deaktif; 10 g, % 2 deaktif; ve 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazları denenmiş ve *FRAKSIYON 3* için elde edilen RF değerleri Tablo 4.17.'da verilmiştir. Ayrıca, kullanılan kolon türleri için *FRAKSIYON 2*'ye ait GC-ECD kromatogramları sırası ile Şekil 4.37, 4.38 ve 4.39.'da verilmiştir.

Tablo 4.17. 5 g, % 2 deaktif, 10 g, % 2 deaktif ve 10 g, % 0 deaktif silika jel sabit fazı ile oluşturulan kolonlardan elde edilen *FRAKSIYON 3*'te tespit edilen CP bileşiklerine ait RF değerleri, (%), $[n=3]$.

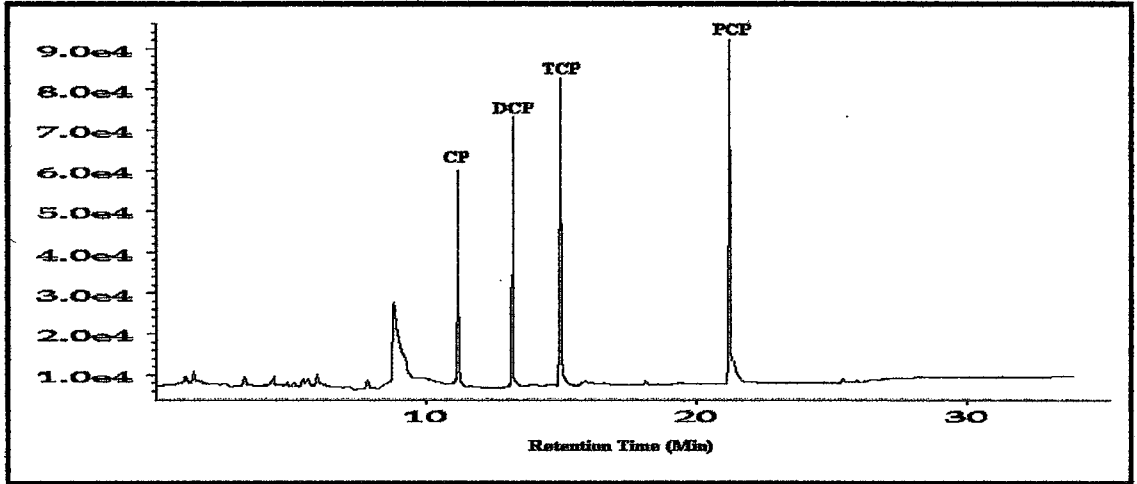
Kolon Bileşik	5g, % 2 deaktif	10g, % 2 deaktif	10 g, % 0 deaktif
2-CP	61 (± 5)	75 (± 4)	55 (± 6)
2, 4-DCP	52 (± 6)	70 (± 6)	50 (± 5)
2, 4, 6-TCP	45 (± 4)	65 (± 2)	51 (± 7)
PCP	42 (± 5)	63 (± 2)	45 (± 6)

Tablo 4.17.'den de görüleceği gibi, 5 g, % 2 deaktif silika jel kolonu *FRAKSIYON 3*'te tespit edilen RF değerleri % 70'den küçüktür. Söz konusu kolon için *FRAKSIYON 2*'de, derivatizasyon kimyasalının fazlası olduğu için GC-ECD'de kantitasyon işlemi yapılamamıştır. Ancak, Şekil 4.37. incelendiğinde, kromatogramda bir tepenin olduğu ve bileşiklere ait piklerin büyük bir olasılık ile kromatogramdaki bu tepenin altında kaldığı ifade edilebilir. Bu durum, 2-CP bileşiğine ait pikin görünümünden de anlaşılmaktadır. 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonundan alınan *FRAKSIYON 2*'nin kantitasyonu sonucu elde edilen RF değerleri sırası ile 2-CP (% 17 ± 2), 2,4 - DCP (% 18 ± 3), 2,4,6 - TCP (% 25 ± 2), PCP (% 24 ± 4) olarak elde edilmiştir (Şekil 4.38.). 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için

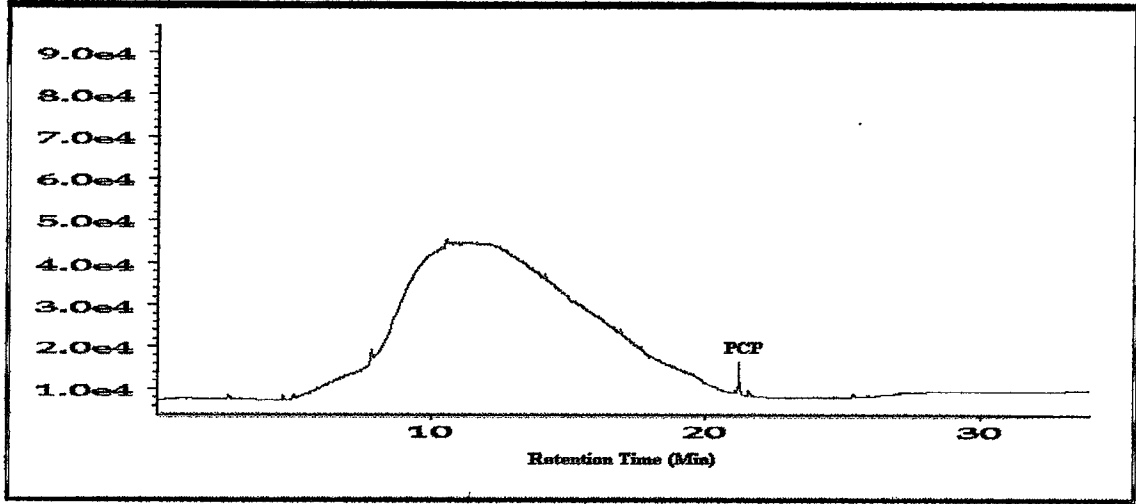
FRAKSİYON 2’de yalnızca PCP bileşiğine ait pik tespit edilebilmiştir. Ancak, Şekil 4.39.’un incelenmesi halinde, kromatogramda yine bir tepenin olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, 2-CP, 2, 4-DCP ve 2,4,6-TCP bileşiklerinin bir kısmının bu fraksiyonda bulunması muhtemeldir. Ayrıca, silika jel adsorbeninin aktivasyon derecesi oldukça yüksek olduğu için *FRAKSİYON 3* için kullanılan solvent hacminin yeterli olmadığı da ifade edilebilir.



Şekil 4.37. 5 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için *FRAKSİYON 2*’ye ait GC-ECD kromatogramı.



Şekil 4.38. 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için *FRAKSİYON 2*’ye ait GC-ECD kromatogramı.

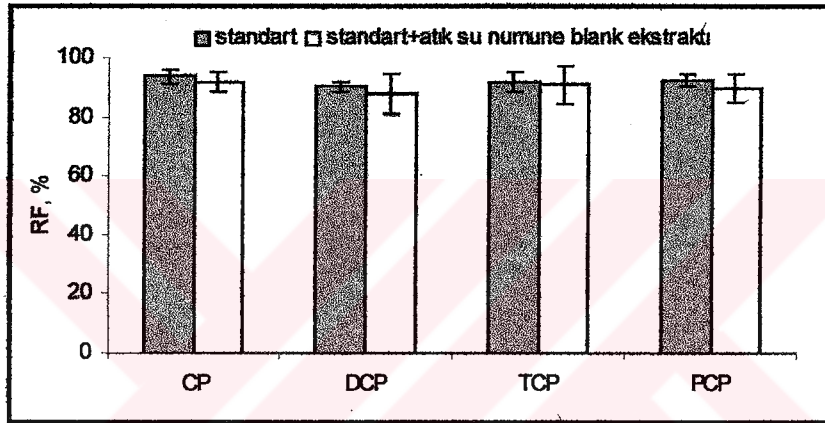


Şekil 4.39. 10 g, % 0 deaktif silika jel kolonu için *FRAKSIYON 2*'ye ait GC-ECD kromatogramı.

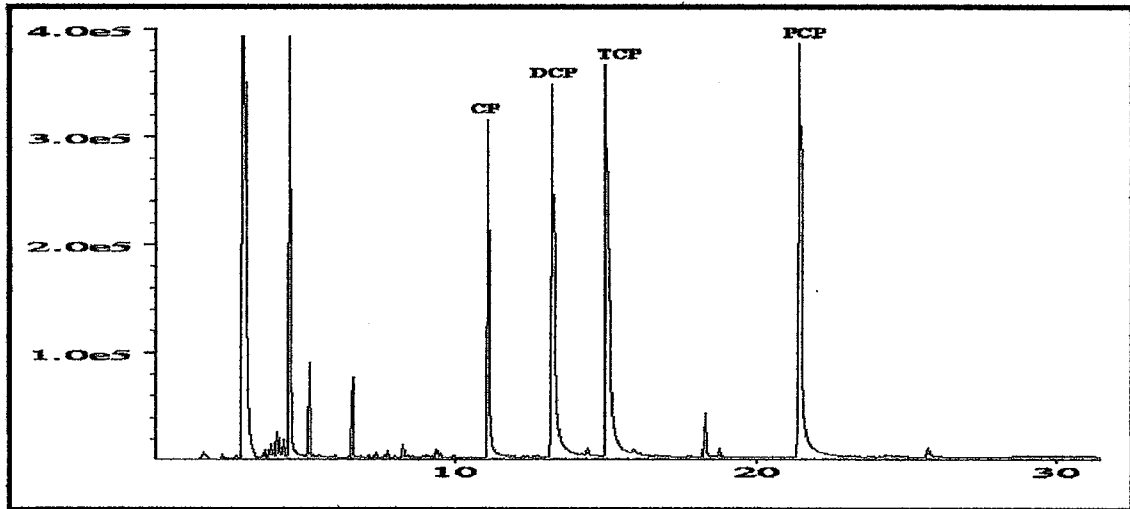
Bu sebepten dolayı, CP analizlerinin numune temizleme basamağında 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu kullanılmıştır. Elüsyonda kullanılan fraksiyonlar sırası ile 40 mL n-heksan (*FRAKSIYON 1*) ve 50 ml n-heksan:etilasetat (*FRAKSIYON 2*) ile oluşturulmuştur. 40 mL n-heksan herhangi bir işleme tabi tutulmadan atılmıştır. Söz konusu kolon, karışık CP standartları ile ve standart ilave edilmiş atık su numune blank ekstraktı ile birlikte test edilmiş ve Eşitlik 4.2.'ye göre hesaplanan RF değerleri Şekil 4.40.'da verilmiştir. Standart ilave edilmiş atık su numunesi için hedef bileşiklerin RF değerlerinin hesaplanmasında kullanılan numune blankındaki bileşik miktarları Tablo 4.18.'de verilmiştir. Ayrıca, kolonun standart ilave edilmiş atık su ekstraktını temizleme etkinliğini görebilmek amacıyla, *FRAKSIYON 2* (50 mL n-heksan:etilasetat, 1:1, V:V) 'ye ait GC-ECD kromatogramı Şekil 4.41.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.18. (atık su numune blank ekstraktı + standart) ile test edilen 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için *FRAKSİYON 2*'de tespit edilen CP bileşikleri miktarları, $[n=3]$.

Konsantrasyon Bileşik	C_a , ng/ μ L	C_b , ng/ μ L	C_{net} , ng/ μ L
2- CP	2.87 ($\pm$ 0.08)	-	2.87 ($\pm$ 0.08)
2, 4-DCP	2.86 ($\pm$ 0.13)	0.22 ($\pm$ 0.11)	2.64 ($\pm$ 0.17)
2, 4, 6-TCP	2.88 ($\pm$ 0.16)	0.15 ($\pm$ 0.06)	2.73 ($\pm$ 0.18)
PCP	2.76 ($\pm$ 0.05)	-	2.76 ($\pm$ 0.05)



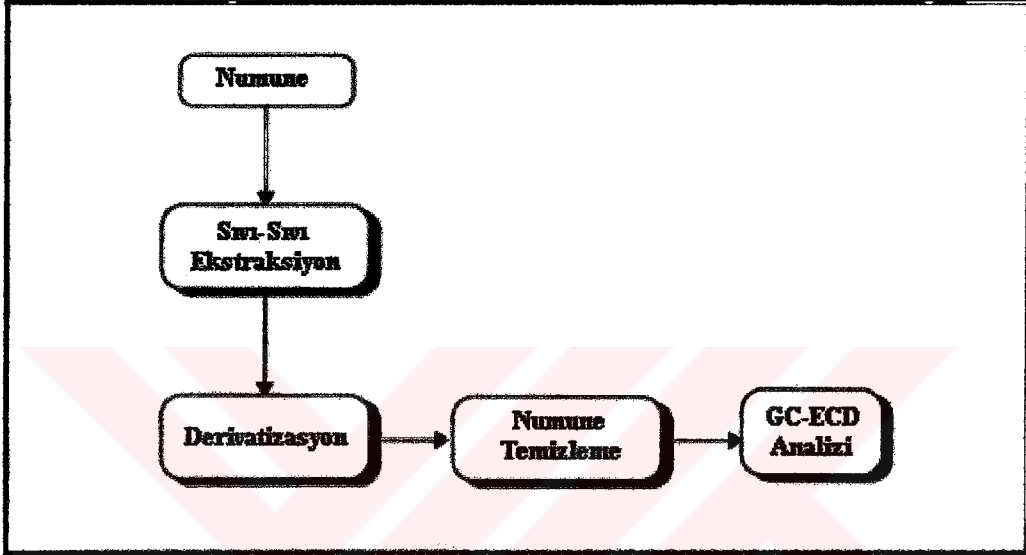
Şekil 4.40. 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonunun yalnızca standart ile ve standart ilave edilmiş atık su ekstraktı ile kontrolü sonucu CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%).



Şekil 4.41. (atık su numune blank ekstraktı + standart) ile test edilen 10 g, % 2 deaktif silika jel kolonu için *FRAKSİYON 2* (50 mL n-heksan:etilasetat, 1:1, V:V)'ye ait GC-ECD kromatogramı.

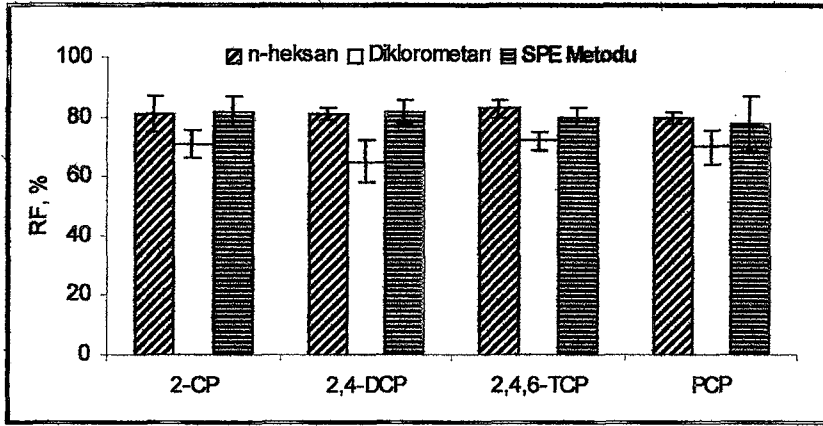
4.10. CP Bileşiklerinin Tayini İçin Optimize Edilen Metodunun Saf Su Atık Su Üzerinde Denenmesi

Su ortamındaki CP bileşiklerinin tayini için kullanılan metodun genel basamakları Şekil 4.42.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.42. Su ortamında bulunan CP bileşiklerinin tayini için kullanılan metodun genel basamakları.

Metodun tamamı, öncelikle 3 ng/ μ L konsantrasyonunda CP bileşikleri dozlanmış saf su (SPE metodu için 1 ng/ μ L) üzerinde denenmiştir. Ekstraksiyon basamağında organik solvent olarak n-heksan ve diklorometanın kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ve 1 g, C₁₈ PolarPlus® hazır kartuşunun kullanıldığı SPE yöntemi test edilmiş ve hedef bileşikler için elde edilen RF değerleri Şekil 4.43.'te verilmiştir.



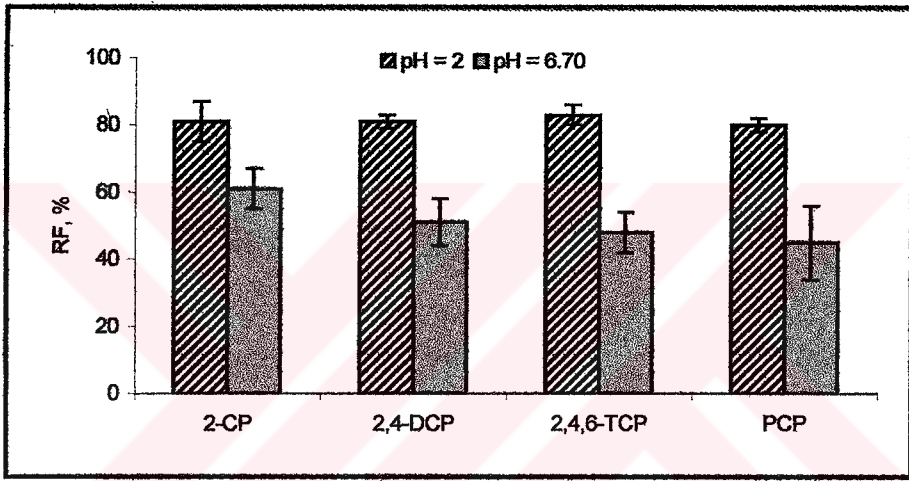
Şekil 4.43. CP bileşiklerinin tayini için sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve SPE metodunun saf su üzerinde denenmesi ile elde edilen RF değerleri, (%), $[n=3]$.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodunda kullanılan n-heksan ve diklorometan çözücülerini ile elde edilen RF değerleri sırası ile $\% 80 \pm 2$ - $\% 83 \pm 3$ ve $\% 65 \pm 7$ - $\% 72 \pm 3$ arasında tespit edilmiştir. Diklorometan ile yapılan ekstraksiyonda, saf su denemelerinde dahi emülsiyon problemi ile karşılaşmıştır. Unger ve ark., (1999)'na göre sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde kullanılan solventin suya göre yoğunluğu önem taşımaktadır ve sıvı-sıvı ekstraksiyonda oluşabilecek emülsiyon probleminin giderilmesi, suya göre yoğunluğu daha büyük olan solventler için zor olmaktadır. Diklorometan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda, su fazından ayrılabilen organik fazın analizi sonucunda elde edilen RF değerlerinin küçük olması, su fazındaki CP bileşiklerinin tamamının organik faza alınamaması sonucuna bağlanabilir.

Hedef bileşikler için SPE metodunda ise, elde edilen RF değerleri $\% 78 \pm 9$ - $\% 82 \pm 5$ arasında tespit edilmiştir. n-heksanın kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ve SPE metodu ile elde edilen RF değerleri arasında $\% 95$ güven seviyesinde bir fark olmadığı söylenebilir ($\% 95$ güven seviyesinde, $n = 4$ serbestlik derecesinde $t_{kritik} = 2.78$). Ancak, PCB ve PAH bileşiklerinin analizi için yapılan metot çalışmalarından elde edilen sonuçlardan da hatırlanacağı üzere, SPE metodu ile atık su ekstraksiyonu oldukça güç olmaktadır ve tıkanma problemi, ekstraksiyon kartuşunun kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Bu sebepten dolayı, atık su uygulamalarında SPE ekstraksiyon yöntemi kullanılmamıştır ve atık su

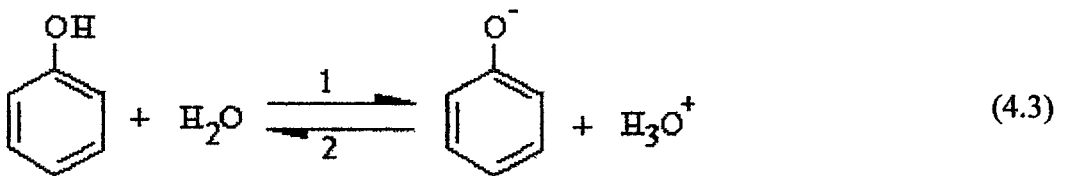
uygulamalarında ekstraksiyon işlemi organik solvent olarak n-heksanın kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre yapılmıştır.

Su numunesine ait pH değerinin CP bileşiklerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisini gözlemlemek için saf suyun pH değeri 2'ye ayarlanmadan ($\text{pH} = 6.70 \pm 0.45$, $n = 3$) n-heksan çözücüsü ile ekstraksiyon işlemi yapılmış ve elde edilen RF değeri pH değeri (2.0 ± 0.25)'ye ($n=3$) ayarlanmış su numunesinin ekstraksiyonu sonucu elde edilen RF değeri ile karşılaştırılmıştır. Söz konusu işlemler ile CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri Şekil 4.44.'te verilmiştir.



Şekil 4. 44. $\text{pH}=2$ ve $\text{pH}= 6.70$ değerinde yapılan ekstraksiyon sonucu CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [$n=3$].

Şekil 4.44.'ten de görüleceği üzere, CP bileşiklerinin su ortamından ekstraksiyonunda önce pH değerinin asidik şartlara indirilmemesi durumunda, bileşiğin dissosiyasyona uğramış formu ortamda baskın hale geçmekte ve ekstraksiyon ile organik faza alınması güçleşmektedir. Söz konusu durum Eşitlik 4.3. ile de ifade edilebilir Uyar (1999).



Su numunesine ait pH değerinin > 7 olması halinde Eşitlik 4.3.'te verilen reaksiyon sağa doğru ilerleyerek (1 yönünde) fenolat formu ortamda baskın hale gelmekte ve organik solvent ile ekstrakte edilmesi güçleşmektedir. Ortamın asidik olması halinde, Eşitlik 4.3.'teki reaksiyon sola kayarak (2 yönünde) fenolün dissosiyasyona uğramamış hali ortamda baskın hale geçmektedir ve fenolün bu formunun organik solvent ile ekstrakte edilebilmesinin fenolat formuna göre daha kolay olduğu düşünülmektedir.

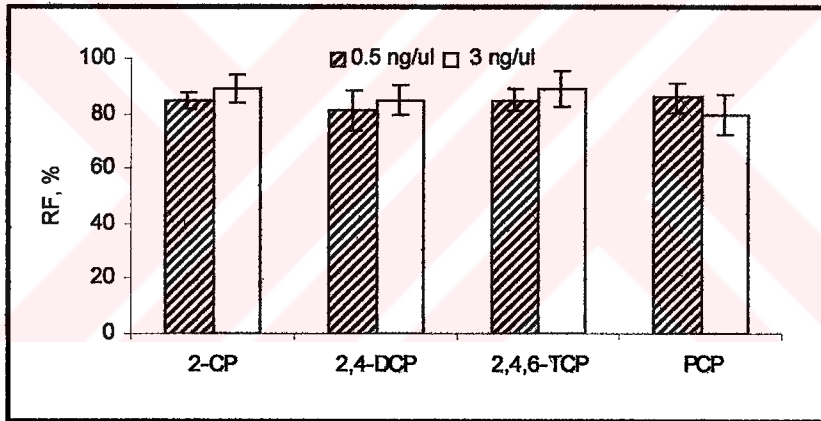
Metodun tamamının atık su üzerine denenmesi iki farklı dozlama konsantrasyonuna göre yapılmıştır. (*Dozlama konsantrasyonu 1* = 0.5 ng/ μ L, *dozlama konsantrasyonu 2* = 3 ng/ μ L). Her iki dozlama konsantrasyonu için RF değerlerinin hesaplanmasında eksternal standart kalibrasyonu kullanılmıştır. Atık su blankında ve dozlama yapılmış atık su ekstraktında tespit edilen CP bileşikleri miktarları sırası ile Tablo 4.19. ve Tablo 4.20'de hesaplanan RF değerleri ise Şekil 4.45.'te verilmiştir.

Tablo 4.19. 0.5 ng/ μ L (*dozlama konsantrasyonu 1*) konsantrasyon ile dozlama yapılmış atık su ekstraktında ve atık su blankında tayin edilen CP miktarları (ng/ μ L) ve RF değerleri (%), [$n=3$].

Konsantrasyon	C_a , ng/ μ L	C_b , ng/ μ L	C_{net} , ng/ μ L	RF, %
Bileşik				
2-CP	0.99 (± 0.01)	0.56 (± 0.02)	0.43 (± 0.01)	85 (± 3)
2,4-DCP	1.19 (± 0.02)	0.78 (± 0.06)	0.41 (± 0.03)	81 (± 7)
2,4,6- TCP	0.66 (± 0.03)	0.24 (± 0.01)	0.43 (± 0.04)	85 (± 8)
PCP	0.88 (± 0.02)	0.45 (± 0.04)	0.43 (± 0.02)	86 (± 6)

Tablo 4.20. 3 ng/ μ L (dozlama konsantrasyonu 2) konsantrasyon ile dozlama yapılmış atık su ekstraktında ve atık su blankında tayin edilen CP miktarları (ng/ μ L) ve RF değerleri (%), [n=3].

Konsantrasyon	C_a , ng/ μ L	C_b , ng/ μ L	C_{net} , ng/ μ L	RF, %
Bileşik				
2-CP	3.27 (± 0.08)	0.56 (± 0.02)	2.68 (± 0.14)	89 (± 5)
2,4-DCP	3.37 (± 0.13)	0.78 (± 0.06)	2.55 (± 0.14)	85 (± 6)
2,4,6-TCP	2.93 (± 0.15)	0.24 (± 0.01)	2.68 (± 0.18)	89 (± 7)
PCP	2.85 (± 0.09)	0.45 (± 0.04)	2.39 (± 0.18)	80 (± 7)



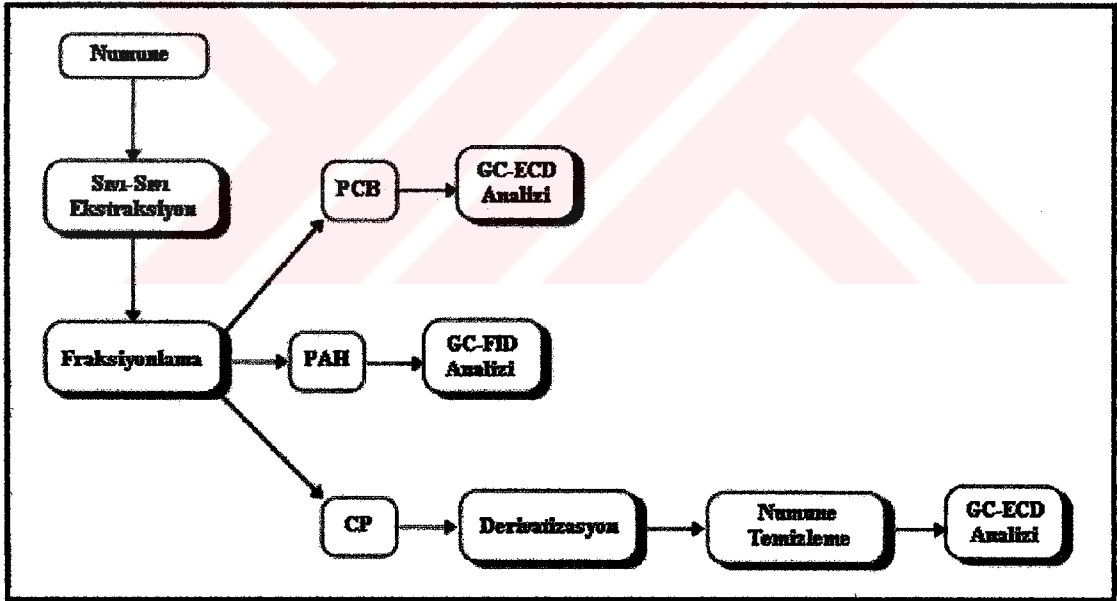
Şekil 4.45. 0.5 ng/ μ L ve 3 ng/ μ L dozlama konsantrasyonları için tüm metodun kullanılması sonucu CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri, (%), [n=3].

Her iki dozlama konsantrasyonu için tüm metodun kullanılması sonucu elde edilen RF değerleri arasında % 95 güven seviyesinde herhangi bir fark olmadığı ifade edilebilir (% 95 güven seviyesinde, $n = 4$ serbestlik derecesinde $t_{kritik} = 2.78$).

4.11. Aynı Organik Faza Alınan PCB, PAH ve CP Bileşiklerinin Tayini

PCB, PAH ve CP bileşiklerinin aynı anda organik faza alınması ve GC analizi öncesi bu bileşiklerinin fraksiyonlarına ayrılması, çalışmamızın son kısmını oluşturmuştur. Bunun için düşünülen fraksiyonlama işlemi ve metodun tamamı Şekil 4.46.'da gösterilmiştir.

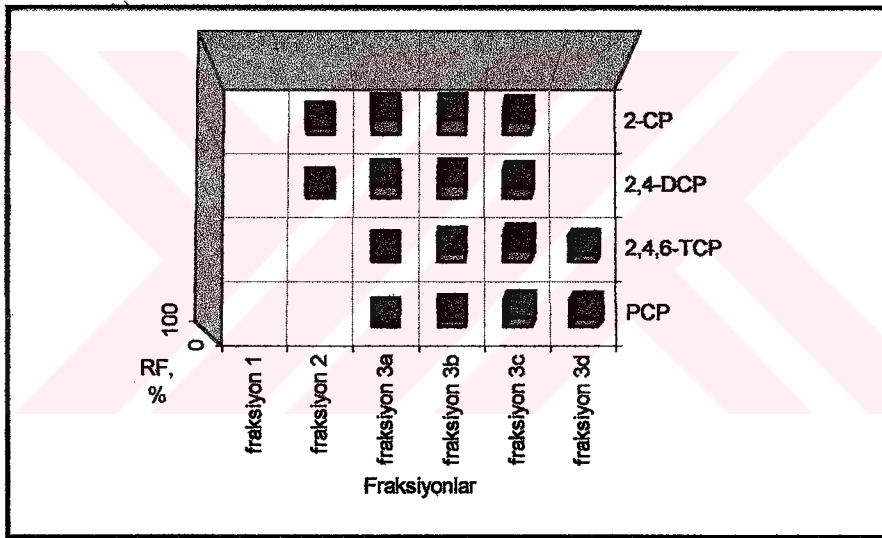
Fraksiyonlama işlemi için PCB ve PAH bileşikleri için en uygun ayırma verimini sağlayan kombine kolon (sabit fazı 5g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kullanılmasına karar verilmiştir. Bu kolon türünün kullanılmasının sebebi, PCB ve PAH bileşiklerinin optimum şekilde bu kolon türünde daha önceden ayrılmış olmasıdır.



Şekil 4.46. Aynı atık su ekstraktında bulunan PCB, PAH ve CP bileşiklerinin tayini için kullanılacak metodun genel basamakları.

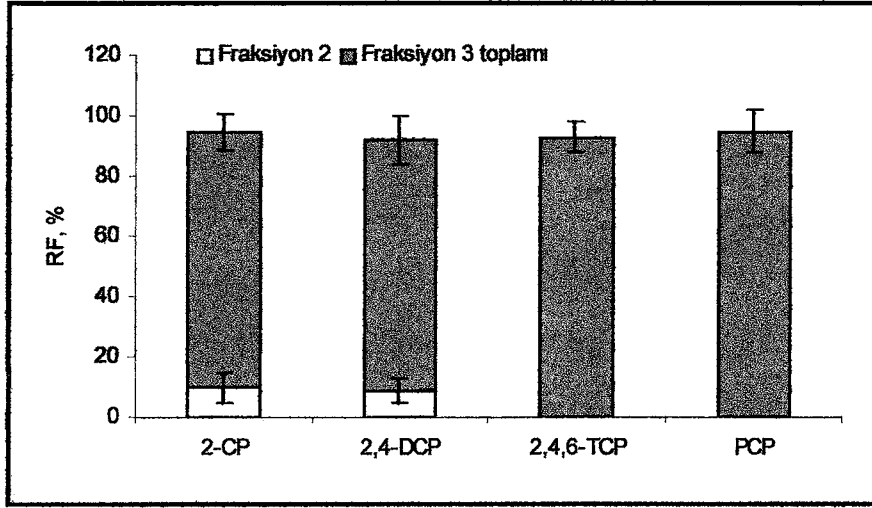
Kolb ve ark. (1995)'nin yapmış oldukları çalışmada, apolar türevlerine dönüştürülmemiş yani, polaritesi yüksek bileşiklerin alüminyum oksit ve silika jel gibi sabit faz ihtiva eden kolon türlerinden elüsyonu için, elüsyon gücü fazla olan

solvent türlerinin kullanılması tavsiye edilmiştir. Bu neden ile, kombine kolonda 50 mL n-heksan (*FRAKSIYON 1*) ve 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) (*FRAKSIYON 2*) kullanıldıktan sonra, 25 mL etilasetattan oluşan 4 ayrı fraksiyon daha toplanmış ve her bir fraksiyonun derivatizasyon işlemi yapılarak CP bileşiklerinin elüsyon profili incelenmiştir. CP bileşiklerinin kombine kolondan alınan ilk fraksiyonun yani 50 mL n-heksan'ın GC-ECD analizi yapılmamıştır. Ancak, 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V) (*FRAKSIYON 2*)'de 2-CP ve 2,4-DCP bileşiklerinin sırasıyla % (10±5) ve % (9±4)'ünün kolondan elüe olduğu, diğer 25 mL'lik fraksiyonlarda ise CP'lerin tamamının kolonda ayrıldığı görülmüştür. CP bileşiklerine ait elüsyon profilleri Şekil 4.47.'de verilmiştir.



Şekil 4.47. (5g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel) kombine kolon türünde CP bileşikleri için elde edilen elüsyon profili (*FRAKSIYON 1* : 50 mL n-heksan, *FRAKSIYON 2*: 50 mL n-heksan:etilasetat (1:1, V:V), *FRAKSIYON 3a, b, c, d* : 25 mL etilasetat).

Kombine kolondan *FRAKSIYON 2* (50 mL n-heksan:etilasetat, 1:1, V:V) ve *FRAKSIYON 3a, b, c, d* toplamı (100 mL etilasetat) derivatizasyon işlemine tabi tutulmuş ve GC-ECD'de kantitasyon işlemi yapılmıştır. Hedef bileşikler için elde edilen RF değerleri Şekil 4.48.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.48. Kombine kolon için *FRAKSIYON 2* ve *FRAKSIYON 3* toplamında CP bileşikleri için tespit edilen RF değerleri, (%), [$n=3$].

Şekil 4.48.'den de görüleceği üzere, *2-CP* ve *2,4-DCP* bileşikleri RF değeri olarak sırası ile % 10 (± 5) ve % 9 (± 4) miktarda *FRAKSIYON 2*'de bulunmaktadır. Başka bir ifade ile, bu iki bileşik PAH bileşikleriyle birlikte kolondan elüe olacaktır. *FRAKSIYON 3* toplamı ile CP bileşiklerinin hemen hemen tamamı kolondan elüe olmaktadır. Elde edilen toplam RF değerleri *2-CP*, *2,4-DCP*, *2,4,6-TCP* ve *PCP* için sırası ile % 95 (± 8) (*FRAKSIYON 2* + *FRAKSIYON 3a,b,c,d* toplamı), % 92 (± 9) (*FRAKSIYON 2* + *FRAKSIYON 3a,b,c,d* toplamı), % 93 (± 5) ve % 95 (± 7) olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen bu değerlerin oldukça tatminkar olmasına karşılık ($70 < RF < 120$), CP bileşiklerinin kolondan elüsyonu için gereken çözücü miktarının (100 mL etilasetat), CP bileşiklerinin PCB ve PAH bileşiklerinden ayrı olarak (ayrı ekstraksiyon ile) tayin edilmesi sırasında kullanılan çözücü miktarı (ekstraksiyonda toplam 50 mL n-heksan kullanılmaktadır) yanında oldukça fazla olmasından dolayı CP bileşiklerinin PCB ve PAH bileşiklerinden ayrı bir şekilde tayin edilmesinin daha ekonomik ve uygun olacağı düşünülmüştür. Bu sebepten dolayı, PCB, PAH ve CP bileşiklerinin aynı ekstrakta alınması ve fraksiyonlama ile GC analizi öncesi ayrılması deneylerine daha fazla devam edilmemiştir.

4.12. Genel Değerlendirme

Yapılan çalışmaların genel olarak değerlendirilmesi halinde; atık su ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin aynı ekstrakta alınıp kromatografik teknik ile tayini çalışmalarında ilk olarak, sıvı-sıvı ekstraksiyon basamağı ele alınmış ve optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu basamakta, organik solvent olarak; n-heksan, n-heptan ve sikloheksan kullanılmış ve ekstraksiyon işlemleri, kullanılan solventin değişik hacimlere bölünmesiyle yapılmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda, PCB ve PAH bileşikleri için en uygun RF değerleri, n-heksanın (20 mL + 20 mL + 10 mL)'lik hacimlerde kullanılması sonucu elde edilmiştir.

Daha sonra, aynı ekstrakta alınan PCB ve PAH bileşikleri kolon kromatografisi ile GC analizi öncesi iki ayrı fraksiyonda toplanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla kullanılan kolon çalışmalarında en uygun sonuç, sabit faz olarak (5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel)'in, hareketli faz olarak, 50 mL n-heksan (*FRAKSIYON 1*) ve 50 mL n-heksan:etilasetat'ın (1:1, V:V) (*FRAKSIYON 2*) kullanıldığı kombine kolon sistemi ile elde edilmiştir. PCB bileşikleri *FRAKSIYON 1* ile, PAH bileşikleri *FRAKSIYON 2* ile kolondan elüe olmuşlardır.

Bu optimizasyon çalışmalarından sonra, metodun tamamı önce saf su daha sonra atık su üzerinde denenmiştir. Bu deneylerden elde edilen RF değerleri sonuçlarına göre, PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için oluşturulan metodun uygulanabilme verimi ve tekrarlanabilirliği açısından tatmin edici olduğu ifade edilebilir ($\% 70 < RF < \% 120$, RSD : $< \% 10$).

PCB ve PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu için sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu dışında, hazır SPE kartuşlarının kullanıldığı metot da denenmiştir. SPE metodu saf su üzerinde oldukça iyi sonuçlar verirken, atık su denemelerinde ekstraksiyon kartuşunun tıkanması karşılaşılan en büyük problem olmuştur. Tıkanma probleminin giderilmesi için atık su numunesi filtre kağıdından süzölmüş ve daha sonra SPE yöntemi ile ekstraksiyonlar yapılmıştır. Bu denemelerden elde edilen sonuçlara göre,

ekstraksiyon öncesi yapılacak filtreleme işleminin PCB ve PAH bileşiklerinin önemli miktarının (yaklaşık olarak % 40'ı) kaybına sebep olacağı tespit edilmiştir.

Sonuçta, PCB ve PAH bileşiklerinin atık su ortamında tayini için oluşturulan metot;

- ❑ Sıvı-sıvı ekstraksiyon (çözücü olarak 20 mL + 20 mL + 10 mL n-heksan),
- ❑ Numune temizleme ve fraksiyonlama basamağı (sabit faz; 5 g, % 5 deaktif alüminyum oksit + 5 g, % 0 deaktif silika jel), hareketli faz; 50 mL n-heksan (*FRAKSIYON 1*) ve 50 mL n-heksan:etilasetat, (1:1, V:V) (*FRAKSIYON 2*),
- ❑ GC-ECD ve GC-FID kantitasyon basamaklarından oluşmuştur.

CP bileşiklerinin tayini için kullanılacak ekstraksiyon işleminde, numune pH değerinin 2'ye ayarlanması ve derivatizasyon işlemi gerektiği için, ilk olarak CP bileşiklerinin tayini için yapılan metot çalışmaları PCB ve PAH bileşiklerinin tayini için yapılan çalışmalardan ayrı olarak yürütülmüştür.

CP bileşiklerinin tayini için yapılan metot çalışmalarında ilk olarak, derivatizasyon kimyasalının apolar fenol türevlerinden optimum şekilde ayrıldığı kolon sistemi tespit edilmiştir. En uygun sonuç, sabit faz olarak; 10 g, % 2 deaktif silika jel, hareketli faz olarak; 40 mL n-heksan (*FRAKSIYON 1*) ve 50 mL n-heksan:etilasetat, 1:1, V:V, (*FRAKSIYON 2*) ile elde edilmiştir. Bu kolon türü ile CP bileşikleri için elde edilen RF değerleri > % 80'dir (RSD : < % 10). CP tayin metodunun ekstraksiyon basamağının incelenmesi ile metodun tamamının saf su üzerinde denenmesi aynı basamakları içermektedir. Ekstraksiyon işleminde sıvı-sıvı ekstraksiyon ve SPE tekniği kullanılmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinde en uygun RF değerleri n-heksan ile elde edilmiştir (> % 80, RSD:< %10). SPE tekniği de n-heksan ile karşılaştırılabilir RF sonuçları vermesine karşılık tıkanma probleminden dolayı atık su uygulamalarında SPE tekniği kullanılmamıştır.

CP bileşiklerinin atık su ortamında tayini için optimize edilen metodun genel basamakları ise;

- Sıvı-sıvı ekstraksiyon (çözücü olarak 20 mL + 20 mL + 10 mL n-heksan),
- Derivatizasyon (asetilleme tekniğine göre),
- Numune temizleme ve fraksiyonlama basamağı (sabit faz; 10 g, % 2 deaktif deaktif silika jel, hareketli faz; 40 mL n-heksan (*FRAKSİYON 1*, atıldı) ve 50 mL n-heksan:etilasetat, (1:1, V:V) (*FRAKSİYON 2*)),
- GC-ECD kantitasyon basamaklarından oluşmuştur.

Çalışmanın son aşamasında, PCB ve PAH bileşiklerini uygun fraksiyonlara ayıran kombine kolonda CP bileşiklerinin elüsyon profili incelenerek, PCB, PAH ve CP bileşiklerinin aynı organik faza alınması halinde söz konusu kombine kolon ile hedef bileşiklerin ayrılması ve kromatografik analizinin yapılabilme potansiyeli incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan, klorlu fenol bileşiklerinden yalnızca 2-CP ve 2,4-DCP'nin yaklaşık % 10 RF değerleri ile, PAH bileşiklerinin bulunduğu fraksiyonda (50 mL n-heksan:etilasetat,1:1, V:V) oldukları görülmüştür. CP bileşiklerinin kombine kolondan tamamen ayrılması için gerekli çözücü miktarının, 50 mL n-heksan ve 50 mL n-heksan:etilasetat(1:1, V:V)'tan ayrı olarak, 100 mL etilasetat olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, CP bileşiklerinin tayini için, bu miktardaki çözücü hacminin, önceden optimize edilen metodun ekstraksiyon basamağında kullanılan çözücü hacmi (toplam 50 mL n-heksan) yanında oldukça fazla olduğu görülmüştür. Bu sebepten dolayı, PCB, PAH ve CP bileşiklerinin aynı ekstrakta alınıp fraksiyonlama çalışmaları daha fazla ilerletilmemiştir.

Buna karşılık, söz konusu kombine kolon, sediment numunelerinden aynı ekstrakta alınan PCB, PAH ve CP bileşiklerinin fraksiyonlarına ayrılıp her bir bileşik grubunun tayini için kullanılabilir. Zira, sediment numunelerinin ekstraksiyonu atık su ekstraksiyonuna göre hem daha fazla zaman hem de daha fazla solvent gerektirmektedir.

Yapılan çalışmalar ile standart metotlarda karşılaşılan fazla miktardaki çözücü kullanımı azaltılmaya çalışılarak PCB ve PAH bileşiklerinin aynı numunede tayini yapılabilmektedir. Ayrıca SPME metotlarına göre analiz çok daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.

Sonuç olarak, atık su ortamında bulunan PCB ve PAH bileşiklerinin aynı ekstrakta alınıp tayini için optimize edilen metot ile, CP bileşiklerinin tayini için optimize edilen metodun atık su ve yüzeysel su numunelerinin analizinde kullanılabileceği anlaşılmaktadır.



5. KAYNAKLAR

- Aboul-Kassim, T. A. T., Simoneit, B. R. T., 2001, "*Interaction Mechanisms Between Organic Pollutants and Solid Phase Systems*", Handbook of Environmental Chemistry, Springer Verlag Publisher, Chapter 1, pp 4-42, Berlin-Heidelberg, Germany.
- Aceves, M., Grimalt, J., Broto, F., Comellas, I., 1988, "*Analysis of Hydrocarbons in Aquatic Sediments: II. Evaluation of Common Preparative Procedures for Petroleum and Chlorinated Hydrocarbons*", J. Chrom. Sci., 436: 503-509.
- Andersson, K., Levin, J-O., Nilsson, C-A., 1983, "*Sampling and analysis of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar sources in the working environment*", Chemosphere, 12:197-207.
- APHA/AWWA/WPCF, 1985, "*Standard methods for the examination of water and wastewater*", 16th ed. American Public Health Association, Washington, USA.
- ASTM Method D-3534-85, 1995, "*Standart Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Water*", PA, USA.
- Aydin, M. E., Tor, A., 2002, "*Investigation on Contamination of an Old Waste Disposal Site in Konya-TURKEY*", Fresen. Environ. Bull. 11 (4), 198-201.
- Back, S.O., Field, R.A., Goldstone, M. E., 1991, "*A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources fate and behavior*", Water Air Soil Pollut. 60 (3-4) : 279-300.
- Bahadır, M., 2002, "*Bireysel Görüşme*", Braunschweig Teknik Üniversitesi, Ekoloji Kimyası ve Atık Analitiği Enstitüsü Direktörü, Prof. Dr., Braunschweig, Almanya.
- Baker, J.T., 2002, "*Solid Phase Extraction Application Note*", EN-502, USA.
- Baker, J. E., Eisenreich, S. J., 1990, "*Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior*". Environ. Sci. & Technol., 24, 342-352.
- Bandh, C., Ishaq, R., Broman, D., 1996, "*Separation for subsequent analysis of PCBs, PCDD/Fs and PAHs according to aromaticity and planarity using a two-dimensional HPLC system*", Environ. Sci. Technol. 30 (1) :214-219.

Bedding, N. D., McIntyre, A.E., Perry, R., 1988, "*Analysis of Waste Water for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, I. Method Development and Validation*", J. Chrom. Sci., 256: 597-605.

Brouwer, E. R., Hermans, A. N. J., Lingeman, H., Brinkmann, U.A. Th., 1994, "*Determination Of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons In Surface-Water By Column Liquid-Chromatography With Fluorescence Detection, Using Online Micelle-Mediated Sample Preparation*", J. Chrom. A., 669 (1-2), 45-52.

Bremle, G., Larsson, P., 1998, "*PCB in the air during landfilling of a contaminated lake sediment*", Atmos. Environ. 32 (6) :1011-1019.

Bruner, F., 1993, "*Gas Chromatographic Environmental Analysis, Principles, Techniques, Instrumentation*", VCH Publisher, New York, USA.

Burford, M. D., Hawthorne, S. B., Miller, D. J., 1993, "*Extraction rates of spiked versus native PAHs from heterogeneous environmental samples using supercritical fluid extraction and sonication in methylene chloride*", Anal. Chem. 65:1497-1505.

Dankers, J., Groenenboom, M., Scholtis, L. H. A., 1993, "*High-speed supercritical fluid extraction method for routine measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental soils with dichloromethane as a static modifier*", J. Chromatogr. 641:357-362.

De Voogt P., Brinkman U. A., 1989, "*Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Kimbrough RD, Jensen AA, eds. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*". 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers, 3-45.

DEV H-53 German Standart Method, "*Determination of the Hydrocarbon Index*", Germany.

Dix, K.D., Fritz, J.S., 1990, "*Steam Distillation With Resin Extraction For Isolation And Concentration Of Organic-Compounds From Aqueous Samples*" Anal. Chim. Acta, 236 (1), 43-49.

Ebert, J., Bahadir, M., 2001, "*Clean-up Methods for the Analysis of Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzo furans (PBDD/F)-an overview*", Recent. Res. Devel. Anal. Chem., 1; 85-95.

Eisenreich S., Johnson T., Halfman B., 1985, "*Chlorinated-Hydrocarbon Cycling In The Benthic Nepheloid Layer Of Lake-Superior*", Environ. Sci. & Technol., 19 (9), 854-861.

Eitzer, B. D., Ronald, A. H., 1989, "*Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans*", Environ. Sci. & Technol., 23 (11), 1396-1401.

EPA, 1980, "*Ambient water quality criteria for polychlorinated biphenyls*". Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, Office of Water Regulations and Standards. EPA 440/5-80-068.

EPA, 1981, "*Treatability manual*", The U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.: Office of Research and Development. EPA 600/2-82-001A, USA.

EPA Method 8080A, 1994, "*Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls by gas chromatography*", U.S. Environmental Protection Agency., USA.

EPA Method 8082, 1995, "*Polychlorinated biphenyls (PCBs) by capillary column gas chromatography*". U.S. Environmental Protection Agency, USA.

EPA, 1998, "*Disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs)*"; U.S. Environmental Protection Agency Final Rule, Federal Register, 63 FR 35384-35474.

EPA Method 1668, 1999, "*Revision A: Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS*". U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, USA.

Fuoco, R., Colombini, M. P., Samcova, E., 1993, "*Individual determination of ortho and non-ortho substituted polychlorobiphenyls (PCBs) in sediments by high performance liquid chromatographic pre-separation and gas chromatography/ECD detection*", Chromatographia 36:65-70.

Grayson M, 1978, "*Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*", Vol. 21, New York, NY:John Wiley & Sons., USA.

Hawley, G. G., 1987, "*The condensed chemical dictionary*", New York, NY: Van Nostrand Reinhold Company, USA.

Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Burford, M. D., 1993, "*Factors controlling quantitative supercritical fluid extraction of environmental samples*", J. Chromatogr. 642:301-317.

Hess, P., De Boer, J., Cofino, W. P., 1995, "*Critical review of the analysis of non- and mono-ortho-chlorobiphenyls*", J Chromatogr. 703:417-465.

Hışıl, Y., 1994, "*Enstrümental Gıda Analizleri-II. Gaz, İnce Tabaka, Kolon, Kağıt Kromatografisi ve Elektroferez*", Ege Üniv. Basımevi, İzmir.

Hinga, K.R., Pilson, M. E. Q., 1987, „*Persistence of benzo(a)anthracene degradation products in an enclosed marine ecosystem*”, Env. Sci. Technol. 21 :648-653.

Hippelein, M., Kaupp, H., Door, G., 1993, „*Testing of a sampling system and analytical method for determination of semivolatile organic compounds in ambient air*”, Chemosphere 26 (12) : 2255-2263.

HSDB, 1998, "*Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine*", National Toxicology Information Program, USA.

<http://gc.discussing.info/>

IARC, 1983, IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 32: "*Polynuclear aromatic compounds: Part 1. Chemical, environmental and experimental data*". World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 155-161,225-231, Lyon, France.

Irvine, K.N., Loganathan, B. G., 1998, "*Localized enrichment of PCB levels in street dust due to redistribution by wind*", Water Air Soil Pollut. 105:603-615.

Jang, J. K., Li, A., 2001, „*Separation of PCBs and PAHs in Sediment Samples Using Silica Gel Fractionating Chromatography*", Chemosphere, 44, 1439-1445.

Jones, K.C., Grimmer, G., Jacob, J., 1989, "*Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the UK*", Sci. Total. Environ. 78:117-130.

Kamens, R.M., Fulcher, J. N., Zhishi, G., 1986, „*Effects of temperature on wood soot: PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x*" Atmos. Environ. 20:1579-1587.

Kelly, A.G., Cruz, I., Wells, D. E., 1993, "*Polychlorobiphenyls and persistent organochlorine pesticides in sea water at the pg/l level. Sampling apparatus and analytical methodology*", Anal. Chim. Acta 276 (1) : 3-13.

Kolb, M., 1993, "*Sediment ve Kanalizasyon Çamurlarındaki Yarı Uçucu Organik Kirleticilerin Analizi İçin Multi-Metot Çalışması*", Doktora Tezi, Braunschweig Teknik Üniversitesi, Ekoloji Kimyası ve Atık Analitiği Enstitüsü, Braunschweig, Almanya.

Kolb, M., Böhm, H. B., Bahadır, M., 1995, „*Analytical Multimethod for the Determination of Low Volatile Organic Pollutants in Sediments and Sewage Sludge*“, Fresen. J. Anal. Chem., 351: 286-296.

Lacorte, S., Fraisse, D., Barcelo, D., 1999, “*Efficient solid-phase extraction procedures for trace enrichment of priority phenols from industrial effluents with high total organic carbon content*”, J. Chrom. A., 857: 97–106.

Lang, V., 1992, „*Polychlorinated biphenyls in the environment*“, J Chromatogr., 595, 1-43.

Later D., Wilson, B., Lee, M., 1985, “*Standardization Of Alumina And Silica Adsorbents Used For Chemical Class Separations Of Polycyclic Aromatic-Compounds*”, Anal. Chem., 57 (14), 2979-2984

Lee, H-B., Peart, T. E., 1994, “*Optimization of supercritical carbon dioxide extraction for polychlorinated biphenyls and chlorinated benzenes from sediments*”, J. Chromatogr. 663:87-95.

Lega, R., Ladwig, G., Meresz, O., Clement, R.E., Crawford, G., Salemi, R., Jones, Y., 1997, “*Quantitative Determination of Organic Priority Pollutants in Sewage Sludge by GC-MS*”, Chemosphere, 34 (8), 1705-1712.

Leon, V.M., Alvarez, B., Cobollo, M.A., Munoz, S., Valor, I., 2003, “*A nalysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry I. Method optimisation*” J. Chrom. A., 999, 91–101.

Lerch, O., Zinn, P., Gotze, H. J., 2000, „*Automation of the GC/MS analysis of mineral oil contaminations in water*“, Fresen. J. Anal. Chem., 367 (2), 195-200.

Lopez-Avila, V., Schoen, S., Milanes, J., 1988, “*Single-laboratory evaluation of EPA method 8080 for determination of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in hazardous wastes*”, J. Assoc. Off Anal. Chem. 71:375-386.

Madoulet, A. Abarnou , A.-M. Le Guellec , V. Loizeau , F. Leboulenger, 2000, "*Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples*", J. Chrom. A, 886:153–173

Manoli, E., Samara, C., 1999, "*Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis*", Trends in Anal. Chem., 18 (6), 417–428.

McGroddy, S. E., Farrington, J. W., Gschwend, P. M., 1996, "*Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls*". Environ. Sci. Technol. 30:172-177.

McIntyre, A. E., Lester, J. N., 1982, "*Polychlorinated biphenyl and organochlorine insecticide concentrations in forty sewage sludges in England*", Environ. Pollut. 3:225-230.

Menzie, C.A., Potocki, B. B., Santodonato, J., 1992, "*Ambient concentrations and exposure to carcinogenic pahs in the environment*", Environ. Sci. & Technol. 26 (7), 1278-1284.

Meyer, V., 1997, "*Pitfalls and Errors of HPLC in Picture*", Hüthig Verlag Heidelberg Publisher, Germany.

Miyata, H., Aozasa, O., Ohta, S., 1993, "*Estimated daily intakes of PCDD, PCDF and non-ortho coplanar PCBs via drinking water in Japan*", Chemosphere 26 (8) :1527-1536.

Moreda, J.M., Arranz, A., 1998, "*Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAH) in a sewage sludge*", The Sci. Total Env., 220, 33-43.

Murayama, H., Moriyama, N., Mitobe, H., Mukai, H., Takase, Y., Shimizu, K., Kitayama, Y., 2003, "*Evaluation of activated carbon fiber filter for sampling of organochlorine pesticides in environmental water samples*" Chemosphere 52, 825–833.

Park, K. S., Sims, R. C., DuPont, R.R., 1990, "*The fate of PAH compounds in two soil types influence of volatilization abiotic loss and biological activity*", Environ. Toxicol. Chem. 9 (2) :187-196.

Perwak. J., Byrne, M., Coons, S., 1982, "*An exposure and risk assessment for benzo[u]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons*", Volume IV, Washington, D.C.: US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards. EPA 440/4-85-020-V4.

Popp, P., Coretta, B., Moder, M., Paschke, A., 2000, "*Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waste water by off-line coupling of solid-phase microextraction with column liquid chromatography*" J. Chrom. A, 897:153–159.

Porte, C., Barcelo, D., Albaiges, J., 1992, "*Monitoring of organophosphorus and organochlorinated compounds in a rice crop field (Ebro Delta, Spain) using the mosquitofish *Gambusia affinis* as indicator organism*", Chemosphere Vol., 24, 735-743.

Quintana, J.B., Martinez, A., Lorenzo, A.R., Cela, R., 2002, "*Screening of Polychlorinated Biphenyls in Water Samples by strategic Sample Composition-Solid Phase Extraction and Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry. Comparison of Different Strategies for Sample Composition*" Int. J. Environ. Anal. Chem. 83 (4), 269-284.

Rehman, J. M., Erens. K.P., Handley, A. J., Massey, P. R., 1987, "*Test for Liquid Chromatographs*", Chromatographia, 24:492-500.

Robards, K., Haddad, P.R., Jackson, R. E., 1994, "*Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods*", Academic Press, London, England.

Safe, S., 1990, "*Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs)*". Crit. Rev. Toxicol 21:51-88.

Santos, F.J., Galceran, M.T., 2002, "*The Application of Gas Chromatography to Environmental Analysis*", Trends in Anal. Chem. 21, 672-685.

Sawyer, C.N., McCarty, P.L., 1978, "*Chemistry for Environmental Engineering*", 3th Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, USA.

Schantz, M. M., Parris, R. M., Kurz, J., 1993, "*Comparison of methods for the gas-chromatographic determination of PCB congeners and chlorinated pesticides in marine reference materials*", Fresen. J. Anal. Chem 346 (6-9) : 766-778.

Schantz, M. M., Nichols, J. J., Wise, S. A., 1997, "*Evaluation of Pressurized Fluid Extraction for the Extraction of Environmental Matrix Reference Materials*", *Anal. Chem.*, 69, 4210-4219.

Scow K, Goyer M, Payne E, 1981, "*Exposure and risk assessment for phenol (revised)*". Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, USA.

Shane, B. S., Henry, C. B., Hotchkiss, J. H., 1990, "*Organic toxicants and mutagens in ashes from eighteen municipal refuse incinerators*", *Environ. Contam. Toxicol.* 19(5):665-673.

Skoog, W., 1996, ed: Kılıç, E., Köseoğlu, F., "*Analitik Kimya Temelleri*", Bilim Yayıncılık, Ankara.

Snyder, L., 1968, "*Principles of Adsorption Chromatography*", Marcel Dekker Publisher, New York, USA.

Snyder, L., Kirkland, J. J., 1979, "*Introduction to Modern Liquid Chromatography*", John Wiley & Sons Inc., New York, USA.

Tan, Y.L., Quanci, J.F., Borys, R.D., 1992, "*Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke particles from wood and duff burning*". *Atmos. Environ.* 26 (6):1177-1181.

Taylor, J. K., 1987, "*Quality Assurance of Chemical Measurements*", Lewis Publisher, Chelsea, England.

Thurman, E. M., 1985, "*Organic geochemistry of natural waters*". Boston, MA: Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 143-146.

Tor, A., Cengeloğlu, Y., Aydın, M. E., Ersöz, M., Wichmann, H., Bahadır, M., 2003, "*A Survey of Polychlorinated Biphenyls (PCB) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage System of Konya-Turkey*", *Fresen. Environ. Bull.*, 12 (7), 732-735.

Unger, K. K., Weber, E., 1999, "*A Guide to Practical HPLC*", Git Verlag Publisher, Germany.

Uyar, T., 1999, "*Organik Kimya*", Palme Yayıncılık, Ankara.

WHO, 1994, "*Environmental health criteria 161: Phenol*", 2nd ed. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Wild, S. R., Jones, K. C., 1993, "*Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge*", Environ. Toxicol. Chem. 12 :5-12.

Windholz, M., 1983, "*The Merck Index*", 10th ed. Rahway, NJ: Merck Co. USA.

Wit. J. S. M., Tomer. K. B., Jorgenson, J. W., (1989), "*Characterization Of The Direct-Probe Open-Tubular Liquid-Chromatography Mass-Spectrometry Interface Parameters*", J. of Chromatography, Vol. 462, 365-367.

Wolska, L., 2002, "*Miniaturised Analytical Procedure of Determining Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Bottom Sediments*", J. Chrom. A., 959:173-180.

Yang, S.Y.N., Connell, D.W., Hawker, D.W., 1991, "*Polycyclic aromatic hydrocarbons in air soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway*" Sci. Total. Environ. 102 :229-240.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Konya’da doğan Ali TOR ilk ve orta öğrenimi Konya’da tamamladı. Lisans eğitimi için 1994 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 1998 yılında fakülte birincisi derecesi ile mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisans çalışmasını Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’ndan 2000 yılında mezun olarak tamamladı. 2000 yılı Nisan - Haziran tarihleri arasında Braunschweig Teknik Üniversitesi Ekoloji Kimyası ve Atık Analitiği Laboratuvarı’da (Almanya) yüksek basınçlı sıvı kromatografisi üzerinde çalışmalar yaptı. Ocak 2002 – Nisan 2003 tarihleri arasında yine aynı enstitüde gaz kromatografisi ve organik kirleticilerin tayini konusunda çalışmalar yaptı. Halen Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir. Evlidir.