

Determination of some trace elements with ICP-OES in Hirfanlı dam lake

Şükrü KALAYCI 

Gazi University Vocational School of Technical Sciences, Department of Chemistry Technology, Yenimahalle/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

In this study, some trace elements in it are summarized by examining the water of Hirfanlı Dam Lake, which is used for irrigation of surrounding agricultural areas, recently. Dam water samples were collected from 3 different distances: A, B, C. ICP-OES technique was used for determination of trace elements in these water samples. The validation of the method was performed and the suitability of trace elements to water regulation was compared.

Article Info:

Research article

Received: 10/04/2020

Revision 13/05/2020

Accepted: 15/05/2020

Highlights

- ICP-OES.
- Some Trace Elements.
- Hirfanlı Dam Lake

Keywords

ICP-OES

Iron

Copper

Lead

Cadmium

Chromium

Nickel

Zink

Molybdenum

Selenium

Hirfanlı Dam Lake

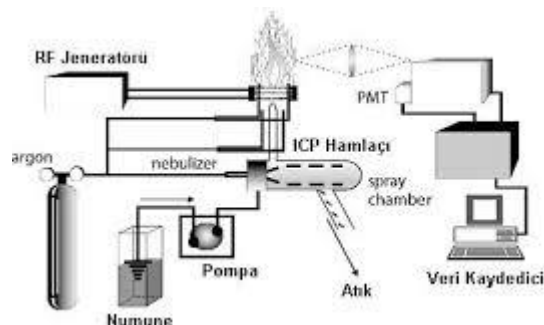


Figure A. ICP-OES Device flow chart

Purpose: In this study, Increasing the amount of dissolved trace elements affects the quality of the water and causes the water to become contaminated. Some trace elements in the dam lake used in agricultural areas were determined. It was determined that the pollution rate in the dam water increased.

Theory and Methods: Trace elements are very important for the biological activities of living things. People get trace elements from nutrients. Analysis of trace elements in the dam lake water was done with Perkim Elmer Optima 5300 Dv model device. Using this method, iron, copper, lead, cadmium, chromium, nickel, manganese, zinc, arsenic, molybdenum and selenium elements in the water samples taken from Hirfanlı Dam lake were determined.

Results: Standard solutions of analytical purity salts of these elements to be measured were prepared and calibrations were performed at appropriate wavelengths. First, the reference standard Ni amount, and then the amount of trace elements in the water samples were measured. The measured values are given in section 3.

Conclusion: We applied the method we prepared to the certified reference substance first. It is seen that the measured values are very close to the values in it. It was determined that the results of the analysis were measured with high sensitivity. The trace elements in Hirfanlı Dam Lake water were measured with the same method and the results were given as 95% confidence interval and the average of 5 measurements. The measured values decrease as they move away from the dam.

These values are below the metal values of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs in aquatic environments.



Hirfanlı baraj gölünde bazı eser elementlerin ICP-OES ile tayini

Şükürü KALAYCI

Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Bölümü, Yenimahalle/ANKARA

Öz

Bu çalışmada, Kızılırmak üzerine kurulmuş olan Hirfanlı Baraj Gölü'nde eser elementlerin tayin için ICP-OES kullanıldı. Hirfanlı Baraj Gölü'nün değişik yerlerinden polietilen şişelere bir iki mililitre HCl eklenerek su örnekleri alındı. Bu örneklerdeki eser elementler, Perkin Elmer marka ICP-OES cihazıyla tayin edildi.

ICP-OES cihazıyla, barajdan alınan su örneklerindeki demir, bakır, kurşun, kadmiyum, krom, nikel, çinko, molibden ve selenyum elementleri tayin edildi. Uygun standart çözeltilerle belirli dalga boylarında elementlerin kalibrasyon işlemi yapıldı. Cihaz önce sertifikalı örnekteki elementlerin ölçümleri yapılarak duyarlılığı tespit edildi. Daha sonra su örneklerindeki elementlerin analizleri yapıldı. Baraj gölüne en yakın yerde yapılan ölçümlere göre; Fe (III) $40 \pm 0,3 \mu\text{g/L}$, Cu (II) $10 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$, Pb (II) $25 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$, Cd (II) $18 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$, Cr (III) $15 \pm 0,2 \mu\text{g/L}$, Ni (II) $12 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$, Zn (II) $22 \pm 0,2 \mu\text{g/L}$, Mo (VI) $8 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$, Se (IV) $35 \pm 0,3 \mu\text{g/L}$ olarak % 95 güven aralığı ve 4 ölçümün sonunda bulunmuştur.

Determination of some trace elements with ICP-OES in Hirfanlı dam lake

Abstract

In this study, ICP-OES was used to determine trace elements in Hirfanlı Dam Lake, which was established on Kızılırmak. Water samples were taken from polyethylene bottles from different parts of Hirfanlı Dam Lake by adding two milliliters of HCl. Trace elements in these examples were determined by Perkin Elmer ICP-OES device.

Iron, copper, lead, cadmium, chromium, nickel, zinc, molybdenum and selenium elements in the water samples from the dam were determined with the ICP-OES device. Calibration of the elements at certain wavelengths was performed with suitable standard solutions. The sensitivity of the elements in the certified sample was made by first measuring the device. Then, analysis of the elements in the water samples was made. According to the measurements nearest to the dam lake; Fe (III) $40 \pm 0.3 \mu\text{g/L}$, Cu (II) $10 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$, Pb (II) $25 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$, Cd (II) $18 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$, Cr (III) $15 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$, Ni (II) $12 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$, Zn (II) $22 \pm 0.2 \mu\text{g/L}$, Mo (VI) $8 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$ Se (IV) was found as $35 \pm 0.3 \mu\text{g/L}$ at 95% confidence interval and after 4 measurements.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi

Başvuru: 10/04/2020

Düzeltilme: 13/05/2020

Kabul: 15/05/2020

Anahtar Kelimeler

ICP-OES

Demir

Bakır

Kurşun

Kadmiyum

Krom

Nikel

Çinko

Molibdenyum

Selenyum

Keywords

ICP-OES

Iron

Copper

Lead

Cadmium

Chromium

Nickel

Zinc

Molybdenum

Selenium

Hirfanlı Dam Lake

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hirfanlı Barajı, Kırşehir ilinde, Kırşehir ile Şereflikoçhisar arasında, Kızılırmak üzerinde 1953-1959 yılları arasında inşa edilmiş kurulmuş olan, enerji üretimi ve taşkın kontrolü amaçlı bir barajdır. Baraj gölü, yore insanların balıkçılık yaparak geçinmelerinde önemli bir rolü vardır. Ayrıca baraj gölünün suyu, tarımsal faaliyetlerde de kullanılmaktadır. Son zamanlardaki baraj gölünün suyunun kirlenmesi ekolojik dengesini de bozmuştur. Özellikle baraj gölü çevresinde bulunan tarım arazilerinin sulamasında kullanılmaktadır. Araziler sulandıktan sonra toprak üzerinde beyaz renkli bir tortu bırakmaktadır. Tarımsal ürünlerin zarar görmesi üzerine baraj suyunu özellikle eser elementler açısından analizi yapılmak istendi.

Su kirliliği, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini olumsuz etkilemesi sonucunda su kalitesi, ekolojisini ve insan sağlığını bozmaktadır [1].

Elementler doğada farklı formlarda bulunur ve bu elementler vücudun farklı işlevleri yerine getirdiği için çok önemlidir. Eser elementler biyolojik, kimyasal ve moleküler seviyelerde hücre fonksiyonları için çok önemlidir. Gıdalarda ve sularda pek çok element bulunur. Bunların derişmlerinin bilinmesi de önemlidir. İnsanlar, bu katyon eksikliklerini beslenmede kullandığı bitkilerden elde ederler. K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Cu, Mn, Mo, Ni, Se ve Zn gibi temel elementler için insan besin gereksinimlerini karşılarlar [2]. Pb, As ve Cd gibi birçok metalin potansiyel olarak toksik olduğu bilinmektedir [3]. Kemiklerde birikme olasılığı ile kurşun kalsiyumun yerini alarak metabolik bir zehir gibi davranabilir. Diğer taraftan kadmiyum karaciğerde ve böbreklerde birikebilir. Bazen, bu eser elementlerin günlük alımı izin verilen seviyelerin üstüne çıkabilir. Bu durumda, toksit etki söz konusu olabilir. Gıdalarda özellikle toksik etki yapacak elementlerin analizi oldukça önemli önemlidir [4].

Güneydoğu Amerika Birleşik Devleti'nde bulunan Tuskegee Gölü'ndeki su, tortu ve balık numunelerindeki eser elementlerin derişimleri araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen eser elementlerin değerlerinin standartların altında olduğu bulunmuştur [5].

CM-PEHA reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile içme ve yer altı sularında 10 eser element (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V ve Zn) toplandıktan sonar ICP-OES ile tayinleri yapılmıştır [6]. Başka bir çalışmada TiO ile doldurulmuş mikro kolondan geçirilen su örnekleri zenginleştirilerek ICP-OES ile tayinleri yapılmıştır [7].

Çin'deki Dan nehrindeki çözünmüş eser elementlerin, dağılımları, su kaynakları ve su kalitesi değerlendirmesi yapılmıştır. Nehir suyundan alınan 99 numune analiz edilmiş ve As, Sb, Cd, Mn ve Ni'nin başlıca kirleticiler olduğu tespit edilmiştir [8]. Kuzey Çin'deki Dali Gölünün yüzey tortularında zararlı olan eser elementlerin dağılımları yapılmıştır [9].

Eser elementlerin tayinin de elektrokimyasal yöntemlerde kullanılmıştır. Gıdalarda bulunan eser elementler, diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle tayinleri için yöntem geliştirildi. Bu yöntemden yararlanarak inek sütünde [10], inek karaciğerinde [11], koyun karaciğerinde [12], karalahanada [13], şarapta [14] ve kuru üzümde [15] eser elementler tayin edilmiştir.

Eser elementlerin tayinin de başka yöntemler de kullanılır. Su içerisinde bulunan eser elementler voltametri yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Burada çalışma elektrot olarak modifiye elektrot kullanılmıştır [16]. Başka bir çalışma da deniz, göl ve kuyu suyunda anodic sıyırma voltametri yöntemini kullanarak kurşun ve civa tayini yapılmıştır [17].

Bu çalışmada, hırfanlı baraj gölünden alınan su örneklerinde bulunan eser elementlerin ICP-OES cihazı ile tayinleri yapıldı. Önce tayin edilecek çözeltilerin standart çözeltilerinden kalibrasyon işlemleri yapıldı. Sertifikalı madde ICP-OES ile tayinleri yapılarak sonuçların % hata değerleri bulundu. Ardından baraj suyunun içerisindeki eser elementlerin analizleri yapıldı.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

Kırşehir ilinde, Kırşehir ile Şereflikoçhisar arasında, Kızılırmak üzerinde 1953-1959 yılları arasında inşa edilmiş kurulmuş olan, enerji üretimi ve taşkın kontrolü amaçlı bir barajdır. Kaya gövde dolgu tipi olan baraj 2.000.000 m³ gövde hacminde ve akarsu yatağından 78 metre yükseklikindedir. Normal su kotunda göl hacmi 5.980 hm³, normal su kotunda gölalanı 263,00 km²'dir. 128 MW güç kapasitesindeki HES (hidroelektrik santrali) yılda 400 GWh elektrik enerjisi üretimi sağlamaktadır.

Hırfanlı Baraj bendinden dışarı doğru 200, 300 ve 500 m olmak üzere 3 noktadan su örneklerini 2019 yılı temmuz ayında aldık. Bunlara sırasıyla A, B ve C olmak üzere numune isimlerini koyduk. Baraj gölünden aldığımız polietilen içerisinde bulunan su örneklerine 1 mL HCl ekledik. Böylece su örneklerimizi hazırladık.

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) Optik Emisyon Spektrometresi (OES), sıvı ve katı numunelerin her ikisi için de eser elementlerin analizi ve miktar ölçümü için bir iyi tasarlanmış ve güçlü bir tekniktir. ICP-OES, içerisindeki donanım ve yazılım ile analitik performans ve kullanım kolaylığını sağlamaktadır. Bu yöntem

ile numundeki eser elementleri, alkali ve toprak alkali metallerin rutin analizlerinde büyük kolaylık sağlamaktadır. Eser elementlerin analizleri Perkim Elmer Optima 5300 Dv model cihaz ile yapıldı.

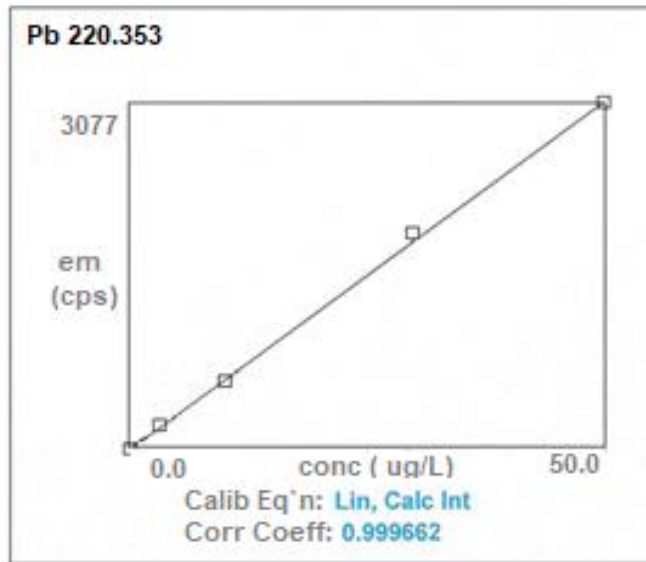
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSION)

Hirfanlı Baraj gölünden alınana su örneklerinde bulunan demir, bakır, kurşun, kadmiyum, krom, nikel, mangan, çinko, arsenik, molibden ve selenyum elementlerinin tayinleri için uygun dalga boyları tablo 1`de verilmektedir.

Tablo 1. ICP-OES ölçümlerinde çalışılan dalga boyları.

Element	Simgesi	Dalgaboyu (λ): nm
Demir	Fe	238,204
Bakır	Cu	327,393
Kurşun	Pb	220,253
Kadmiyum	Cd	228,802
Krom	Cr	267,716
Nikel	Ni	231,604
Çinko	Zn	206,200
Molibden	Mo	202,031
Selenyum	Se	196,026

Ölçümleri yapılacak bu elementlerin analitik saflıktaki tuzlarından standart çözeltileri hazırlandı ve tablo 1 de verilen dalga boylarında kalibrasyon işlemleri yapıldı. Pb elementinin kalibrasyon grafiği şekil 1 de örnek olarak verildi.



Şekil 1. Kurşun elementinin 220,353 nm dalga boyunda ölçülmüş kalibrasyon grafiği.

Kalibrasyon işlemi tamamlanmış cihazımız ile QSR Certificate Number QSR-1034 nolu 100 µg /L derişime sahip Ni çözeltisinin analizi yapıldı. Yöntemimizin tayin sınırı 1 µg /L dir. Analiz sonuçları % 95 güven aralığı ve 5 ölçümün ortalaması olarak tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. ICP-OES ile sertifikalı referans maddenin ölçülen değerleri.

Sertifikalı referans madde	Ölçülen değer: µg/L	% Hata
100 µg /L Ni ²⁺	99 ± 2	1,0

%95 Güven aralığı ve N=5 ölçüm

Buradan elde edilen sonuçlar gerçek değerlere çok yakın olduğu görülmektedir. Bundan sonra Hirfanlı Baraj Gölü'nden alınan su örneklerinin analizleri yapıldı ve sonuçlar tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3. Hirfanlı Baraj Gölü su örneklerindeki (A,B,C) eser elementlerin miktarları.

Element	A numunesi Miktar : µg/L	B numunesi Miktar : µg/L	C numunesi Miktar : µg/L
Fe	30 ± 0,3	28 ± 0,3	22 ± 0,2
Cu	16 ± 0.2	13 ± 0.2	10 ± 0.1
Pb	25 ± 0.1	23 ± 0.1	21 ± 0.1
Cd	18 ± 0.2	17 ± 0.2	14 ± 0.1
Cr	15 ± 0.2	13 ± 0.2	10 ± 0.1
Ni	12 ± 0.1	10 ± 0.1	8 ± 0.04
Zn	22 ± 0.2	19 ± 0.2	15 ± 0.1
Mo	6 ± 0.02	5 ± 0.03	3 ± 0.04
Se	9 ± 0.05	8 ± 0.05	7 ± 0.06

%95 Güven aralığı ve N=5 ölçüm

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Hazırladığımız yöntemi önce sertifikalı referans maddeye uyguladık. Ölçülen değerlerin, içerisinde bulunan değerlere çok yakın olduğu görülmektedir. Analiz sonuçlarının yüksek duyarlılıkla ölçüldüğü tespit edildi. Hirfanlı Baraj Gölü suyunda bulunan eser elementler aynı yöntemle ölçülmüş ve sonuçlar % 95 güven aralığı ve 5 ölçümün ortalaması olarak verildi. Ölçülen değerler baraj bendinden uzaklaştıkça azalmaktadır. Bu değerler suda bulunan eser elementlerin Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı sulu ortamlardaki metal değerlerinin altında çıkmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmanın numune hazırlama kısmı, Gazi Üniversitesi Kimya Teknolojisi Bölümü Laboaratuvarında yapılmıştır. Eser elementlerin ölçümlerinde ise Çevre Bakanlığı Analiz Laboratuvarı Birimi destek sağlamıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Sönmez A.Y., Hisar O., Karataş M., Arslan G., Aras M.S. (2008). Sular Bilgisi. Nobel Bilim ve Araştırma Merkezi, Nobel Basımevi, Ankara.Magnetics® Databook, 2004 Magnetics Catalog, www.mag-inc.com.
- [2] Iyengar G.V., Kasperek K., Feindenegen L.E. (1978). Retention of the metabolized trace elements in biological tissues following different drying procedures: I. Antimony, cobalt, iodine, mercury, selenium and zinc in rat tissues, *Science of the environment*, 10 (1), 1-16.
- [3] Williams P.B., Buhr M.P., Weber R.W., Volz M.A., Koepke J.W., Selner J.C. (1995). Latex allergen in respirable particulate air pollution, *Journal of allergy and clinical immunology*, 95 (1), 88-95.
- [4] Srikumar T.S. (1993). The mineral and trace element composition of vegetables, pulses and cereals of southern India, *Food chemistry*, 6 (2), 163-167.
- [5] Ikem A., Egiebor N.O., Nyavor K. (2003). Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern Usa, *Water, Air, and Soil Pollution*, 149, 51–75.
- [6] Shigehiro K., Emiko M., Yoshinori I., Waka K., Takehiro K., Hideyuki Y., Mitsuru S., Koji T. (2009). A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenhexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples, *Talanta*, 79 (2), 146-152.
- [7] Baytak S., Zeren F., Arslan Z. (2011). Preconcentration of trace elements from water samples on a minicolumn of yeast (*Yamadazyma spartinae*) immobilized TiO₂ nanoparticles for determination by ICP-AES, *Talanta*, 84 (2), 319-323.
- [8] Meng Q., Zhang J., Zhang Z., Wu T. (2016). Geochemistry of dissolved trace elements and heavy metals in the Dan River Drainage (China): distribution, sources, and water quality assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 8091–8103.
- [9] Min X., Weiwei S., Rong W. (2019). Spatial distribution and ecological risk assessment of potentially harmful trace elements in surface sediments from Lake Dali, North China, *Water*, 2544-2548.
- [10] Inam R., Somer G. (2000). A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry, *Food Chem.*, 69, 345-349.
- [11] Somer G., Guliyeva G., Ekmekci G., Şendil O. (2003). Simultaneous determination of copper,lead, cadmium, zinc, and selenium in cow liver by DPP., *Can. J. Chem.*, 81, 31-36.
- [12] Somer G., Ünal Ü. (2004). A new and direct method for the trace element determination in cauliflower by differential pulse polarography, *Talanta*, 62, 323-327.
- [13] Somer G., Nakışçı A., Kalaycı Ş., Şahin F. (2006). Trace element determination in Brassica oleraceae var. acephale by differential pulse polarography, *Turkish Journal of chemistry*, 30, 419-427.
- [14] Somer G., Almas Z. (2006). Differential pulse polarographic determination of trace quantities of arsenic using catalytic hydrogen wave and its application, *Journal of electroanalytical chemistry*, 593 (1-2), 179-184.

- [15] Somer G., Kalaycı Ş. (2015). A new and simple method for the simultaneous determination of Fe, Cu, Pb, Zn, Bi Cr, Mo, Se, and Ni in dried red grapes using differential pulse polarography, *Food Analytical Methods*, 8, 604-611.
- [16] Lu Y., Liang X., Niyungeko C., Zhou J., Xu J., Tian G. (2018). A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry, *Talanta*, 178, 324-338.
- [17] Kumar S. S., Sangilimuthu S. N. (2018). Synthesis and characterization of carbon nanotubes/asymmetric novel tetradentate ligand forming complexes on PIGE modified electrode for simultaneous determination of Pb(II) and Hg(II) in sea water, Lake water and well water using anodic stripping voltammetry, *Journal electroanalytical chemistry*, 810, 176-184.