

**GC-MS CİHAZINDA KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYON TEKNİĞİYLE
SAĞLIĞA ZARARLI BİLEŞİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Resul GÖNÜL

Danışman

Doç. Dr. Serkan ELÇİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2023

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GC-MS CİHAZINDA KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYON
TEKNİĞİYLE SAĞLIĞA ZARARLI BİLEŞİKLERİN
İNCELENMESİ**

Resul GÖNÜL

Danışman

Doç Dr. Serkan ELÇİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Resul GÖNÜL tarafından hazırlanan “GC-MS Cihazında Katı Faz Mikro Ekstraksiyon Tekniğiyle Sağlığa Zararlı Bileşiklerin İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 08 / 06 / 2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Serkan ELÇİN

Başkan : Prof. Dr. Mehmet Emin DURU
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Serkan ELÇİN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08 / 06 / 2023

Resul GÖNÜL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GC-MS CİHAZINDA KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYON TEKNİĞİYLE SAĞLIĞA ZARARLI BİLEŞİKLERİN İNCELENMESİ

Resul GÖNÜL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Serkan ELÇİN

Günümüzde hızla gelişen sanayileşme insan yaşamını kolaylaştırmanın yanında önemli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Çevresel sorunlardan sadece bir tanesi olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) organik kirletici sınıflarından biridir. Bu kirleticilerin doğaya, çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri yapılan çalışmalara göre belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, su matrisinde farklı bir katı faz mikro ekstraksiyon tekniği kullanılarak GC-MS cihazında metot geçerli kılma (validasyon) hesaplamaları yapılmıştır. Devamında ise güneş ışığında ve karanlık ortamda muhafaza edilen içme sularında hedef altı PAH bileşiğine dair konsantrasyon oluşumunun varlığı takip edilmiştir. Geliştirilen metot ile cam ve plastik numune kaplarındaki su numunelerine standart ilave yöntemiyle hedef altı PAH bileşiği eklenerek, karanlık ve aydınlık ortam şartlarında belirli zaman içerisindeki konsantrasyonları takip edilmiştir.

Validasyon çalışmaları sonucu performans parametrelerine dair çalışmalar başarılı bir şekilde tamamlandı. İçme sularında PAH bileşiklerinin analizinde kullanılan metodun hassasiyetinin, seçiciliğinin yüksek olduğu düşük konsantrasyonlarda analizin mümkün olduğu öngörülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalarda içme suyu numunelerinde güneş ışığı ve karanlık ortam muhafaza koşullarında hedef altı PAH bileşiği için derişimlerde artış etkisinin olmadığı belirlendi. Aynı zamanda mikroplastiklerin PAH bileşiklerini adsorpsiyon etkisi görüldüğü için PAH analizi gerçekleştirilecek içme sularının, numune kaplarının +4°C ortam koşullarında amber cam içerisinde olmasının daha uygun olduğu öngörülmüştür.

2023, xiv + 111 sayfa

Anahtar Kelimeler: Su, PAH, Katı Faz Mikro Ekstraksiyon, Adsorpsiyon, Validasyon, GC-MS



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF HARMFUL COMPOUNDS BY SOLID PHASE MICRO- EXTRACTION TECHNIQUE ON GC-MS DEVICE

Resul GÖNÜL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Serkan ELCİN

Today, rapidly developing industrialization brings with it important environmental problems as well as facilitating human life. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are only one of the environmental problems, are one of the classes of organic pollutants. The negative effects of these pollutants on nature, environment and human health have been determined according to researches.

In this thesis, method validation calculations were made in a GC-MS device using a different solid-phase micro-extraction technique in the water matrix. Subsequently, the presence of concentration formation of sub-target PAH compounds in drinking water stored in sunlight and dark environment was monitored. With the developed method, sub-target PAH compounds were added to the water samples in glass and plastic sample containers using the standard addition method, and their concentrations over a certain period of time were monitored under dark and light conditions.

As a result of validation studies, studies on performance parameters were successfully completed. It has been predicted that the sensitivity and selectivity of the method used in the analysis of PAH compounds in drinking water is possible at low concentrations.

It has been observed that the sequence scene was not determined in the concentrations for sub-target PAH nests in sunlight and dark environment containment enclosures in

unloading drinking water samples. At the same time, PAH analysis will be performed to see the adsorption effect of microplastics on PAH emissions. It is predicted that the drinking water sample containers will be more suitable for the result in amber glass at +4°C ambient temperature.

2023, xiv + 111 pages

Keywords: Water, PAH, Solid Phase Micro Extraction, Adsorption, Validation, GC-MS



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı değerli tez danışmanım Doç. Dr. Serkan ELÇİN'e her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen ve her zaman beni destekleyip bana inanan kıymetli ailem; annem İsmigül GÖNÜL'e, babam Ali GÖNÜL'e, eşim Derya ALPAN GÖNÜL'e, oğullarım Emin Berat GÖNÜL ve Hamza Efe GÖNÜL'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarında verdiği destekler ve katkılardan dolayı Can AFTAFA, Halil ÇALIŞKAN, Emine ÖZTÜRK, Demet ÇALIŞKAN, Burcu CAN, Vesile SARIKÜRKÇÜ ve Bilal ARNAZ'a teşekkür ederim.

Resul GÖNÜL
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar).....	3
2.1.1 PAH'ların Genel Özellikleri	7
2.1.2 PAH'ların Kaynakları	10
2.1.3 PAH'ların İnsan Sağlığına Etkileri	12
2.2 PAH'ların Teşhis Yöntemleri	17
2.2.1 GC-MS ile PAH'ların Tespit Edilmesi	20
2.2.2 Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) Yöntemi	23
2.3 PAH'lar ile İlgili Yasal Mevzuat	27
2.4 Mikroplastikler ile PAH'lar Arasındaki Adsorpsiyon İlişkisi	27
2.5 PAH'lar Üzerine Yapılan Validasyon Çalışmaları	30
3. MATERYAL ve METOT	34
3.1 PAH ve Diğer Kimyasal Çözücüler.....	34
3.1.1 Tezde Kullanılan PAH Bileşikleri ve Özellikleri.....	34
3.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler.....	35
Konik Cam İnsert (200 µL).....	36
3.2.1 WPE-Tube-50V2 Katı Faz Mikro Ekstraksiyon Tüpü.....	36
3.3 Stok Standart ve Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	37
3.4 Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) ile Zenginleştirme İşlemi.....	38
3.5 Kromatografik Koşullar	39
3.6 Yöntemin Validasyon (Metodun Geçerli Kılınması) Parametreleri ve Planlaması	39
3.6.1 Doğrusallık / Çalışma Aralığı	40
3.6.2 Doğruluk	42

3.6.2.1 Gerçeklik ve Geri Kazanım.....	42
3.6.2.2 Kesinlik	45
3.6.3 Tespit Limiti (LOD) / Tayin Limiti (LOQ)	52
3.6.4 Seçicilik.....	53
3.6.5 Sağlamlık	54
3.7 Deneysel Yürütülen Çalışmalar	55
4. BULGULAR	56
4.1 Validasyon Parametreleri.....	56
4.1.1 Doğrusallık / Çalışma Aralığı	56
4.1.2 Doğruluk	59
4.1.2.1 Gerçeklik ve Geri Kazanım.....	59
4.1.2.2 Kesinlik	63
4.1.3 Tespit Limiti (LOD) / Tayin Limiti (LOQ)	81
4.1.4 Seçicilik.....	83
4.1.5 Sağlamlık	84
4.2 Deneysel Çalışma Sonuçları	88
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	94
6. KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	111

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mg	Miligram
ng	Nanogram
L	Litre
m ³	Metreküp
dk	Dakika
mg/L	Ppm
mL	Mililitre
ng/L	Ppt
µg	Mikrogram
µg/L	Ppb
µL	Mikrolitre
°C	Santigrat derece
S _r	Tekrarlanabilirlik standart sapması
S _R	Ara kesinlik standart sapması
RSD _r	Tekrarlanabilirlik birleştirilmiş standart sapma
RSD _R	Ara kesinlik birleştirilmiş standart sapma
% RSD _r	Yüzde tekrarlanabilirlik birleştirilmiş standart sapma
% RSD _R	Yüzde ara kesinlik birleştirilmiş standart sapma
ppm	Milyonda bir kısım
ppb	Milyarda bir kısım
ppt	Trilyonda bir kısım

Kısaltmalar

Ace	Asenaften
ACN	Asetonitril
Acy	Asenaftelen
An	Antrasen
AOAC	Resmi tarım kimyagerleri derneği
BaA	Benzo[a]antrasen
BaP	Benzo[a]piren
BbF	Benzo[b]floranten
BghiPy	Benzo[g,h,i]perilen
BkF	Benzo[k]floranten
Chr	Krisen
DahA	Dibenzo[a,h]antrasen
DLLME	Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon
DLLME-SFO	Yüzen organik damlanın katılaşmasına dayalı dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu
DVB	Divinilbenzen
ECD	Elektron yakalama iyonizasyonu
EPA	Çevre koruma kurumu
EU	Avrupa birliği
FID	Alev iyonlaştırma dedektörü
FLD	Floresan dedektör

Kısaltmalar (Devam)

Flr	Floren
Flu	Floranten
GC-MS	Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
GE	Geri kazanım
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HF-LPME	İçi boş fiber sıvı faz mikro ekstraksiyon
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
HSPME	Headspace katı fazlı mikro ekstraksiyon
IARC	Uluslararası kanser araştırma ajansı
IcdP	İndeno[1,2,3-cd]piren
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LLE	Sıvı sıvı ekstraksiyonu
LMA	Düşük molekül ağırlıklı
LOD	Tespit limiti
LOQ	Tayin limiti
LPME	Sıvı faz mikro ekstraksiyon
MA	Mikrodalga destekli
MIL	Manyetik iyonik sıvı
MP	Mikroplastikler
MS	Kütle spektrometresi
MSBSE	Mekanik karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu
MSPE	Manyetik katı faz ekstraksiyonu
Np	Naftalin
NPAH	Nitro-PAH
OHPAH	Hidroksile PAH
OPAH	Oksi-PAH
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PAN	Polianilin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Polietilen
PET	Polietilen tereftalat
Phe	Fenantren
PM	Partikül madde
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil klorür
Py	Piren
R	Ara kesinlik
R	Tekrarlanabilirlik
R ²	Korelasyon katsayısı
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
RSD	Birleştirilmiş standart sapma
S	Standart sapma
SBDLME	Karıştırma çubuğu dispersif sıvı mikro özütleme
SBSE	Karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu
SIM	Seçici iyon tarama
SPE	Katı faz ekstraksiyonu

Kısaltmalar (Devam)

SPME	Katı faz mikro ekstraksiyon
TD	Termal desorpsiyon
TFME	İnce film mikro ekstraksiyonu
UAL	Ultrasonik yardımcı sıvı desorpsiyon
UDSA-DLLME	Yukarı ve aşağı çalkalayıcı destekli dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu
USAEME	Ultrason destekli emülsifikasyon mikro ekstraksiyonu
USEPA	Amerika birleşik devletleri çevre koruma kurumu
UVD	Ultraviyole dedektörü
WLSEME	Dispersiyonlu solvent destekli emülsiyon dispersiyonlu sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonunda düşük yüzey aktif madde konsantrasyonuna sahip su
WPE	Su kirleticileri çıkarıcı
XPAH	Halojenli PAH
YMA	Yüksek molekül ağırlıklı
μSPE	Mikro katı faz ekstraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Benzenin yapı formülü.....	3
Şekil 2.2 Ana PAH'lardan PAH türevlerinin oluşumu.....	4
Şekil 2.3 Sulu ve katı numunelerdeki PAH oluşumda matris cinsi, saflaştırma, ekstraksiyon teknikleri ve kullanılan cihazlara dair gösterim.	5
Şekil 2.4 US EPA'nın listesindeki 16 PAH bileşiğinin yapı formülleri.	6
Şekil 2.5 Toplam PAH'ların Türkiye üzerinde sular, tortular ve suda yaşayan organizmalardaki konsantrasyonlarının dağılımı.	7
Şekil 2.6 Farklı şehirlerde ve ülkelerde A) PM _{2.5} (µg/m ³), B) Toplam (16) PAH (ng/m ³) ve C) BaP (ng/m ³) konsantrasyonları.	10
Şekil 2.7 Atmosfere giriş yapan PAH'ların taşınım şekilleri.....	14
Şekil 2.8 PAH bileşiklerinin insan vücuduna girme yolları.....	15
Şekil 2.9 Yüzey sularında ve çökeltilerde 16 öncelikli PAH bileşiği için orta ve yüksek riskli oluşumlarının sayısı.	17
Şekil 2.10 3 musluk suyu örneğindeki ana PAH'ların ve XPAH'ların konsantrasyonu. 21	
Şekil 2.11 PAH'lara ait tüm numune alma alanlarının su numunelerinde (ng/L) ölçülen konsantrasyonları.....	23
Şekil 2.12 Mikroplastiklerin karasal (toprak), sucul (deniz ve tatlı su) ve atmosferik ortam dahil olmak üzere çevreye girme yolları.	28
Şekil 2.13 Polimer tiplerine göre yapılan adsorpsiyon çalışma yüzdeleri.	28
Şekil 2.14 Organik kirleticilerin mikroplastiklere emilim mekanizmaları.	29
Şekil 3.1 WPE-Tube-50V2 katı faz mikro ekstraksiyon tüpü.....	36
Şekil 3.2 İncelenen 6 adet PAH bileşiğinin kalibrasyon hazırlama gösterimi.	37
Şekil 3.3 Katı faz mikro ekstraksiyon işlem basamakları.	38
Şekil 3.4 Çalışılan metot validasyon parametreleri.....	40
Şekil 3.5 Doğrusallık/Çalışma aralığı grafik gösterimi.....	41
Şekil 3.6 6 hedef PAH bileşiğini içeren yeterlilik test numunesi.....	43
Şekil 3.7 Tez kapsamındaki 6 hedef PAH bileşik için planlanan 2 deneyin şeması.....	55
Şekil 4.1 Floranten bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).	57
Şekil 4.2 Benzo[b]floranten bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).....	57
Şekil 4.3 Benzo[k]floranten bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).....	57
Şekil 4.4 Benzo[a]piren bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).	58
Şekil 4.5 İndeno[1,2,3-cd]piren bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).58	
Şekil 4.6 Benzo[ghi]perilen bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,15 ppb)....	58

Şekil 4.7 Yeterlilik test çalışmasındaki örnek bir tekrar çalışmaya ait pik spektrumları.	63
Şekil 4.8 1.gün aydınlık ortam cam numune kabındaki suya ait GC kromatogramı.	89
Şekil 4.9 Floranten bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri.....	90
Şekil 4.10 Benzo[b]floranten bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri.....	91
Şekil 4.11 Benzo[k]floranten bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri.....	91
Şekil 4.12 Benzo[a]piren bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri	92
Şekil 4.13 İndeno[1,2,3-cd]piren bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri	93
Şekil 4.14 Benzo[ghi]perilen bileşiği için 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri	93



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Seçilen birkaç PAH bileşiğinin fiziko-kimyasal özellikleri.....	9
Çizelge 2.2 Uluslararası Kansere Araştırma Ajansı'na (IARC) göre PAH'ların kanserojen etkilerine göre dağılımı.	13
Çizelge 2.3 Su numunelerinde PAH'ların belirlenmesi için kullanılan ekstraksiyon yöntemlerine ait karşılaştırmalı verileri.	19
Çizelge 2.4 GC-MS cihazının çalışma koşulları.	21
Çizelge 2.5 Çeşitli yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırılması.....	22
Çizelge 2.6 PAH'ların belirlenmesinde ekstraksiyon tekniklerinin karşılaştırılması.....	24
Çizelge 2.7 PAH'ların belirlenmesinde SPME tabanlı yöntemlerin karşılaştırılması. ..	25
Çizelge 2.8 Su numunelerinde organik kirleticiler için SPME uygulamasının özeti.	26
Çizelge 2.9 PAH'lar için üç farklı konsantrasyon seviyesinde doğruluk ve kesinlik yüzde sapma değerleri.	31
Çizelge 2.10 PAH'lar için hassasiyet (kalibrasyon aralığı için), doğrusallık (bağıl hata %RE), LOD ve LOQ değerleri.	31
Çizelge 2.11 Hedef PAH'lar için geliştirilen PDMS/MOF yöntemi HPLC-UV cihazı ile gerçekleştirilen çalışmaların analitik performansı.....	32
Çizelge 2.12 Yangtze Nehri ve Doğu Gölü su numuneleri için geri kazanım değerleri.	32
Çizelge 3.1 Tez kapsamında kullanılan PAH bileşiklerine ait özellikler.	34
Çizelge 3.2 Tez kapsamında incelenen PAH'ların yapı formülleri.....	35
Çizelge 3.3 Tez kapsamında kullanılan cihaz ve ekipman.....	35
Çizelge 3.4 Tez kapsamındaki GC-MS cihazının çalışma koşulları.	39
Çizelge 3.5 AOAC kriterlerine göre geri kazanım değerleri.....	44
Çizelge 3.6 David testi tablo değerleri.	46
Çizelge 3.7 Grubbs testi tablo değerleri.	47
Çizelge 3.8 F-testi dağılım tablo değerleri.	48
Çizelge 3.9 t-testi dağılım tablo değerleri.	49
Çizelge 3.10 Analit konsantrasyonuna göre beklenen kesinlik %RSD _r tablosu.	50
Çizelge 3.11 Horwitz eşitliğinden hesaplanan %RSD _r tablosu.....	50
Çizelge 4.1 Validasyon çalışmasında incelenen 6 PAH bileşiğinin çıkış zamanı ve target/referans iyonları.	56
Çizelge 4.2 Altı PAH bileşiği için kalibrasyon fonksiyonuyla hesaplanan lineer korelasyon denklemi ve korelasyon katsayıları.....	59
Çizelge 4.3 10 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.....	59
Çizelge 4.4 50 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.....	60

Çizelge 4.5	100 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.....	61
Çizelge 4.6	Yeterlilik testine ait veriler ve hesaplamalar.....	62
Çizelge 4.7	10 ppt konsantrasyondaki 1. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.	64
Çizelge 4.8	10 ppt konsantrasyondaki 2. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.	64
Çizelge 4.9	50 ppt konsantrasyondaki 1. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.	65
Çizelge 4.10	50 ppt konsantrasyondaki 2. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri. ..	65
Çizelge 4.11	100 ppt konsantrasyondaki 1. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.	66
Çizelge 4.12	100 ppt konsantrasyondaki 2. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.	66
Çizelge 4.13	3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik David testi sonuçları. ...	67
Çizelge 4.14	3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik Grubbs testi sonuçları. .	68
Çizelge 4.15	3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik F-test sonuçları.....	69
Çizelge 4.16	3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik t-test sonuçları.....	70
Çizelge 4.17	3 farklı derişim için kesinlik (tekrarlanabilirlik) değerlendirme sonuçları.	72
Çizelge 4.18	10 ppt konsantrasyondaki 1. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.....	73
Çizelge 4.19	10 ppt konsantrasyondaki 2. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.....	73
Çizelge 4.20	50 ppt konsantrasyondaki 1. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.....	74
Çizelge 4.21	50 ppt konsantrasyondaki 2. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.....	74
Çizelge 4.22	100 ppt konsantrasyondaki 1. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.....	75
Çizelge 4.23	100 ppt konsantrasyondaki 2. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.....	75
Çizelge 4.24	3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik David testi sonuçları..	76
Çizelge 4.25	3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik Grubbs testi sonuçları..	77
Çizelge 4.26	3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik F-test sonuçları.	78
Çizelge 4.27	3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik t-test sonuçları.	79
Çizelge 4.28	3 farklı derişim için ara kesinlik değerlendirme sonuçları.....	81
Çizelge 4.29	3 farklı konsantrasyon için LOD/LOQ, raporlama limit değerleri ve değerlendirmesi.	82
Çizelge 4.30	Seçicilik için standart eklemeyen ve ekledikten sonraki çalışma sonuçları ve değerlendirmesi.	83
Çizelge 4.31	Sağlamlık parametresi için 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile birinci deney (metot-1) sonuçlarının verileri ve karşılaştırması.....	85
Çizelge 4.32	Sağlamlık parametresi için 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile ikinci deney (metot-2) sonuçlarının verileri ve karşılaştırması.....	87
Çizelge 4.33	1. deneysel çalışmanın 11 haftalık çalışma sonuçları.	89

1. GİRİŞ

Yeraltı ve yer üstü su rezervuarlarındaki çevresel kirleticilerin varlığı, insan faaliyetleri nedeniyle giderek arttıkça, çevre kirliliğinin hem çevre hem de insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri konusundaki endişeleri artırmıştır (Moghadam vd. 2016).

İki veya daha fazla benzen halkası içeren Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar), doğal faaliyetler sonucu üretildiği gibi sanayileşme ve kentleşme ile ilişkili antropojenik yollarla da üretilen organik kirleticilerdir (Qiao vd. 2018). Bu organik kirleticiler insan sağlığı için önemli tehdit oluşturan her yerde bulunabilen çevresel kirleticiler olmakla birlikte toksik, mutajenik ve kanserojenik özellikler göstererek deri, akciğer, mesane ve gastrointestinal kanserlerinin potansiyel sebepleri arasında oldukları belirlendi (Kim vd. 2013). Kritik öneme sahip 16 PAH bileşiği dahil olmak üzere dünya çapında yaklaşık 100'den fazla değişik PAH bileşiği bulunmaktadır. Çevrede bulunma sıklıklarına göre Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu (USEPA) tarafından “öncelikli kirleticiler” olarak belirlendiği için insani tüketim amaçlı sulardaki konsantrasyonlarının belirli mevzuat değerlerini aşmaması gerekmektedir.

PAH bileşiklerinin analizi Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), spektrometrik teknikler vb. aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Fakat analiz aşamasından önce ekstraksiyon aşamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Genelde sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ve sonrasında kullanılan çözücülerin giderilmesi çok sık kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde çözücü miktarının fazla olması, çok fazla vakit harcanması ve maliyetinin yüksek olması bu yöntemin dezavantajları olarak bilinmektedir. Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME), diğer kullanılan ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla çözücü kullanım miktarının az olması, hızlı, kolay ve ucuz olduğu için tercih edilen bir yöntemdir. En önemli özelliklerinden biri de HPLC ve GC-MS cihazları ile uyum içerisinde çalışabilmesidir (Popiel vd. 2011). Altı hedef PAH bileşiğinin tespitinde genelde HPLC cihazı tercih edilmekte iken, bu tez çalışmasında PAH bileşikleri GC-MS cihazında valide edilerek, HPLC cihazına alternatif oluşturarak altı hedef PAH bileşiği için metot validasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi planlandı.

Metot validasyon çalışması (Validasyon), gerçekleştirilen analizlerin geçerli ve güvenilir sonuçlar elde edildiğini göstermek amacıyla yapılmaktadır. Validasyon çalışması, tez kapsamında çalışılan altı PAH bileşiğinin kullanılan yöntem ile gerekli performans kriterlerine uygun olup olmadığına dair bir geçerlilik çalışmasıdır. Nordest, Eurachem vb. farklı birçok kaynakta metot validasyonunda yer alan yapılması gereken kriterleri; doğruluk, çalışma aralığı, tayin sınırı, tespit sınırı, doğruluk, kesinlik, seçicilik, sağlamlık parametrelerinden oluşmaktadır. Kullanılan analitik yöntemlerin geçerli kılınmasının asıl amacı, bilimsel yönden uygun olması ve bir bütünlük içinde bulunması, hedeflenen amaç için doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesidir (Chan vd. 2004).

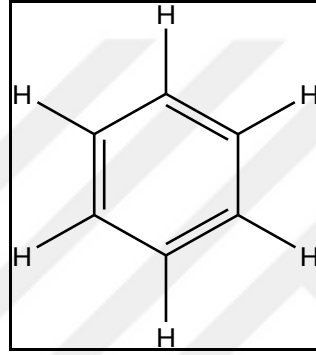
Bu çalışmada içme sularında yeni bir katı faz mikro ekstraksiyonu tüpü “Water Pollutants Extractor (WPE-Tube-50V2)” ile floranten, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen PAH bileşiklerinin GC-MS cihazında validasyon çalışması yapılarak geçerli ve güvenli sonuçlar elde edilmesi planlandı. Plastik ve cam numune kaplarındaki saf su ve piyasa içme suları soğuk ortam (+4°C) ile doğrudan güneş ışığına maruz kalan ortamlarda muhafaza edilerek sağlığa zararlı organik bileşiklerden PAH’ların belirli zaman periyotlarındaki değişimi incelendi. Ekstraksiyonda kullanılan yöntem ile ekstraksiyon süresi, kullanılan çözücü miktarı, sarf malzeme, kullanılan ekipman vb. faktörlerden tasarruf sağlandı.

Bir diğer önemli unsur ise su kirliliğinde önemli bir yere sahip olan plastik malzemeler, biyolojik olarak parçalanmadığı için problem teşkil etmesidir. Burada polietilen tereftalat (PET) mikropplastik malzemesi ile altı hedef PAH bileşiğini adsorbe etme yeteneği üzerine bir araştırma planlandı. Saf su numunelerinin içerisine belirli konsantrasyonlarda ilave edilen altı PAH bileşiği karışım standardının aydınlık/karanlık ortam şartlarında plastik ve cam numune kaplarında belirli zaman dilimlerinde analizleri gerçekleştirilerek değişimleri takip edildi. Su içerisindeki PAH bileşiklerinin plastik malzemelerle olan adsorpsiyon ilişkisinden dolayı, kullanılan taşıma kabının türünün ve muhafaza koşullarının önemine dikkat çekilmesi amaçlandı.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

PAH'lar, birbirlerine bağlı birden fazla benzen halkasından oluşan değişik yapısal formasyonlarda bulunabilen tehlikeli organik kirletici bileşiklerdir. Organik yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası içeren, fakat hidrojen ve karbon dışında bir element içermeyen bileşiklerdir. Şekil 2.1'de benzen bileşiğinin yapı formülü gösterildi (Rengarajan 2015).

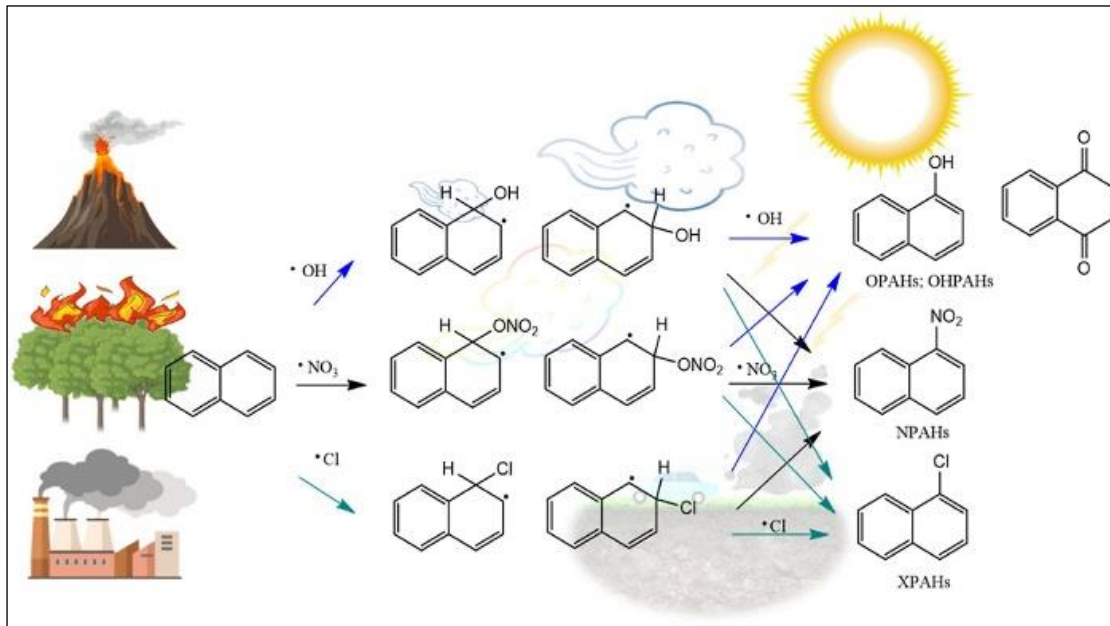


Şekil 2.1 Benzenin yapı formülü.

PAH'ların oluşumu/dönüşümü, eksik yanma, fotokimyasal reaksiyonlar ve metabolik süreçler dahil edilmek üzere çok fazla süreçte görüldü. Fotooksidasyon, nitrasyon, sülfürinasyon vb. neticesinde PAH bileşiklerinin yapı formülleri değişime uğrayarak daha tehlikeli ve zehirli farklı bileşiklere dönüşebilmektedir (Marce ve Borrull 2000).

PAH bileşikleri transformasyon ürünleriyle elde edilen veya bunlar olarak üretilen organik kimyasallardır. Ana PAH'lardan PAH türevlerinin oluşumu Şekil 2.2'de gösterildi. Oksi-PAH'lar (OPAH'lar) doğrudan oluştuğu gibi fotokimyasal reaksiyonlar ile, hidroksil radikalleri, nitrat radikalleri ve ozon ile reaksiyonu sonucunda da oluşabilmektedir. Hidroksile olan PAH'lar ise OHPAH'lar olarak isimlendirilmektedir (Walgraeve vd. 2010, Jin vd. 2023). Nitro-PAH'lar (NPAH'lar) PAH'ların fotokimyasal dönüşümleri ve PAH'ların emisyon dönüşümlerinden sonra oluşmaktadır. Bazı durumlarda nitrik asitli ortamlardaki PAH bileşiklerinden elde edilebilmektedir (Crimmins ve Baker 2006, Bandowe ve Meusel 2017). Halojenli PAH'lar (XPAH'lar)

yanma proseslerinden elde edilmekte olup klorlu PAH (ClPAH) ve bromlu PAH (BrPAH) formasyonları bulunmaktadır (Jin vd.2020, Jin vd. 2023). PAH türevlerinin miktar tespitleri hem GC hem de HPLC bağlı kütle spektrometri teknikleri ile analizi gerçekleştirilebilmektedir (Cathey vd. 2018). Elde edilen bu PAH türevlerinin, su, gıda partiküler madde, çökeltiler, toz vb. dahil olmak üzere çoklu ortam matrislerinde bulunabileceği tespit edildi (Nishimura vd. 2017). Bu sebeple PAH türevlerinin çevresel ortamlarda her yerde bulunma ihtimali düşünülmektedir.



Şekil 2.2 Ana PAH'lardan PAH türevlerinin oluşumu.

PAH türevlerinin tespit edilmesi aşamalarında birtakım zorluklar yaşanmaktadır. İlk başta, ana PAH'ların çok fazla sayıda homoloğu ve izomerleri bulunmaktadır. Ana PAH yapılarının karbon iskeletlerindeki farklı yerlerde bulunma durumları veya oksidasyonu, farklı PAH bileşiklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumda PAH türevlerinin ayrılmasını, ölçülmesini ve nitelendirilmesini zor hale getirmektedir. Depolama ve saflaştırma sıralarında meydana gelebilecek oksidasyon işlemleri de numunelerin ekstraksiyon işlemlerini zorlaştırmaktadır (Woudneh vd. 2016).

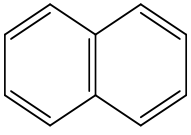
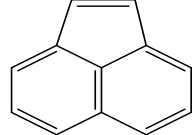
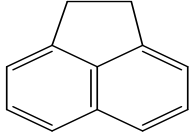
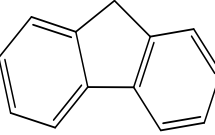
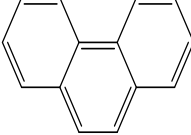
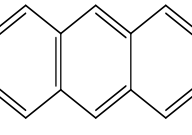
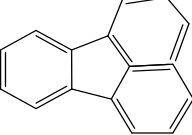
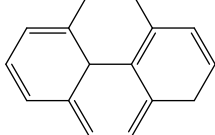
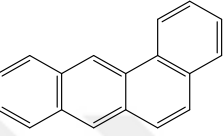
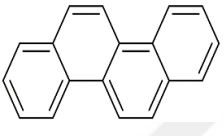
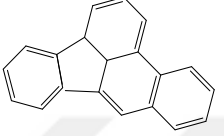
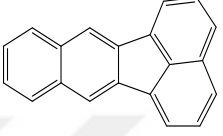
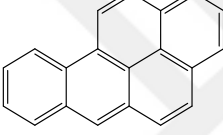
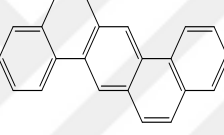
Katı numune örneklerinde PAH bileşikleri katı-sıvı ekstraksiyon kullanılarak solventlerle ekstrakte edilir. Fakat buna alternatif olarak mikrodalga ekstraksiyon, basınçlı solvent ekstraksiyon, ultrasonik ekstraksiyon ve soxhlet çıkarma yöntemi dahil olmak üzere

farklı ekstraksiyon teknikleri uygulanabilmektedir. Sulu numunelerde PAH bileşiklerinin analizinde ise katı faz ekstraksiyon, katı faz mikro ekstraksiyon ve sıvı faz mikro ekstraksiyon teknikleri geliştirilerek hekzan, pentan ve etil asetat çözücülerini kullanıldı. Katı ve sıvı formlardaki numunelerde PAH bileşiklerinin tayininde kütle spektrometresi (MS) yöntemiyle beraber, gaz kromatografisi (GC) veya sıvı kromatografisi (LC) kullanılarak analizler gerçekleştirildi. Hem katı hem de sulu çevre numunelerinde bulunabilecek PAH türevlerinin saflaştırma, ekstraksiyon ve bazı türevlendirme reaksiyonları açısından kullanılan yöntemlerin, tekniklerin ortam matrislerindeki oluşumları Şekil 2.3'te verildi (Jin vd. 2023).



Şekil 2.3 Sulu ve katı numunelerdeki PAH oluşumunda matris cinsi, saflaştırma, ekstraksiyon teknikleri ve kullanılan cihazlara dair gösterim.

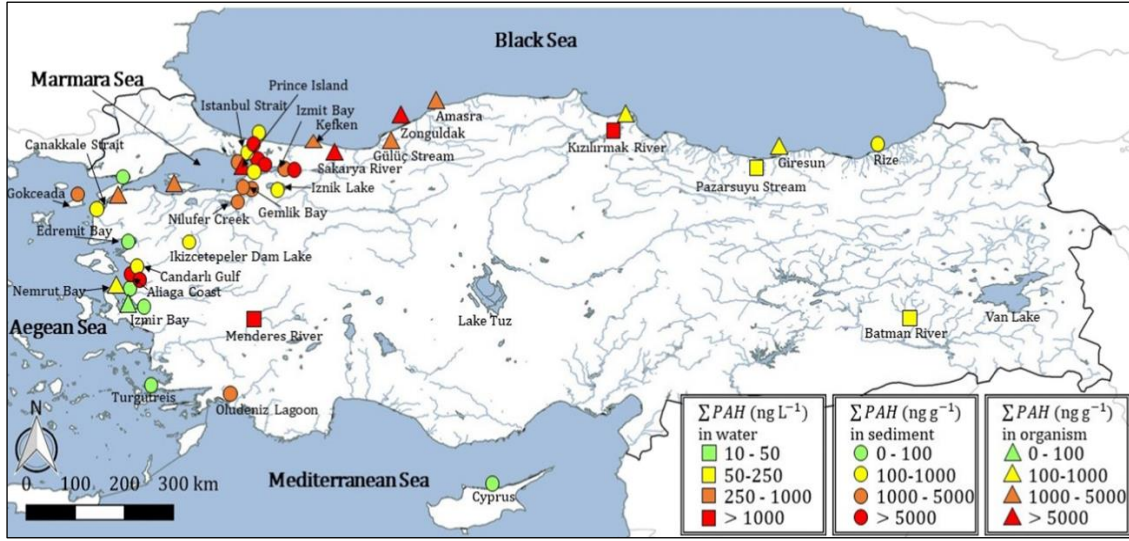
Çevre Koruma Kurumu (EPA), Avrupa Birliği (EU), Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) ve Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (ATSDR) tarafından Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu'nun (US-EPA'nın) belirlediği öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan on altı PAH bileşiği mutajenik ve kanserojenik etkilerinden ötürü, birincil kirleticiler listesinde yer almaktadır. Bu listede yer alan PAH bileşiklerinin yapı formülleri Şekil 2.4'te gösterildi (Salgueiro vd. 2008).

 Naftalin (Np)	 Asenaftelen (Anp)	 Asenaften (Ane)	 Floren (Flr)
 Fenantren (Phe)	 Antrasen (An)	 Floranten (Flu)	 Piren (Py)
 Benzo[a]antrasen (BaA)	 Krisen (Chr)	 Benzo[b]floranten (BbF)	 Benzo[k]floranten (BkF)
 Benzo[a]piren (BaP)	 Dibenzo[a,h]antrasen (DahA)	 İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	 Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)

Şekil 2.4 US EPA'nın listesindeki 16 PAH bileşiğinin yapı formülleri.

Bu bileşiklerin içinde en fazla çalışma yapılan ve bilinen benzo[a]piren bileşiğidir. BaP bileşiği atmosferde meydana gelen fotokimyasal oksidasyonlar sonucu suya ve toprağa geçerek içme sularında, yer altı sularında, atık sularında BaP bileşiğinin belirli konsantrasyonlarda oluşmaktadır. Bu sebeple PAH kirliliğinin oluşmasında BaP bir indikatör etkisi göstermektedir (Çorman vd. 2017). Diğer indikatör PAH'lara örnek verecek olursak; endüstriyel atıkların yanması sonucu oluşan indeno[1,2,3-c,d]piren ve krisen PAH bileşikler ve çimento tesislerinin büyük çoğunluğunda üç halkalı yapıda bulunan asenaftalin, asenaften, antrasen PAH bileşikleridir (Esen vd. 2006).

Kocak vd. (2023)'nin yaptıkları çalışmada Türkiye üzerinde sular, tortular ve suda yaşayan organizmalardaki konsantrasyonlarının dağılımı Şekil 2.5'te gösterildi. Toplam PAH miktarlarının ortalama derişimleri yüzey sularında 61 - 249 900 ng/L, tortularda 1 - 209 400 ng/g ve 4 - 55 000 ng/g aralığında değişkenlik göstermektedir. Ülkemizde Marmara, Ege ve Karadeniz'e ilişkin PAH kirliliğinin fazla olduğu tespit edildi.



Şekil 2.5 Toplam PAH'ların Türkiye üzerinde sular, tortular ve suda yaşayan organizmalardaki konsantrasyonlarının dağılımı.

2.1.1 PAH'ların Genel Özellikleri

PAH'ların fiziko-kimyasal özellikleri, varlıklarının her yerde olması hava, toprak ve su kütlelerine dağılmalarına izin vererek onları çevrede oldukça hareketli kılar (Kim vd. 2013). PAH bileşikleri açık sarı, beyaz veya renksizdirler ve genellikle su, hava toprak karışımlarda yer alırlar (Mallah vd. 2022). Saf PAH bileşikleri ise genellikle ortam sıcaklığında kristal katılardır (Masih vd. 2010).

PAH'lar sınıflandırılırken genellikle yüksek molekül ağırlıklı (YMA) ve düşük molekül ağırlıklı (DMA) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Su içerisinde kolay çözünen 2-3 benzen halka yapılı DMA PAH'lar, yüksek uçuculuğa sahip, kararlı ve toksik bileşiklerdir. Örneğin; naftalin (NaP), asenaftilen (Acy), asenaften (Ace), floren (Flr), fenantren (Phe) gösterilebilir. Su içerisinde çok az çözünen 4 ve 4'ten fazla benzen halkası içeren YMA PAH'lar ise, düşük uçuculuğa sahip olmakla birlikte parçacık formunda bulunurlar. Örneğin; floranten (Flu), piren(Pyr), benzo[a]antrasen (BaA), krizen (Chr), benzo[b]floranten (BbF), benzo[k]floranten (BkF), indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), benzo[g,h,i]perilen (BgHiP), dibenz[a,h]antrasen (DahA) gösterilebilir (Lopes ve Proença 2020).

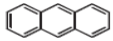
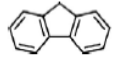
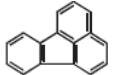
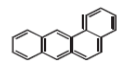
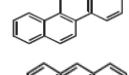
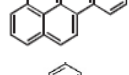
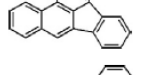
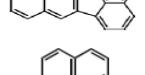
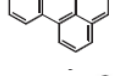
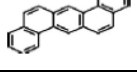
PAH'lar oluşum şekillerine göre hareketli ve sabit olacak şekilde iki sınıfa ayrılır. Sabit sınıfında; kok üretimi, alüminyum üretimi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, evsel ısınma, çöplerin yakılması, g ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılması gösterilebilir. Hareketli sınıfını ise motorlu araçların egzoz gazları oluşturur. Her iki sınıfta da bulunan kirletici kaynakların, atmosfere verdikleri PAH bileşiklerinin eşitleri ve konsantrasyonları değişkenlik göstermektedir (Esen vd. 2006).

PAH'lar termodinamik niteliklerine göre üç sınıfa ayrılmaktadır. İlk sınıf; biyokütle, fosil yakıtlar, p, tütün ve ızgara et gibi organik maddelerin tam yanmamasından/pirolizinden ötürü olanlara pirojenik denilmektedir. İkinci sınıftakiler, ham petrol ve alakalı ürünlerin kullanılmasından ve petrol sızıntılarından kaynaklı olanlar ise petrojenik olarak isimlendirilmektedir. nc sınıftakileri ise tortularda yer alan organik maddelerin ağır dönüşümleriyle elde edilenlerine biyojenik/diyajenikler denilmektedir (Shafy ve Mansour 2016).

PAH bileşikleri hidrofobik (suyu sevmeyen) karakterlerinden ötürü adsorbe olma yönelimleri yüksek olduğu için partiküller üzerinde tutunma eğilimindedir (Qian vd. 2020). PAH bileşiklerinin lipofilik (yağı seven ve yağda çözünen) zelliklerinden dolayı ise katı ve yemeklik sıvı yağların gıda maddeleri içerisinde güvensiz düzeylerde olması halinde, insanların tehlikeli PAH bileşiklerine maruz kalmaları söz konusudur. Bu sebeple gıdalarda olabilecek PAH bileşiklerinin doğru bir şekilde tespit edilmesi önemli ve gereklidir (Peng vd. 2022).

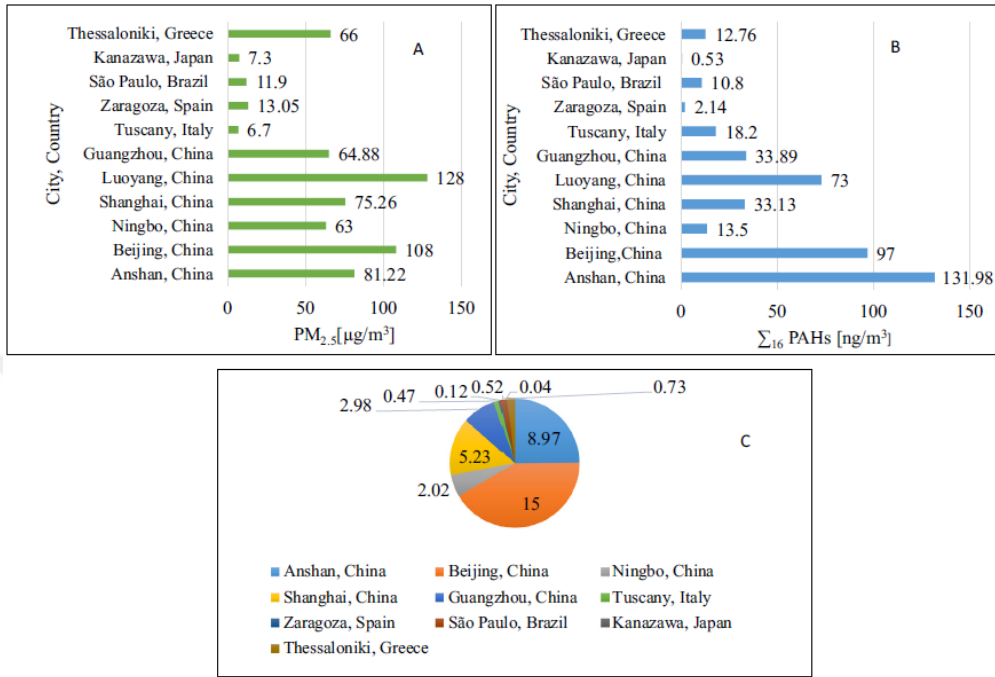
PAH bileşikler ısı direnci, ışığa duyarlılık, iletkenlik, yayılabilirlik, korozyon direnci ve fizyolojik etki gibi başka özellikleri de göstermektedir. PAH bileşikleri çok karakteristik UV soğurma spektrumlarına sahiptirler. Bu zellikleri sayesinde PAH bileşiklerinin tanımlanması mümkün olmaktadır (Masih vd. 2010). Seçilen birkaç PAH bileşiğine ait fiziko-kimyasal özellikler izelge 2.1'de verildi (Kim vd. 2013).

Çizelge 2.1 Seçilen birkaç PAH bileşiğinin fiziko-kimyasal özellikleri.

Bileşik Adı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	CAS numarası	25°C'de Buhar basıncı(Pa)	Kaynama Noktası	Yapısı Formülü
Naftalin	C ₁₀ H ₈	128	91-20-3	11.9	218	
Asenafetilen	C ₁₂ H ₈	152	208-96-8	3.86	280	
Asenaften	C ₁₂ H ₁₀	154	83-32-9	0.50	279	
Antrasen	C ₁₄ H ₁₀	178	120-12-7	3.4×10^{-3}	340	
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178	85-01-8	9.07×10^{-2}	339-340	
Floren	C ₁₃ H ₁₀	166	86-73-7	0.432	295	
Floranten	C ₁₆ H ₁₀	202	206-44-0	1.08×10^{-3}	375-393	
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202	129-00-0	5.67×10^{-4}	360-404	
Benzo[a]antrasen	C ₁₈ H ₁₂	228	56-55-3	6.52×10^{-7}	435	
Krizen	C ₁₈ H ₁₂	228	218-01-9	1.04×10^{-6}	441-448	
Benzo[a]piren	C ₁₈ H ₁₂	252	50-32-8	6.52×10^{-7}	493-496	
Benzo[b]floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	205-99-2	1.07×10^{-5}	168	
Benzo[k]floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	207-08-9	1.28×10^{-8}	217	
Benzo[ghi]perilen	C ₂₂ H ₁₂	276	191-24-2	1.33×10^{-8}	525	
Dibenzo[a,h]antrasen	C ₂₂ H ₁₄	278	3-70-3	2.80×10^{-9}	262	

PAH derişimleri, iç ve dış ortamlardaki mevsim değışikliklerine göre farklılık gösterir. Yapılan birçok çalışma, yaz aylarında (sıcak havalarda) daha düşük derişimlerde ve kış aylarında (soğuk havalarda) daha yüksek derişimlerde olduğu belirtildi (Byambaa vd. 2019). Toplam PAH derişimleri mevsimlere bağılı olarak şu sırayla azalış gösterir: kış>ilkbahar>sonbahar>yaz (Wang vd. 2020).

Famiyeh vd. (2021)'nin yaptıkları çalışmalarında örnek olarak farklı şehirlerde ve ülkelerde ölçülen PM_{2.5} (partikül madde), toplam (16) PAH ve BaP konsantrasyonlarına ilişkin veriler Şekil 2.6'da verildi.



Şekil 2.6 Farklı şehirlerde ve ülkelerde A) PM_{2.5} (µg/m³), B) Toplam (16) PAH (ng/m³) ve C) BaP (ng/m³) konsantrasyonları.

2.1.2 PAH'ların Kaynakları

PAH bileşiklerinin, asıl kaynakları yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında pirojenik yanma süreçleriyle oluşmaktadır. PAH'lar kömürün/odunun, fosil yakıtların, petrol sızıntıları, katı atıkların ve tütünün vb. organik maddelerin tam yanmaması durumundan kaynaklandığı için ortaya çıkmaktadır. PAH emisyonlarının yaklaşık %56,7'si yumuşak ağaçların (kestane, sarıkavak, selvi, sedir vb.) yakımı sonucu açığa çıkar. Yumuşak ağaçların yüksek emisyonlarla biyokütle yakma işlemlerinde açığa çıkan PAH'lar, sert ağaçların (meşe, akçaağaç, kayın, balsa vb.) yakımında oluşan PAH kaynaklarından daha fazla olmaktadır (Abbas vd. 2018). Fakat devamlı harcanılan fosil yakıtlar sebebiyle biyokütle yakma, son senelerdeki en büyük PAH kaynağını oluşturmayabilir (Li vd. 2021). Çin'de Hindistan'da, Amerika Birleşik Devletleri dahil diğer ülkelerde kokun ve kömürün endüstriyel ve evsel faaliyetlerin içinde önemli derecede fazla tercih edilmesi bu durumu desteklemektedir (Rengarajan vd. 2015).

Kırsal alanlarda ve soğuk hava şartlarına sahip kentlerdeki konutların ısıtılmasında farklı PAH bileşiklerinin oluşumuna sebep olabilecek kömür, kerosen, odun ve gübre gibi katı yakıtlar kullanılarak iç mekan PAH bileşiklerinin oluşumuna katkı sağlamaktadır (Hoh vd. 2012). PAH ve BaP derişimlerine bağılı olarak, katı yakıtlardaki genelde LPG<kerosen<kömür<odun<gübre küspesi sırasına göre artış gösterir (Famiyeh vd. 2021).

Büyük Şehirlerde aşırı artan araç kullanımları sebebiyle, dizel ve benzin motorların PAH emisyonları kırsal alanlara kıyasla daha fazladır ve toplam PAH miktarının yaklaşık %46 ile %90'nına katkısı bulunmaktadır (Keyte vd. 2016). Modern araçlarda PAH oluşumunu azaltmak için üç yollu katalitik konvertörler takılarak PAH miktarlarında %80-90 aralığında ve BaP oluşum miktarında %94'lük bir azalma mümkündür. Ayrıca, katalitik konvertörün verimini artırmak için kullanılan yakıtlardaki kükürt oranı azaltılarak, PAH emisyonu azaltılabilir (Ravindra vd. 2008). Düşük PAH içeriğı bulunan biyodizel ve doğalgaz, pek çok ülkede (Kanada, Avustralya, Çin, Brezilya, Almanya vb.) PAH emisyonunu düşürmek amacıyla bir dizel motora alternatif yakıt olarak gösterilmektedir (Borillo vd. 2018).

Otomobil lastiklerindeki aşınmalar benzo[g,h,i]perilen, koronen, indeno[1,2,3- cd]piren ve benzo[a]piren gibi PAH bileşiklerinin oluşumuna sebep olarak çevresel kirliliğine ve tehlikelere neden olmaktadır (Sadiktsis vd. 2012).

Ülkemizdeki su ortamlarında pirojenik PAH kaynakları, ev ısıtma sistemleri, endüstriyel yanma, araç emisyonları ve biyokütle yakma vb. çeşitliliğe sahiptir. Özellikle Ege denizi ve Marmara için deniz trafiğınden ve endüstriyel yanmadan kaynaklanan araç emisyonları tespit edilen en yaygın pirojenik kaynak türüdür (Okay vd. 2014) Türkiye'deki su ortamlarında pirojenik PAH'ların baskın olduğı, ayrıca petrojenik PAH'lardan kaynaklanan ekolojik riskin daha yüksek olduğı bulundu (Kocak vd. 2023). İzmit Körfezi, Edremit Körfezi, Ambarlı Limanı, Ölüdeniz Lagünü, İznik Gölü, İstanbul, İkizce tepeler Baraj Gölü ve Batman Nehri'nde ev ısınması için kömür yakılmasından kaynaklanan PAH'lar da rapor edildi (Tuncel ve Topal 2015).

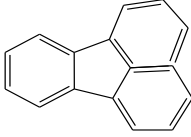
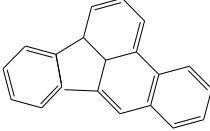
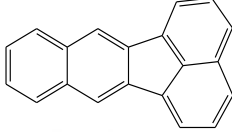
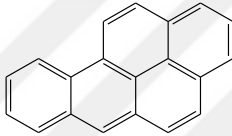
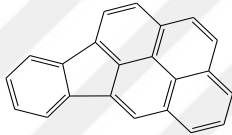
Ülkemizde bulunan İzmit Körfezi ile Tuzla ve İstanbul Boğazı'ndaki PAH yoğunluğu oldukça yüksektir. Marmara Denizi'ndeki kirlilik, deniz çevresindeki kentlerdeki nüfusun yoğun olmasına ve Karadeniz ile Ege arasında geçişin mümkün olması sebebiyle ağır sanayileşmeye ve yoğun gemi trafiğine bağlandı (Yılmaz vd. 2019). Kıta genelinde ve ülke bazında tespit edilecek potansiyel risk seviyeleri ve ilerleyen dönemlerdeki olası risklerin tespiti ile PAH kirliliğinin küresel açıdan bir değerlendirmesinin yapılmasına olanak sağlamaktadır (Ofori vd. 2020).

2.1.3 PAH'ların İnsan Sağlığına Etkileri

Tarihte ilk defa PAH bileşikler 1775'te Percival Pott tarafından baca temizlikçilerinde tespit edildi. Bu işi yapan insanlar çok ufak yaşlarda bu alanda çalışmaya başladıklarından dolayı bir zehirli PAH bileşiği olan benzo[a]piren maddesinin sebep olduğu deri kanseri gözlemlendi. 1875 tarihinde ise Almanya'da katran endüstrisinde çalışan kişilerde deri kanseri tespit edildi. Sonrasında 1872 ve 1947 yıllarında gaz endüstrisi ve katran sektörlerindeki işçilerde kanser araştırması gerçekleştirildi. 1976 senesinde 30'dan fazla PAH bileşiği ve türevlerinin kanserojenik etkilerinin olduğu bildirildi (Köseler 2008).

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), PAH bileşiklerini insanlar üzerindeki tehlikesine göre dört kanserojen grubun ayrıldı. Grup 1: kanserojen olan PAH bileşikler, Grup 2A: büyük ihtimal kanserojen PAH bileşikler, Grup 2B: muhtemelen kanserojen PAH bileşikler, Grup 3: sınıflandırılmaz PAH bileşikler. IARC'e göre tez kapsamında incelenen altı PAH bileşiğinin kanserojen etkilerine göre dağılımı Çizelge 2.2'de verilmiştir (Mallah vd. 2022). Öncelikli PAH bileşikler arasında BaP, yüksek kanserojenliği etkisiyle diğer PAH bileşiklerine kıyasla küresel alanda daha çok ilgi görmüştür. Genel olarak YMA PAH bileşikler, DMA PAH bileşiklerinden daha yüksek kanserojenlik etkisi gösterir. Bununla birlikte iki aromatik halkalı naftalin, insanlar için altı aromatik halkalı BghiP dahil olmak üzere bazı YMA PAH bileşiklerinden daha kanserojendir (Famiyeh vd. 2021)

Çizelge 2.2 Uluslararası Kansere Araştırma Ajansı'na (IARC) göre PAH'ların kanserojen etkilerine göre dağılımı.

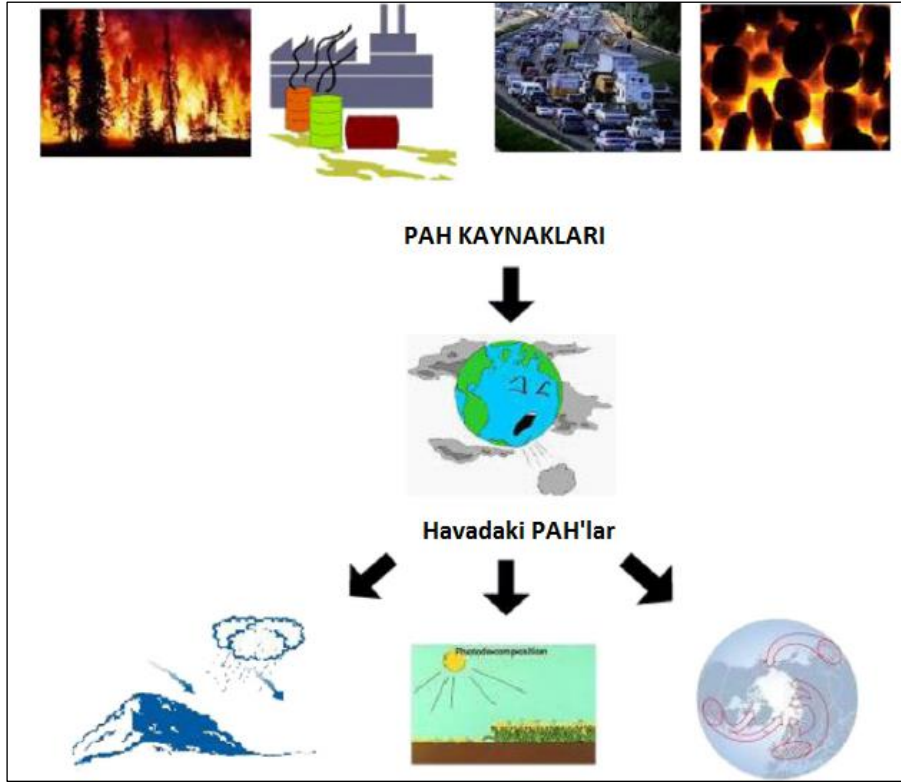
PAH	Yapı	Sınıflandırma
Floranten		3
Benzo[b]floranten		2B
Benzo[k]floranten		2B
Benzo[a]piren		2A
İndeno[1,2,3-cd]piren		2B
Benzo[ghi]perilen		3

2A: Büyük bir ihtimalle kansere sebep olur

2B: Kansere sebep olabilir

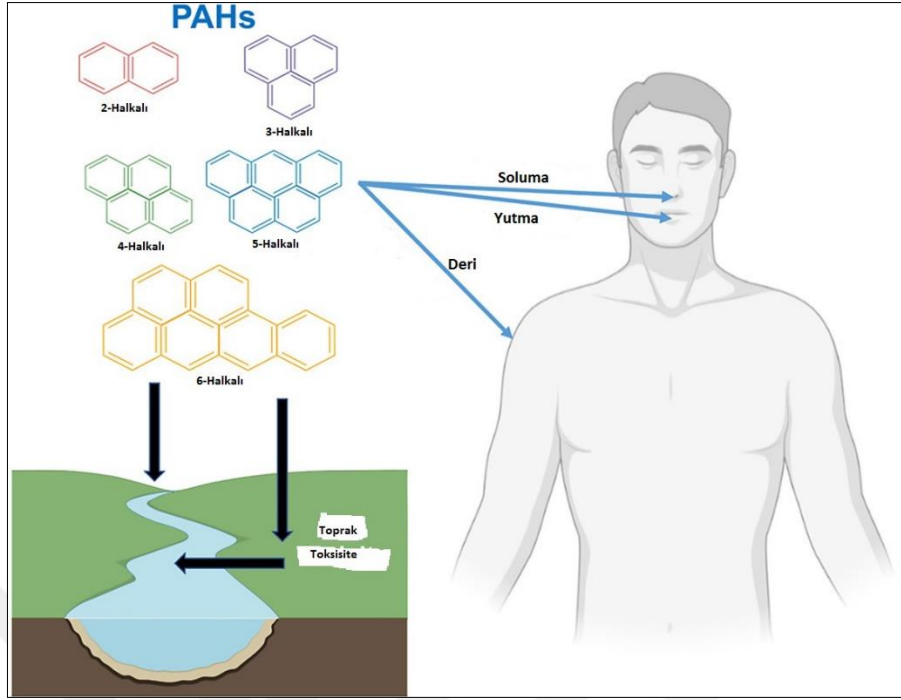
3: Sınıflandırılmamış

Atmosfere giriş yapan PAH'ların taşınımı Şekil 2.7'de gösterildi (Kim vd. 2013). Yağış yoluyla topraklara, bitki örtüsüne ve sulara birikmeden önce uzun mesafelerde taşınabilme özelliğine sahiptirler (Ravindra vd. 2008). Molekül ağırlıklar arttıkça, suda çözünürlükleri azalmakta, ancak toksik ve kanserojenik etkiler artmaktadır. En güçlü kanserojen olan PAH bileşikler; benzo[a]piren, dibenzo[ah]antraseni ve benzo[a]antrasen içerdiği tespit edildi (Armstrong vd. 2004).



Şekil 2.7 Atmosfere giriş yapan PAH’ların taşınım şekilleri.

PAH bileşikler i insan vücuduna diyet, solunum ve cilt temas yollarıyla emilme özelliğine sahiptirler ve Şekil 2.8’de gösterildi (Shukla vd. 2022). PAH bileşiklerine maruz kalma genellikle PAH içeren gıda tüketimi, sigara içme ve soluma vb. yollar ile meydana gelmektedir. PAH’ların teratojenik (doğuştan gelen bozukluk), toksik, kanserojen etkileri olduğu belirlendi (Sun vd. 2021). Bu sebeplerden dolayı doğumdan önce sonra meydana gelebilecek PAH bileşiklerine maruz kalma durumlarında üreme ve gelişimsel toksisite için bir risk oluşturabilmektedir (Saleh vd. 2013). Gerçekleştirilen preklini k çalışmaları, PAH bileşiklerine maruziyet sonucu olarak akciğ er kanser riskinin, deri, yemek borusu, mesane, kadın meme, kolonda tümör oluşumuna ve kardiyovasküler hastalıklara sebep olabilecek olumsuzluklar meydana getirebileceğini gösterdi (Rajpara vd. 2017).



Şekil 2.8 PAH bileşiklerinin insan vücuduna girme yolları.

PAH bileşiklerinin insan vücuduna girmesi çevresel ortam kirliliklerinin haricinde tüketilen gıda maddelerinin pişirilmesi, ısıtılması, kavrulması, tütsülenmesi, ızgaralanması vb. işlemler sonucunda da mümkün olabilmektedir. Oluşan PAH bileşiklerinin çok az konsantrasyonlarda bulunması bile insan sağlığına tehlike oluşturmaktadır (Giri vd. 2015).

Pişirme işlemlerinde ortaya çıkan PAH bileşiklerinin düzeyleri, ısı kaynağına ve pişirme metotlarına, pişirilen gıdanın miktarı, yağ içeriği ve sıklığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bazı yeme, kullanma alışkanlıkları insan sağlığını etkileyebilmektedir. Örneğin; tütsülenmiş balık ve et gıdası tüketmek ayrıca sigara kullanma alışkanlıkları gibi (Jinadasa vd. 2020).

Zhang vd. (2019)'nin yaptıkları çalışmalarında yüksek katranlı, orta katranlı ve düşük katranlı sigara içenlerden ve sigara içmeyenlerden alınan idrar numunelerindeki OHPAH konsantrasyonlarını bildirdi. İdrardaki OHPAH konsantrasyonları, yüksek katranlı sigara içenlerden alınan numunelerde en yüksekti, bu da onların PAH'lara en yüksek düzeyde maruz kaldıklarını gösterdi. Düşük sıcaklık değerlerinde bir yanma olayı gerçekleşen

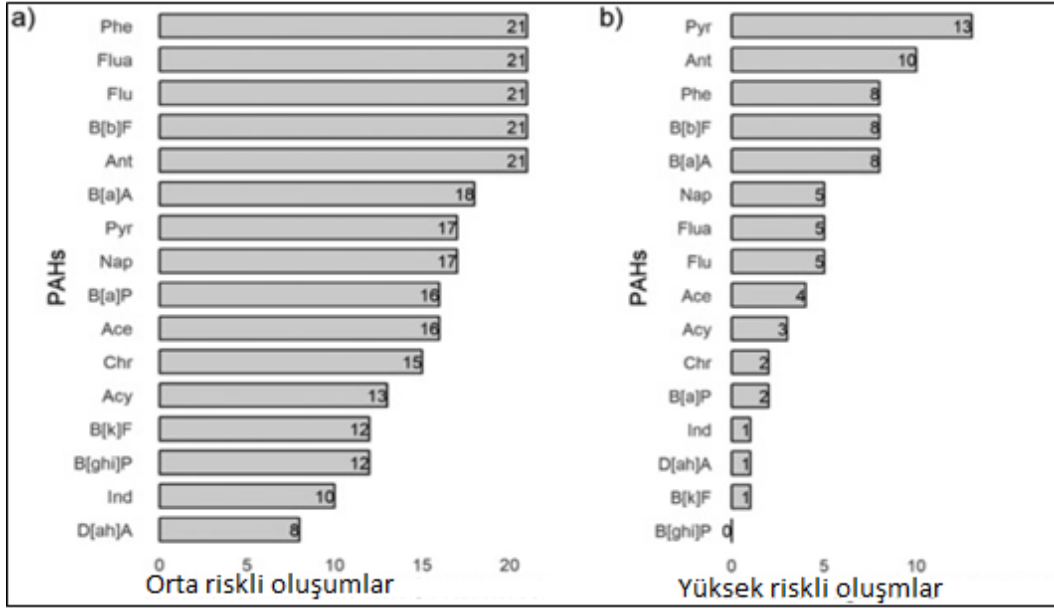
sigara içme olayında, önemli derecede alkilenmiş PAH bileşikleri ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) yayar ve akciğer kanserini artırmaktadır (Hoh vd. 2012).

PAH'lara mesleki maruziyet, egzoz dumanlarını soluyan işçilerden (makinistler, sokak satıcıları veya motorlu taşıt sürücüleri vb.) ve madencilik, metal işleme veya petrol rafinerisi ile uğraşanlardan kaynaklanabilir. Maruz kalma yolları hem mesleki hem de mesleki olmayan ortamlarda yutma, soluma ve cilt temasını içerir. Bazı maruz kalmalar, toplam absorpsiyon dozunu etkileyen, kirli havadan cilt ve soluma yoluyla maruz kalma gibi birden fazla yolu aynı anda içerebilir (Ravindra vd. 2008).

Bazı ana PAH bileşikleri atmosferik oksidanlarla (ozon, hidroksil radikali, nitratlı radikal, nitrojen pentoksit ve nitrojen dioksit vb.) reaksiyonlarla polar PAH bileşiklerine dönüştürülür. Polar PAH bileşikleri, polar olmayan PAH bileşiklerinden daha ciddi sağlık risklerine sebep olan doğrudan kanserojen ve mutajenlerdir (Drotikova vd. 2020).

Yapısında oksijen bulunduran PAH bileşiklerinin halka sayılarında meydana gelecek artış ile suda çözünme oranları düşmekle birlikte kanserojenik ve toksik etkileri artmaktadır (Çorman vd. 2017). PAH'ların çevresel oluşumu, halk sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerle ilişkilendirildi.

Kocak vd. (2023)'nin yaptıkları çalışmalarında Türkiye'deki su ortamlarındaki kanser ve ekolojik riskleri bulunan PAH bileşiklerine ilişkin bir çalışma gerçekleştirildi. On altı öncelikli PAH bileşiği için her birinden kaynaklanan ekolojik riskler belirtmişlerdir. Su ortamındaki PAH bileşikleri için her bir parametre orta riskli ve yüksek riskli oluşumları Şekil 2.9'da gösterildi. Benzo[a]antrasen, antrasen, piren, benzo[b]floranten ve fenantren, ekolojik risk oluşum sayısı en yüksek beş PAH bileşiği olarak belirlendi. Orta risk seviyesinde ise benzo[b]floranten, antrasen, floren, floranten ve fenantren oluşum sayısı en yüksek olan PAH bileşikleri olarak bulundu.



Şekil 2.9 Yüzey sularında ve çökeltilerde 16 öncelikli PAH bileşiği için orta ve yüksek riskli oluşumlarının sayısı.

2.2 PAH'ların Teşhis Yöntemleri

EPA ve AB tarafından belirlenmiş olan sularda düşük düzeylerdeki PAH bileşiklerinin rutinde ölçülmesi için mantıklı ve verimli analitik metotların geliştirilmesi gerekir. Sulardaki PAH bileşiklerinin analizi genellikle gaz kromatografisi, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, üç boyutlu floresan spektroskopisi, raman spektroskopisi vb. cihazlar ile tespit edilmektedir (Khan vd. 2022). Kromatografik olan GC, GC-MS ve HPLC gibi cihazlar, yüksek doğruluğu ve duyarlılığından dolayı sulardaki PAH bileşiklerinin tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır. PAH'lar, üç boyutlu floresan spektroskopisi ile hızlı bir şekilde tespit edilmesine karşılık, PAH'ların türlerini doğrudan belirlemek noktasında yeterli değildir. Sulardaki PAH bileşiklerinin analizinden önce alınan su numunelerinin uzun mesafelerde taşınırken bozulabileceği veya numune kabına adsorbe olabileceği gerçeği söz konusudur. Bu da analitik sonuçları etkiler. Bu nedenle, sudaki iz PAH'ların tespiti için hızlı yerinde analiz araçlarının geliştirilmesi büyük bir gerekliliktir (Guo vd. 2023).

PAH bileşikleri çevresel ortamlarda eser seviyelerde bulunduğu için, enstrümental cihazlar ile analizinden önce PAH'ların zenginleştirilmesinde, numune ön işlem teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Her bir teknik kuvvetli ve zayıf yanlarıyla birlikte

çeşitli bakış açılarından (doğruluk, hassasiyet, tekrarlanabilirlik, basitlik, maliyet vb.) değerlendirilmelidir. Son yıllarda, Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) (Oleszczuk vd. 2004), Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE) (Wu ve Yu 2012) ve soxhlet ekstraksiyonu (Lau vd. 2010) gibi bazı yaygın numune hazırlama yöntemleri, numune matrisinden PAH'ların ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için yaygın kullanılmaktadır. Bunların arasında SPE, basitliği, hızlı faz ayrımı, yüksek geri kazanımı ve geniş sorbent mevcudiyeti nedeniyle büyük ilgi gördü (Sun vd. 2021). Bu yöntemde, uygun sorbent seçimi, analitin hassas ve seçici ekstraksiyonu için kilit bir konudur (Wang vd. 2022) SPE tekniğinde genelde otomasyon ve numune ön işleminde taşımayla alakalı eksiklikler bulunmaktadır. SPE tekniğinde katı maddeler ile partiküllerin filtrelenmesi nedeniyle, özellikle hidrofobik olanların kaybına neden olabileceği ve bu durum tekniğin doğruluğunu etkilemektedir (Moghadam vd. 2016).

Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon (LLE), ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından onaylanan, su numunelerinde yaygın olarak kullanılan basit bir tekniktir. Fakat bu tekniğin birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. LLE tekniği, çevre kirliliğine doğrudan sebep olan büyük hacimlerde organik çözücülere ihtiyaç duymakla birlikte pahalı ve tehlikeli yanları da bulunmaktadır. LLE yöntemi herhangi bir özel aparata lüzum duymamakla birlikte uğraştırıcı ve zaman alıcıdır. SPE tekniği organik solventlere daha az ihtiyaç duyması sebebiyle, LLE'nin yerine daha çok tercih edilen bir tekniktir (Erger ve Schmidt 2014).

Ön işlem zenginleştirme aşamalarında yüksek miktarlarda organik solvent kullanımından sıyrılmak için, Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) (Li vd. 2015), Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon (LPME) (Nurerk vd. 2019), Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE) ve Karıştırma Çubuğu Sorptif Ekstraksiyonu (SBSE) (Hu vd. 2014) gibi. PAH bileşiklerinin tayini için numune hazırlama teknikleri de kullanılmaktadır. Bunlar arasında, SBSE'nin basit çalışma, yüksek zenginleştirme faktörleri ve düşük organik solvent tüketimi gibi üstünlükleri vardır. Gıda ve çevre numunelerinde iz PAH'ların tayininde başarılı uygulama potansiyeline sahip olduğu gösterildi (Parodi vd. 2019). Görüldüğü gibi, on altı PAH için yüksek ekstraksiyon verimliliğine ve hızlı dinamiklere sahip yeni kaplamaların geliştirilmesi merakla beklenmektedir. Şu anda, ticari polidimetilsiloksan (PDMS) kaplı

kariştırma çubuğu, PAH'ların SBSE'sinde en yaygın kullanılanıdır, ancak özellikle büyük moleküler ağırlığa sahip PAH'lar için yavaş ekstraksiyon kinetiği (5 saat) ve düşük ekstraksiyon geri kazanımı (<%30) sergiledi. Ayrıca, 16 PAH'ın polaritesindeki büyük farktan dolayı, bunların eş zamanlı adsorpsiyonunu gerçekteştirmenin zor olduğu da belirtilmelidir (Doong vd. 2000).

Literatür taramasındaki çalışmalarda, Dispertif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon (DLLME) olarak isimlendirilen basit ve hızlı bir zenginleştirme ve mikro ekstraksiyon metodu geliştirildi. DLLE yöntemi ve literatürdeki diğer yöntemlerin yer aldığı karşılaştırmalı veriler Çizelge 2.3'te verildi. DLLME yönteminde yüksek yoğunluklu bir çözücü (klorobenzen, karbon tetraklorür, tetrakloretilen vb.), su ile karışabilme yeteneği olan polar bir çözücü (aseton, metanol, asetonitril vb.) karışım kullanılır. DLLME yöntemi birkaç yönden önemli avantajlar sunar. Bunlar; hızlı çalışabilme, düşük organik solvent kullanımı, kısa zaman, düşük maliyet ve diğer analitik yöntemlerle bağlantısının kolay olması söylenebilir. Bu teknik ile sulardaki PAH bileşikleri, organofosfat esterler, aromatik amin, gibi sulardaki organik kirleticilerin tespitinde kullanılmaktadır (Pena vd. 2009).

Çizelge 2.3 Su numunelerinde PAH'ların belirlenmesi için kullanılan ekstraksiyon yöntemlerine ait karşılaştırmalı verileri.

Parametre	LLE	LLE	SPE	SPE	SBSE	LPME	LPME	DLLME
Numune Miktarı (mL)	300	250	50	18	100	3	15	5
Ekstraksiyon solventi	Hex	DCM	Hex-DCM	-	-	Tol	(C ₈ MiM)(PF ₆)	C ₂ Cl ₄
Solvent Tüketimi (mL)	77	90	5	-	-	0,003	0,003	0,008
Ekstraksiyon süresi (dk)	72	6	50	70	720	20	30	
Belirleme Tekniği	HPLC-Flu	HPLC-Flu	HPLC-Flu	GC-MS/MS	GC-MS	HPLC-UV	HPLC-Flu	GC-FID
Ekstraksiyon yeterliliği (%)	81-106	51-104	67-99	60-102	90-104	89-102	-	60-111
Kesinlik (RSD%)	<14	<11	<5	<14	<15	<9	<12	<11
LOQ (ng/L)	0,1-0,4	0,1-4,4	0,7-56,2	0,1-1,0	0,3-9,5	3333,3-11666,7	-	23,3-100,0
PAH Sayısı	15	15	17	27	8	6	12	16

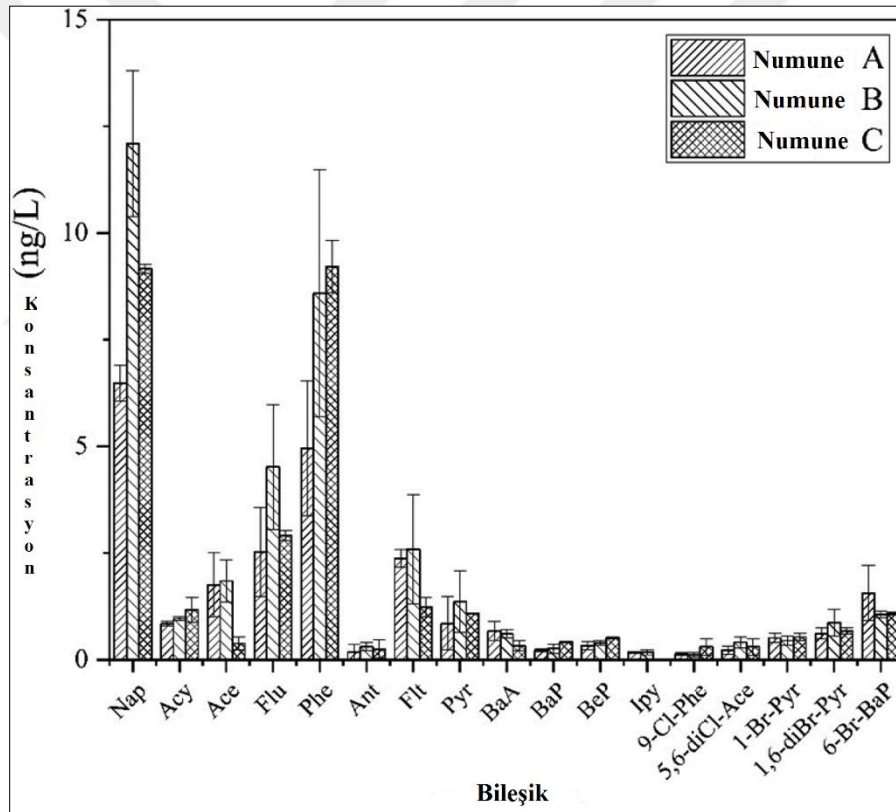
2.2.1 GC-MS ile PAH'ların Tespit Edilmesi

Çoğu çalışmada PAH türevleri, Kütle Spektrometresi (MS) yöntemleriyle birlikte gaz kromatografisi veya sıvı kromatografisi cihazları kullanılarak analizi gerçekleştirildi. Gaz kromatografisi, uçucu organik bileşiklerin ayrılması ve tespit edilmesinde genelde tercih edilmektedir. Saflaştırılmış olan ekstraktlarda bulunan NPAH'lar, OPAH'lar ve XPAH'lar gibi PAH türevleri direkt olarak GC-MS/GC-MSMS cihazlarında enjeksiyonu gerçekleştirilebilir. OHPAH grupları gibi polar PAH türevlerinin analiz aşamasından önce türetilmesi gerekmektedir. Çünkü türevlendirme aşamaları OHPAH'ları daha uçucu bileşiklere dönüştürmektedir. Bu sayede GC-MS cihazında seçiciliği ve hassasiyeti yüksek analizlerin gerçekleşmesini sağlamaktadır (Jin vd. 2023). GC-MS/MS cihazı ise, yüksek hassasiyeti, mükemmel çözünürlüğü ve karışıklıkları güçlü bir şekilde giderme yeteneği nedeniyle en önemli ve etkili analiz yöntemi haline geldi (Tang vd. 2020).

Liu vd. (2019)'nin yaptıkları çalışmalarında Çin'in Pekin kentinde rastgele seçilen üç musluk suyu 3 dakika akıtılarak her birinden içme suyu numunesi alınıp, 4°C saklama koşullarında amber cam şişelerde muhafaza edildi. Üç musluk suyunda 16 tane ana PAH'ın ve 26 tane halojenli PAH'ın (16 klorlu PAH ve 10 bromlu PAH) olmak üzere toplam 42 tane hedef PAH bileşiğinin tespit edilmesinde GC-MS cihazı ile birleştirilmiş katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Ana PAH'lar ve XPAH'ların analizi Agilent marka 6890 GC - 5975B MS model cihaz ile gerçekleştirilmiştir ve çalışma koşulları Çizelge 2.4'te verildi. Kullanılan SPME tekniğinde, LC18 kartuş ile zenginleştirme ve elüsyon solventi olarak diklorometan kullanıldı. Gerçekleştirilen çalışmalarda %74,88-%119,4'lük doğruluğu yüksek geri kazanım sonuçları elde edildi. Musluk suyu örneklerinde 12 ana PAH, 2 klorlu PAH ve 3 bromlu PAH bileşikleri tespit ederek ana PAH'ların ve halojenli PAH'ların eş zamanlı bir arada bulunduğu gösterdi. Üç musluk suyu örneklerinde elde edilen ana PAH ve XPAH bileşiklerine ait konsantrasyonlar Şekil 2.10'da verildi.

Çizelge 2.4 GC-MS cihazının çalışma koşulları.

Cihaz	GC-MS (Agilent 6890 (GC) 5975B (MS))	
Kolon	DB-5MS (30 m X 0,25 mm x 0,25 µm)	
Enjeksiyon Miktarı	1 µL	
İnlet modu	Splitless	
Akış kontrol modu	Sabit Akış	
Kolon akışı	1,6 mL/dk	
Taşıyıcı gaz	Helyum	
Kolon sıcaklık programı		
Hız (°C dk⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)
-	60	2
10	300	10



Şekil 2.10 3 musluk suyu örneğindeki ana PAH'ların ve XPAH'ların konsantrasyonu.

Zhang vd. (2022)'nin yaptıkları çalışmalarında PAH analizi için bildirilen analitik yöntemlerle karşılaştırdı ve sonuçlar Çizelge 2.5'te verildi. Bildirilen metodolojiler, PAH'ların ayrılması ve tespiti için temel olarak GC veya HPLC'ye dayanmaktadır.

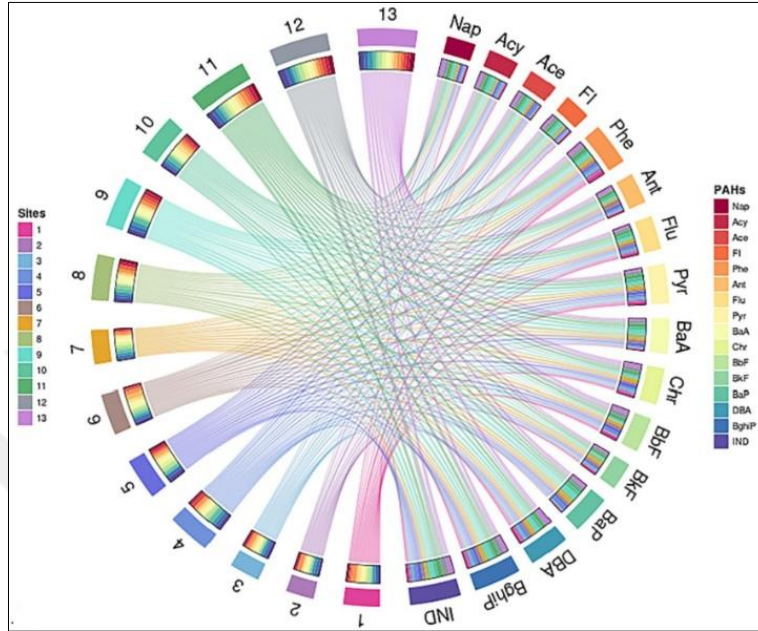
Çizelge 2.5 Çeşitli yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırılması.

Analit	Metot	Lineer Aralık	LOD (µg/L)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Numune	Geri Kazanım (%)
10 PAH	MIL-SBDLME-TD-GC-MS	-	0,0005-0,00087	10	Su	84-120
7 PAH	PAF-6-HS-SPME-TD-GC-MS	0,002-4	0,0008-0,0042	30	Su	89,5-103,1
14 PAH	PDMS-SBSE-TD-GC-MS	-	0,0001-0,0075	840	Deniz Suyu	-
15 PAH	PDMS-SBSE-HPLC-FLD	0,001-1,2	0,0001-0,0089	120	Mate çayları	-
15 PAH	AL-MIL-53-NH ₂ /PDMS-SBSE-HPLC-FLD	0,001-5 0,005-5, 0,01-5	0,00005-0,00094	20	Su	70,8-122
16 PAH	TiO ₂ -µSPE-HPLC-UV	0,2-100, 1-100	0,026-0,82	60	Su	75,0-114
16 PAH	PDMS/DVB-MA-HS-SPME-TD-GC-FID	0,1-20, 0,5-100, 1-100, 2-200	0,03-1	30	Su	-
5 PAH	PAN/PDMS-MSBSE-GC-FID	5-1000	0,009-0,5	60	Bira	94-98
5 PAH	PPy/PAN-MSBSE-GC-FID	2-450	0,02-1,1	31	Su	86-100
16 PAH	PAF-120/PDMS-SBSE-GC-FID	0,2-250, 1-250	0,042-0,375	50	Su/PM	80-120

MIL: Manyetik iyonik sıvı
SBDLME: Karıştırma çubuğu dispersif sıvı mikro özütleme
TD: Termal desorpsiyon
HS: Üst boşluk
HPLC: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
FLD: Floresan algılama
µSPE: Mikro-katı faz ekstraksiyonu
UV: Ultraviyole dedektörü
DVB: Divinilbenzen
MA: Mikrodalga destekli
PAN: Polianilin
PPy: Polipirol
MSBSE: Mekanik karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu

Grmasha vd. (2023)'nin yaptıkları çalışmalarında Fırat nehrinde beş ay boyunca su ve tortu numuneleri kullanılarak on altı PAH bileşiğine dair geniş kapsamlı bir çalışma gerçekleştirdi. PAH analizleri, SPE membranından PAH ekstraksiyonu yapılarak, GC-MS (Agilent 6890 N 5975C) kütle seçici dedektör kullanılarak gerçekleştirildi. Gaz kromatografi kolonu olarak HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) ile 1,5 mL/dak akışla Helyum GC-MS cihazında taşıyıcı gaz olarak kullanıldı. Enjektör sıcaklık 300 °C'ye ayarlanarak ve kantitatif ölçümler için seçici iyon tarama (SIM) modu kullanıldı. Fırın bölümüne ait sıcaklık programı şu şekilde organize edildi: başlangıç sıcaklığı 100 °C'de 1 dakika süreyle başlanılmış ve daha sonra 8 °C/dk hızla 300 °C'ye artırıldı ve 300 °C'de 39 dakika sabitlendi. Gerçekleştirilen çalışmada su numunelerindeki PAH

konsantrasyonun zamansal değişimi takip edildi. Tüm PAH bileşikleri arasında su numunelerindeki en düşük ortalama derişim Fl (34.3 ng/L) bileşiği, en yüksek derişimde IND (65.22 ng/L) bileşiği olarak tespit edildi (şekil 2.11).



şekil 2.11 PAH'lara ait tüm numune alma alanlarının su numunelerinde (ng/L) llen konsantrasyonları.

2.2.2 Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) Yöntemi

Geleneksel yöntemlere alternatif katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniği, Pawliszyn tarafından 1990'ların başlarında organik üzücü içermeyen ekonomik, basit ve hızlı bir teknik olarak tanıtıldı (Arthur ve Pawlyszin 1990). SPME tekniğinde, katı bir yapı üzerine konulan ekstraksiyon fazı, bileşiklerin ekstraksiyonu için numuneyle temasa girer. Sonrasında desorpsiyon ve tespiti için gaz kromatografisi dahil uygun bir analitik cihaza bağlanır. Aynı zamanda sıvı kromatografi ve kütle spektrometresi cihazlarında doğrudan bağlanarak tespiti de gerçekleştirilebilir. (Silva vd. 2015).

Geçmişteki kullanımından bu yana, fiber, minyatür SPME tekniği, tp içi (kılcal mikro ekstraksiyon), karıştırma çubuğu, damar duvarları, u içi, nanopartiküller, disk/membran ve İnce Film Mikro Ekstraksiyonu (TFME) dahil olmak üzere farklı SPME geometrileri çeşitli matrislerde (yani su numuneleri, biyosıvılar, doku vb.) tespit edilecek PAH

bileşiklerinin analizinde büyük kabul gördü. SPME tekniği, solvent ihtiyacının hiç olmaması veya minimum olması ile çevreye ve kullanılan diğer tekniklere kıyasla büyük avantaj sağlamaktadır. SPME tekniğinde kullanılan birçok kaplama türleri ve geometriler ile geniş bir uygulama alanına sahip olarak oldukça fazla avantaj sunmaktadır (Silva vd. 2015, Moghadam vd. 2016). Çeşitli uygulamalar için çok sayıda iyi belgelenmiş SPME incelemesi yayınlandı (Bagheri ve Moghadam 2015).

Aynı zamanda SPME tekniği, ekstraksiyonda basitlik, kolay bağlantı gibi avantajları ile de uçucu ve uçucu olmayan bileşikler dahil olmak üzere değişik analitler için farmasötik, klinik, biyolojik, çevresel ve gıda analizleri dahil olmak üzere birçok uygulamada düşük maliyetli ve faydalı olduğu tespit edildi (Moghadam vd. 2016). Fakat çok düşük tespit limitleri (LOD) elde etmek ekstraksiyon sürelerinin uzamasına sebep olmaktadır.

Tseng vd. (2014)'nin yapmış olduğu literatürdeki çalışmalara göre oluşturulan ekstraksiyon tekniklerinin karşılaştırması Çizelge 2.6'da verildi.

Çizelge 2.6 PAH'ların belirlenmesinde ekstraksiyon tekniklerinin karşılaştırması.

Metot	Yöntem	PAH Sayısı	Ekstraksiyon Solventi	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Lineer Aralık (µg/L)	LOD (µg/L)
SPME ^a	GC-MS	16 PAH	-	45	0,01-10	0,001-0,029
HSPME ^b	GC-FID	11 PAH	-	30	0,1-50	0,03-0,3
HF-LPME ^c	GC-MS	13 PAH	Toluen	15	10-2000	0,01-0,95
DLLME ^d	GC-FID	16 PAH	Karbon Tetraklorür	-	0,02-200	0,007-0,03
DLLME-SFO ^e	HPLC-VWD	5 PAH	1-Dodekanol	-	0,1-500	0,045-1,1
USAEME ^f	GC-FID	9 PAH	Toluen	0,5	0,05-100	0,02-0,05
UDSA-DLLME ^g	GC-MS	11 PAH	Heptanol	3	0,08-100	0,022-0,060
WLSEME ^h	GC-MS	11 PAH	Nonanol	-	0,08-100	0,022-0,13

^a: Katı fazlı mikro ekstraksiyon.

^b: Headspace katı fazlı mikro ekstraksiyon.

^c: İçi boş fiber sıvı faz mikro ekstraksiyonu.

^d: Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu.

^e: Yüzen organik damlanın katılaşmasına dayalı dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu.

^f: Ultrason destekli emülsifikasyon mikro ekstraksiyonu.

^g: Yukarı ve aşağı çalkalayıcı destekli dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu.

^h: Dispersiyonlu solvent destekli emülsiyon dispersiyonlu sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonunda düşük yüzey aktif madde konsantrasyonuna sahip su

SPME'nin basitlik, hız gibi çoklu avantajlarının yanı sıra numune alma, ekstraksiyon ve ön konsantrasyon entegrasyonunun tek adımda sağlanması, su numunelerinin analizi için

ilgi odağı olmuştur. LLE tekniğinde su numunelerinin analizinde her grubun pH ayarlaması yapılarak ayrı ekstrakte edilme zorluğu bulunmaktadır (Moghadam vd. 2016).

SPME yönteminin ana mekanizması, analitlerin numune matrisi ile sorbent (genellikle bir lifin yüzeyi üzerinde kaplanır) arasındaki denge dağılımı söz konusu olduğu için, sorbent malzemesinin doğası, sorbentin ekstraksiyon verimliliği üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu bağlamda, ticari olarak temin edilebilen SPME lifleri, lif kırılabilirliği, küçük ekstraksiyon kapasitesi, yüksek maliyet ve geniş bir polarite aralığında bulunamama gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek adına, düşük maliyetli, uzun ömürlü ve yüksek performanslı, yüksek adsorplama kapasitesine ve özgül yüzey alanına sahip liflerin üretilmesine yönelik araştırmalar gerçekleştirildi. SPME tekniğindeki sınırlı ekstraksiyon fazı ve numune taşıma gibi bazı sorunlarından kurtulmak için, SPME fiberinin yüzeyinde ince bir ekstraksiyon solventi kullanıldı (Saraji ve Farajmand 2012). SPME tekniğinde sorbent malzemeler (metaller, NiO/TiO₂, TiO₂, Au, ZrO₂ ve CuO gibi metal oksitler) kullanılarak bilgi sağlayan yeni çalışmalar gerçekleştirildi (Azizi ve Bottaro 2020). PAH'ların belirlenmesinde SPME tabanlı yöntemlerin karşılaştırması Çizelge 2.7'de gösterildi (Saraji ve Nobakht 2022).

Çizelge 2.7 PAH'ların belirlenmesinde SPME tabanlı yöntemlerin karşılaştırılması.

Teknik	Kaplama Materyali	Numune	Ekstraksiyon Süresi (dk)	LOD (ng L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
HS-SPME-GC-FID	Perhidroksi	Su ve Atık su	40	30-150	90-110
HS-SPME-GC-MS	Gözenekli aromatik çerçeve	Su	30	0,8-4,2	90-103
DI-SPME-GC-FID	Çift ligantlı organik çerçeve	Su ve Atık su	30	20-5570	80-113
HS-SPME-GC-FID	Benzil fonksiyonelleştirilmiş çapraz bağlı polimerik iyonik sıvı	Su	60	10-40	67-130
DI-SPME-GC-MS	Metal-organik çerçeve nano tabakaları içeren polimerik kompozit	Su	70	0,11-2,10	82-116
HS-SPME-GC-FID	Kendinden montajlı poli(3,4-etilendioksitiyofen) altın nanopartiküller	Su ve Yağ	40	2,5-25	90-112
DI-SPME-GC-FID	Nano ölçekli grafitik karbon nitrür/bakır oksit hibrit kompozitler	Su ve Yağ	25	25-400	84-108
DI-SPME-GC-MS	Grafitik karbon nitrür türevi nano tabakalar	Su	45	0,01-0,1	83-103

Çizelge 2.7 (Devam) PAH'ların belirlenmesinde SPME tabanlı yöntemlerin karşılaştırılması.

HS-SPME-GC-MS	Zirkonyum metal organik çerçeve/molibden disülfür	Balık	30	0,11-1,40	80-101
DI-SPME-GC-MS	Sarmal çok duvarlı karbon nanotüpler	Buz ve Kar	60	0,1-1,2	94-120
DI-SPME-GC-MS	Süngerimsi gözenekli manganiz (II,III) oksit	Atık su	20	0,7-1,5	77-111

Moghadam vd. (2016)'nin yaptıkları çalışmalarında farklı su numunelerinde çok çeşitli organik kirleticilerin miktar tayini için SPME uygulamalarının bir özeti Çizelge 2.8'de gösterildi.

Çizelge 2.8 Su numunelerinde organik kirleticiler için SPME uygulamasının özeti.

Bileşik	Numune Cinsi	SPME kaplama	Cihaz
Pestisitler*[Organoklor (OCP'ler), Organofosfor (OPP'ler), triazinler, karbamatlar, poliklorlu bifeniller (PCB'ler) ve fenolik bileşik grupları]	Zemin, içme, göl, nehir ve yağmur suyu	PDMS/DVB	GC/MS
Klorlu benzenler	Doğal su	PDMS	GC/MS
Kloroasetanilid herbisitler	Nehir suyu	PDMS	GC/MS
Aldehitler	İçme ve kuyu suyu	PDMS, PDMS/DVB	GC/MS, GC-ECD
Yarı uçucu organik bileşikler (VOC'ler), VOC'ler ve klorlu VOC'ler	İçme ve kuyu suyu	PDMS, CAR/PDMS	GC-ECD
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar)	Tortu gözenek suyu, Nehir, deniz ve yer altı suları, Toprak ve atık su	PDMS, CAR/PDMS, PDMS/DVB	GC/MS
Fenolik bileşikler	Nehir ve atık su	PDMS, PA, CAR/PDMS	LC-Flu, LC-PDA
Fenil Bileşikleri	Kar suyu	PDMS	GC/MS
Aromatik aminler	Doğal su	PDMS	HPLC
Triazinler	Yer altı suyu	PDMS/DVB	GC-MS
PCB'ler	Okyanus, sulak alan ve sızıntı suyu, nehir	PDMS, PDMS/DVB	GC-ECD, GC/MS
OCP'ler	Yer altı suyu, nehir	DVB/CAR/PDMS	GC-ECD, GC/MS

Sakamoto ve Tsutsumi (2004)'nin yaptıkları çalışmalarında su örneklerinde SPME ve SPE tekniklerinin karşılaştırmalarında otuz sekiz pestisit bulunduğu gösterildi. Elde edilen sonuçlar, RSD % $\leq$ 12,5 ile iki teknik arasında uyum ilişkisinin bulunduğu görüldü. SPME için sadece 10 mL numune hacmi kullanılırken, SPE kartuşuna 500 mL numune hacmi yüklenmesi gerekiyordu. SPE için, her numunenin ekstraksiyonunda, SPE kartuşlarının farklı organik çözücüler ile şartlandırılması gerekir ve analiz için kabul edilebilir bir bileşik derişimi oluşması için çoğunlukla organik çözücülerin

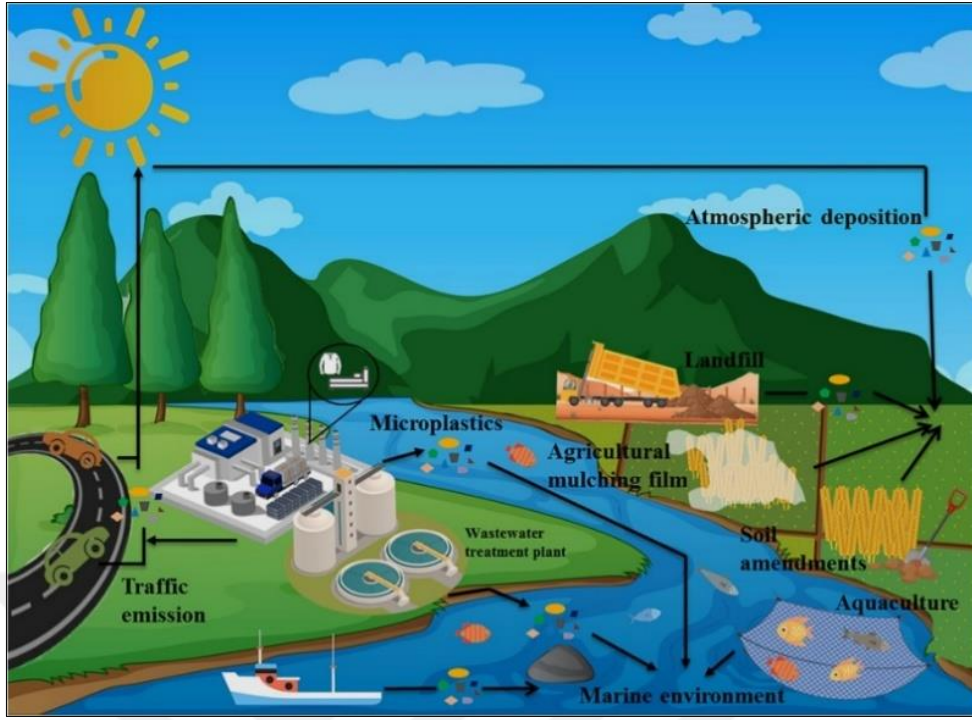
buharlaştırılması gerekir. SPME tekniğinde ise, fiber için şartlandırmaya gerek yoktur/minimumdur ve desorpsiyon genellikle doğrudan gaz kromatografi enjektörlerinde gerçekleştirilebilir.

2.3 PAH'lar ile İlgili Yasal Mevzuat

İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik, 17.02.2005 tarihinde 25730 sayılı Resmi gazetede T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından belirlendi. Bu yönetmelikte yer alan bilgilere göre, tez kapsamında incelenen PAH bileşiklerinin mevzuat değerleri; benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[g,h,i]perilen, indeno[1,2,3-c,d]piren'in toplamı için 0,10 µg/L belirlenmişken, benzo[a]piren için 0,010 µg/L olarak belirlendi.

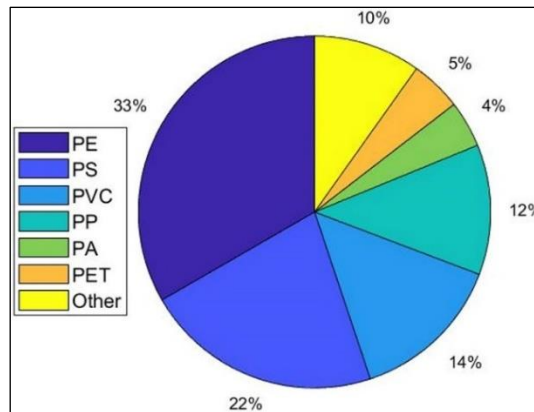
2.4 Mikroplastikler ile PAH'lar Arasındaki Adsorpsiyon İlişkisi

Sulu ortamlarda mikroplastik oluşumu, peş peşe gelen çevresel ve sağlık etkileri olan plastik kirliliğinin kaçınılmaz sonuçları arasındadır. Mikroplastiklerin (MP'lerin) karasal (toprak), sucul (deniz ve tatlı su) ve atmosferik ortam dahil olmak üzere çevreye girme yolları bulunmaktadır ve Şekil 2.12'de gösterildi (He vd. 2022). Plastik parçacık boyutları genelde 0,1 µm ile 5 µm aralığında değişiklik gösteren MP'ler, su kütlelerinin içlerinde birçok yerde bulunurlar (Sorensen vd 2020). Song vd. (2017)'nin yaptıkları çalışmalarında su ekosistemlerinde plastiklerin tahmini %92'sinin mikroplastik halinde bulunduğunu gösterdiler. Mikroplastiklerin PAH'lar, mikroorganizmalar ve diğer çevresel kirleticiler için uygun bir adsorban olarak doğal ortamlarda geniş bir dağılım alanına sahip bir taşıyıcı olduğu anlaşıldı (Tan vd. 2019).



Şekil 2.12 Mikroplastiklerin karasal (toprak), sucul (deniz ve tatlı su) ve atmosferik ortam dahil olmak üzere çevreye girme yolları.

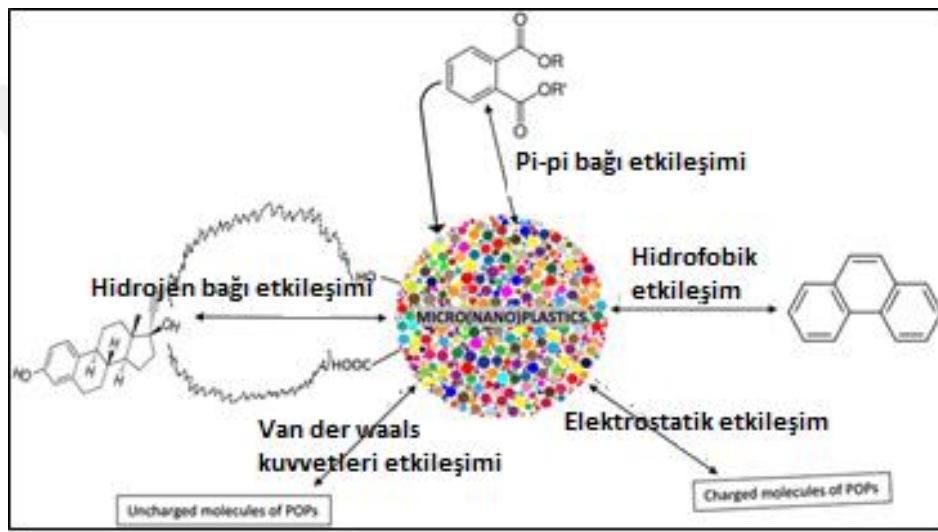
Costigan vd. (2022)'nin yaptıkları çalışmalarında PAH bileşiklerinin polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polietilen tereftalat (PET) ve polistiren (PS) gibi mikroplastikler üzerindeki adsorpsiyon davranışına ilişkin çok sayıda araştırma çalışması Şekil 2.13'te gösterildiği gibi incelendi. Özellikle piren ve fenantren PAH bileşikleri en yaygın kullanılan sorbent olduğu bulundu. Plastik çeşitlerinin içerisinde PE ve PP en çok tek kullanımlık, günlük ürünlerde (su şişeleri, plastik poşetler, plastik kaplar vb.) kullanılmaktadır.



Şekil 2.13 Polimer tiplerine göre yapılan adsorpsiyon çalışma yüzdeleri.

Sulu ortamlardaki kirleticilerin mikroplastiklere yapışması, mikroplastik parçaların yüzey alanı/hacim oranı ve hidrofobikliğinin bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon derecesi, mikroplastiklerin polimer türü, partikül boyutu, yüzey alanı, pH, tuzluluk, iyonik kuvvet, yük, kristallik vb. gibi faktörlere göre değişkenlik göstermektedir. (Guo vd. 2019)

Organik kirleticilerin mikroplastiklere adsorpsiyon mekanizmasında etkili olan van der waals kuvvetleri, pi-pi bağ etkileşimleri, elektrostatik etkileşimleri, hidrojen bağı etkileşimleri etkili olabilmektedir ve Şekil 2.14'te gösterildi (Agboola vd. 2021).



Şekil 2.14 Organik kirleticilerin mikroplastiklere emilim mekanizmaları.

Udenby vd. (2022)'nin yaptıkları çalışmalarında iki polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) olan fenantren ve florantenin, tatlı su matrisinde farklı boyutlardaki polietilen (PE) tarafından adsorpsiyonu incelendi. Floranten ve fenantren 50 µg/L konsantrasyonlarda teflon kaplı vidalı kapaklara sahip 250 mL amber cam şişelere enjekte edildi. Daha sonra dakikada 6 devirde (rpm) uçtan uca döndürülerek karıştırılmıştır. İçme suyu kaynaklarındaki MP'lerin riskinin etkili olduğunu anlamak için organik kirleticilerin adsorpsiyonun önemi vurgulandı. PAH'ların adsorpsiyonunda yüzey alanının polimer boyutuyla ilişkisi olduğu için önemli olduğu söylendi.

Jose ve Jordao (2022)'nin yaptıkları çalışmalarında benzo[a]piren ve piren adsorbe etme özellikleri yönünde polietilen tereftalat (PET), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve polistiren (PS)

mikroplastikleri üzerindeki etkisi incelendi. Benzo[a]piren ve piren tatlı suda 3 ve 30 gün sonra BaP, Pyr'den daha fazla adsorbe oldu. PP ve PS, BaP'ın en çok ve en az etkili adsorbanları olarak bulundu. PAH'ların adsorpsiyonunda karışık çözeltilerin yarı ömrünün saf çözeltilere göre daha fazla artış gösterdiği tespit edildi. Ayrıca PET'in yüksek hidrofobik özelliğe sahip bileşikleri mikroplastik üzerine rahatlıkla adsorbe ettiği belirtildi (Razanajatovo vd. 2018).

Teuten vd. (2007)'nin yaptıkları çalışmalarında araştırılan PE, PP ve PVC polimerleri içerisinde, PE'nin fenantren için en yüksek sorpsiyon kapasitesinde olduğunu ve sorpsiyon kapasitelerinin üç farklı polimer için PE>PP>PVC sırasını takip ettiği belirlendi. PAH'ların emilimi, aynı parçacık boyutlarındaki polietilen mikroplastik için daha yüksek bulundu.

2.5 PAH'lar Üzerine Yapılan Validasyon Çalışmaları

Nyiri vd. (2016)'nın yaptıkları çalışmalarında parçacıklı madde (PM) numunelerinde PAH'ların kantitatif tayini ile bir metot geliştirildi. SPE ekstraksiyon işlemi ile Agilent marka GC-MS (6890N GC - 5973 MS) cihazı, silika kılcal kolon (30 m uzunluğunda x 0,25 mm iç çapta x 0,25µm film kalınlığında), taşıyıcı gaz olarak Helyum (saflık %99,999), 1 mL/dk sabit akış şartlarında analizler gerçekleştirildi. Son hacim 1 mL aseton içerisinde alındı. Doğrusallığın karakterizasyonu grafik çizimler, istatistiksel anlamlılık testleri ve sayısal parametreler gibi farklı şekillerde değerlendirildi. Optimize edilen yöntem doğruluk, kesinlik (tekrarlanabilirlik), tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) ve doğrusallık açısından değerlendirildi. Doğruluk ve kesinlik (%RSD) değerleri <%20 olarak bulundu. Çalışmadaki yöntem parametrelerine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 2.9 ve Çizelge 2.10'da gösterildi.

Çizelge 2.9 PAH’lar için üç farklı konsantrasyon seviyesinde doğruluk ve kesinlik yüzde sapma değerleri.

Bileşik	Düşük konsantrasyon (PAH’lar: 5 ng mL ⁻¹)		Orta konsantrasyon (PAH’lar: 25 ng mL ⁻¹)		Yüksek konsantrasyon (PAH’lar: 100 ng mL ⁻¹)	
	Doğruluk (%Sapma ±SD)	Kesinlik (%RSD)	Doğruluk (%Sapma ±SD)	Kesinlik (%RSD)	Doğruluk (%Sapma ±SD)	Kesinlik (%RSD)
Floranten	4,5 ± 5,7	5,4	-6,2 ± 1,1	1,2	-6,0 ± 0,7	0,8
Benzo[b]floranten	-12,7 ± 0,7	0,8	-2,9 ± 0,8	0,8	3,0 ± 0,5	0,5
Benzo[k]floranten	-11,3 ± 7,1	8,0	-6,7 ± 1,8	1,9	-2,9 ± 0,7	0,7
Benzo[a]piren	-10,3 ± 2,4	2,7	-7,1 ± 0,6	0,6	-2,0 ± 0,4	0,4
İndeno[1,2,3-cd]piren	-8,0 ± 3,2	3,4	-11,2 ± 1,3	1,5	-4,1 ± 0,3	0,3
Benzo[ghi]perilen	-10,2 ± 2,6	2,9	-9,6 ± 0,9	1,0	-5,8 ± 0,6	0,7

Çizelge 2.10 PAH’lar için hassasiyet (kalibrasyon aralığı için), doğrusallık (bağıl hata %RE), LOD ve LOQ değerleri.

Bileşik	Hassasiyet	Kalibrasyon	Doğrusallık (%RE)	LOD (ng mL ⁻¹)	LOQ (ng mL ⁻¹)
		Aralığı (ng mL ⁻¹)			
Floranten	0,016	5-200	<11,6	0,5	5,0
Benzo[b]floranten	0,040	5-200	<8,7	0,5	5,0
Benzo[k]floranten	0,043	5-200	<10,1	0,5	5,0
Benzo[a]piren	0,042	5-200	<8,3	0,5	5,0
İndeno[1,2,3-cd]piren	0,044	5-200	<8,6	0,5	5,0
Benzo[ghi]perilen	0,034	5-200	<5,2	0,5	5,0

Hu vd. (2014)’nın yaptıkları çalışmalarında çevresel su örneklerinde tez kapsamındaki altı PAH bileşiğine ait optimizasyon çalışmaları PDMS/MOF kaplı karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyon (SBSE) ve ultrasonik yardımcı sıvı desorpsiyon (UALD) ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirildi. PAH’ların ayrılması ve saptanması için floresan dedektör (FLD) ve Agilent marka HPLC-UV sistemi kullanıldı. Geniş doğrusal aralıklar ve iyi RSD’ler elde edildi. Hedef PAH’lar (her biri 20 ng/L’de) içeren 10 mL sulu çözeltilerin yedi paralel analizine dayanan RSD’lerin %7,0-11,7 aralığında olduğu bulundu. Elde edilen korelasyon katsayıları 0,9903 ile 0,9967 arasında değişmektedir. Çalışmaya ait yöntem parametrelerine ilişkin veriler Çizelge 2.11’de gösterildi.

Çizelge 2.11 Hedef PAH’lar için geliştirilen PDMS/MOF yöntemi HPLC-UV cihazı ile gerçekleştirilen çalışmaların analitik performansı.

Bileşik	LOQ (ng/mL)	Kalibrasyon		Korelasyon katsayısı (R ²)	% RSD (n=7, c=20 ng/L)
		Aralığı (ng/L)	Doğrusal denklem		
Floranten (Flr)	0,58	2-5000	$Y = (0,16 \pm 0,01)x$	0,9950	7,0
Benzo[b]floranten (BbF)	0,34	2-5000	$Y = (0,091 \pm 0,014)x$	0,9967	11,7
Benzo[k]floranten (BkF)	0,11	1-5000	$Y = (0,84 \pm 0,05)x$	0,9930	9,3
Benzo[a]piren (BaP)	0,20	1-5000	$Y = (0,99 \pm 0,01)x$	0,9928	10,7
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	2,94	10-5000	$Y = (0,034 \pm 0,005)x$	0,9906	10,0
Benzo[ghi]perilen (BghiPy)	1,07	5-5000	$Y = (0,16 \pm 0,04)x$	0,9903	11,3

Hu vd. (2014)’nın yaptıkları çalışma kapsamında Yangtze Nehri ve Doğu Gölü su örneklerine; 0 ng/L, 20 ng/L, 50 ng/L, 100 ng/L konsantrasyonlarında standart ekleme yöntemiyle üç tekrarlı çalışma yapıldı ve sonrasında tez kapsamında ele aldığımız altı PAH bileşiği için geri kazanımlar sırasıyla %71,9–122 ve %70,8–114 aralıklarında bulundu. Çalışmaya ait veri sonuçları Çizelge 2.12’de gösterildi.

Çizelge 2.12 Yangtze Nehri ve Doğu Gölü su numuneleri için geri kazanım değerleri.

Bileşik	Eklenen miktar (ng/L)	Yangtze Nehri suyu		Doğu Gölü suyu	
		Tespit edilen (ng/L)	Geri kazanım (%)	Tespit edilen (ng/L)	Geri kazanım (%)
Floranten (Flu)	0	-	-	8,67 ± 0,86	-
	20	20,4 ± 1,5	102	23,8 ± 4,5	75,5
	50	50,6 ± 12,2	101	51,9 ± 10,4	86,5
	100	107 ± 13	107	102 ± 13	92,9
Benzo[b]floranten (BbF)	0	-	-	-	-
	20	23,9 ± 3,1	120	14,2 ± 0,3	70,8
	50	40,5 ± 11,2	81,1	40,2 ± 2,7	80,5
	100	103 ± 5	103	73,8 ± 12,7	73,9
Benzo[k]floranten (BkF)	0	-	-	-	-
	20	20,2 ± 2,2	101	20,3 ± 1,4	102
	50	38,9 ± 10,3	77,8	37,6 ± 5,5	75,2
	100	99,5 ± 1,8	99,5	77,7 ± 12,1	77,7
Benzo[a]piren (BaP)	0	-	-	-	-
	20	23,5 ± 3,4	117	18,1 ± 1,2	90,3
	50	37,9 ± 10,1	75,8	37,1 ± 11,7	74,3
	100	96,8 ± 1,7	96,8	72,9 ± 15,8	72,9

Çizelge 2.12 (Devam) Yangtze Nehri ve Doğu Gölü su numuneleri için geri kazanım değerleri.

	0	-	-	-	
İndeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	20	17,2 ± 4,1	86,2	21,2 ± 3,5	106
	50	36,6 ± 9,7	73,2	46,0 ± 12,4	91,9
	100	78,0 ± 12,3	78,0	106 ± 10	106
	0	-	-	-	-
Benzo[ghi]perilen (BghiPy)	20	21,6 ± 3,8	108	22,9 ± 4,2	114
	50	36,0 ± 4,7	71,9	39,5 ± 4,0	79,0
	100	122 ± 5	122	75,4 ± 12,2	75,4

3. MATERYAL ve METOT

3.1 PAH ve Diğer Kimyasal Çözücüler

Tezimize konu olan altı adet PAH standardı (floranten, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen) CPA CHEM marka olup, Redoks Lab. (Ankara) tarafından temin edildi.

Aseton (Merck, %99,9 gaz kromatografi için ECD ve FID saflığında), Asetonitril (Merck, %99,9) çalışmalarda kullanılan diğer önemli kimyasal maddelerdir.

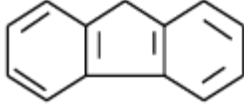
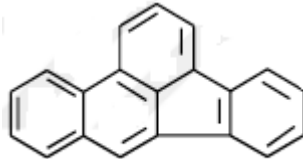
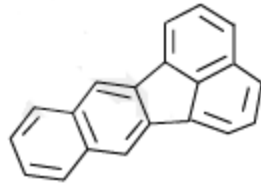
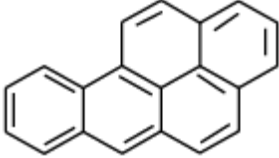
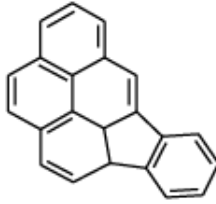
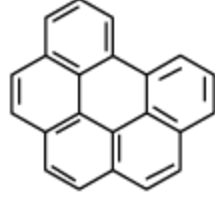
3.1.1 Tezde Kullanılan PAH Bileşikleri ve Özellikleri

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan sertifikalı referans PAH standartlarına ait birtakım özellikler Çizelge 3.1’de ve yapı formülleri Çizelge 3.2’de verildi.

Çizelge 3.1 Tez kapsamında kullanılan PAH bileşiklerine ait özellikler.

Bileşik Adı	Floranten	Benzo[b]floranten	Benzo[k]floranten	Benz[a]piren	İndeno[1,2,3-cd]piren	Benzo[ghi]perilen
Simge:	Flr	BbF	BkF	BaP	IcdP	BghiPy
Kapalı Formülü	C ₁₆ H ₁₀	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₁₂	C ₂₂ H ₁₂	C ₂₂ H ₁₂
Çözücü	Asetonitril	Asetonitril	Asetonitril	Asetonitril	Asetonitril	Asetonitril
Konsantrasyon	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm
Üretici	CPA CHEM	CPA CHEM	CPA CHEM	CPA CHEM	CPA CHEM	CPA CHEM
Saflık	%98,9	%99,5	%98,9	%99,9	%99,8	%99,1
Lot No	807478	807478	807478	807478	807478	807478
Saklama koşulları	4°C	4°C	4°C	4°C	4°C	4°C
Sudaki Çözünürlük	2,6 mg/L	0.0012 mg/L	0.00076 mg/L	0.0023 mg/L	0.062 mg/L	0.00026 mg/L

Çizelge 3.2 Tez kapsamında incelenen PAH'ların yapı formülleri.

Floranten	Benzo[b]floranten	Benzo[k]floranten
		
Benzo[a]piren	İndeno[1,2,3-cd]piren	Benz[ghi]perilen
		

3.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan cihaz ve ekipmanlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Tez kapsamında kullanılan cihaz ve ekipman.

Cihaz/Ekipman	Cihaz/Ekipman Adı	Marka/Model
	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazı	Agilent/7890B (GC) 5977A (MS)
	Ultra saf su cihazı	MP Minipure Super M UP
	Orbital shaker cihazı	MIULAB GS-20
	Vortex karıştırıcı cihaz	Velp Scientifica /ZX3 Vortex Mixer

Çizelge 3.3 (Devam) Tez kapsamında kullanılan cihaz ve ekipman.

	Santrifüj cihazı	Nüve/NF 200
	Otomatik pipet (20 µL, 200 µL, 1000 µL ve 5000 µL)	Rainin
	Cam vial şişe ve kapağı (2 ml)	Agilent
	Konik Cam İnsert (200 µL)	Isolab

3.2.1 WPE-Tube-50V2 Katı Faz Mikro Ekstraksiyon Tüpü

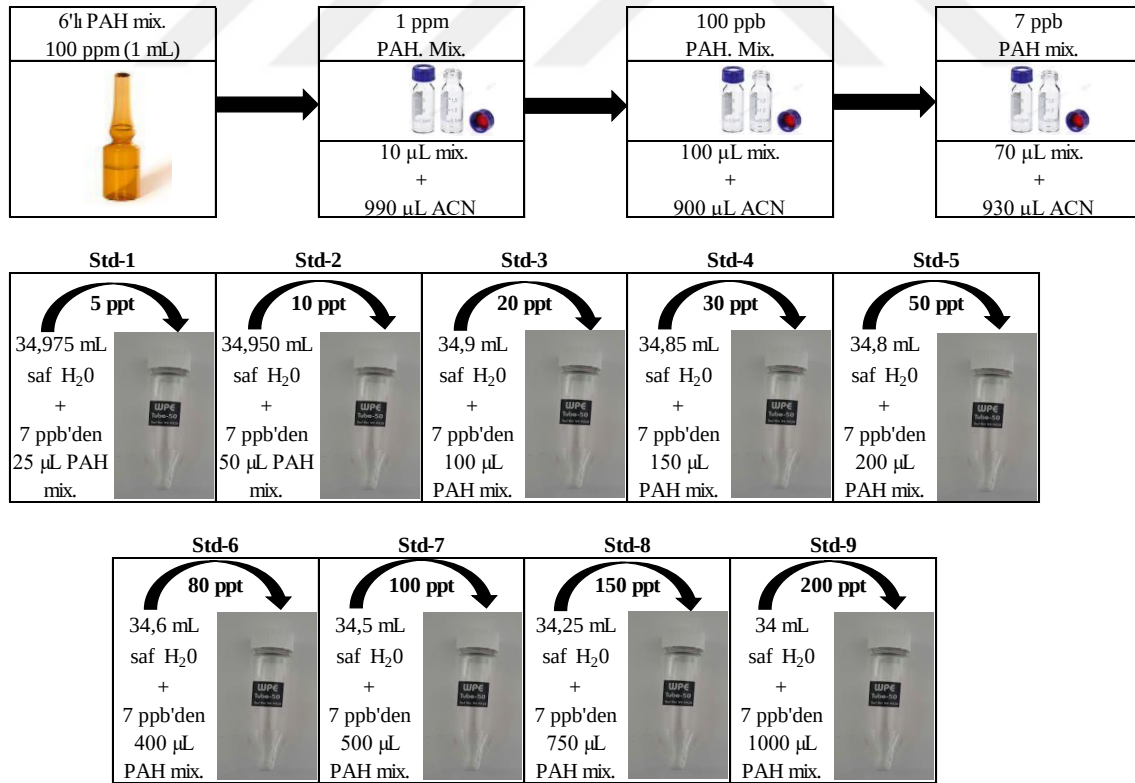
Tez kapsamında yapılan çalışmalarda GC-MS cihazına numune verilmeden uygulanan ekstraksiyon işleminde kullanılan WPE-Tube-50V2 tüpü “Yeni bir polimerik film kaplama tekniği ile tüp içi ekstraksiyon kaplarının üretilmesi” (TEYDEB Proje No/Tarih: 2150457/2017) başlıklı proje kapsamında üretildi. WPE-Tube-50V2 ürünü de dış kısmında kaymayı engelleyici ve kırılmazlık dayanımını belirli oranda yükseltmek amaçlı polimerik katmanla kaplanması ile elde edilen üst versiyon ürünü, halk sağlığı laboratuvarlarında kullanılmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 WPE-Tube-50V2 katı faz mikro ekstraksiyon tüpü.

3.3 Stok Standart ve Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Her bir PAH bileşiği konsantrasyonu 100 ppm (mg/L) olarak Asetonitril (ACN) içerisindeki altılı PAH karışım standardından 20 µL'lik otomatik pipet ile 10 µL alınarak 2 mL'lik vial'e konuldu. Üzerine 1 mL'lik otomatik pipet yardımıyla 990 µL ACN ilave edilerek vial'in kapağı kapatılıp vorteks cihazı ile karıştırıldı. Bu şekilde 100 ppm'den 1 ppm PAH karışımı elde edilmiş oldu. 1 ppm'den 100 µL alınarak vial içerisine konulup üzerine 900 µL ACN ilave edilerek 100 ppb (µg/L) PAH karışım standardı elde edildi. Vial içerisine 930 µL ACN eklenip, 100 ppb ara stoktan 70 µL ilave edilerek 7 ppb PAH karışımı hazırlanmış oldu. 5 ppt (ng/L) kalibrasyon noktası için; 35 mL'lik WPE-Tube-50V2 tüp içerisine 7 ppb ara stoktan 25 µL alınarak üzerine 34,975 mL saf su ilave edilerek tamamlandı. Aynı şekilde diğer kalibrasyon noktaları olan 10 ppt, 20 ppt, 30 ppt, 50 ppt, 80 ppt, 100 ppt, 150 ppt ve 200 ppt olmak üzere Şekil 3.2'de gösterildiği gibi hazırlanarak WPE-Tube-50V2 ön işlem analiz tüplerinde zenginleştirme işlemi uygulanarak GC-MS cihazına enjekte edilip analizi gerçekleştirildi (Şekil 3.2).

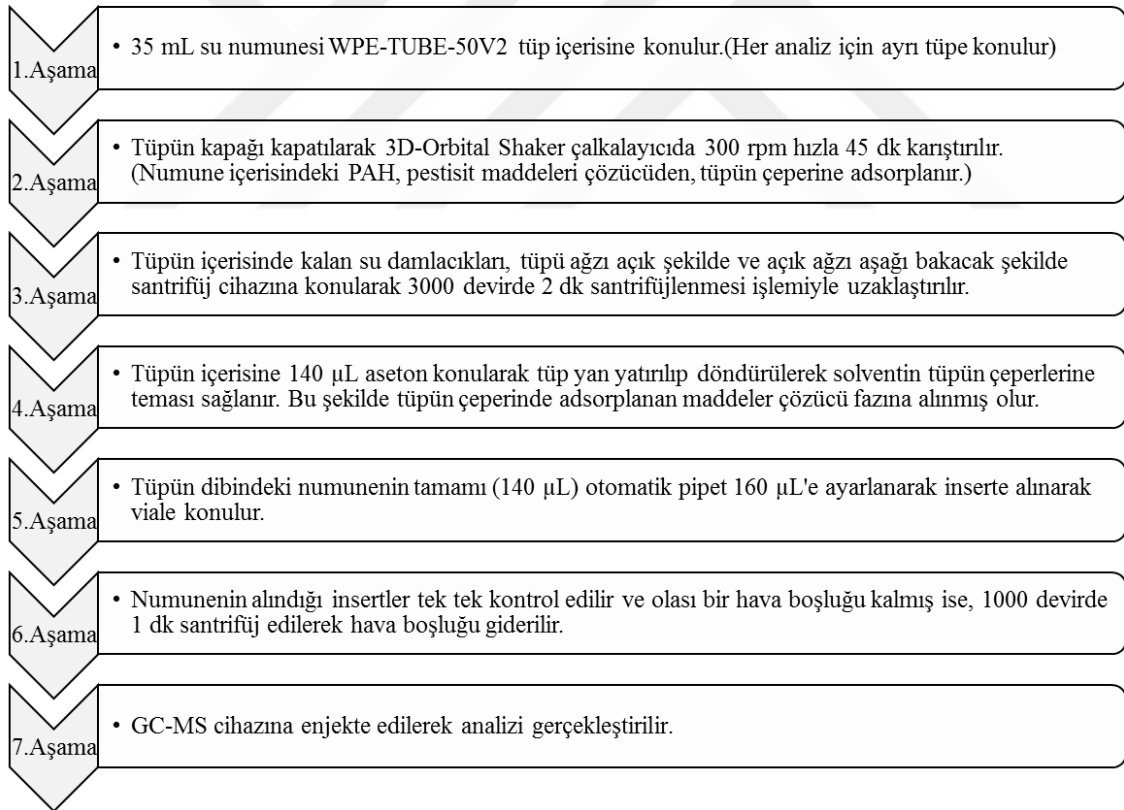


Şekil 3.2 İncelenen 6 adet PAH bileşiğinin kalibrasyon hazırlama gösterimi.

3.4 Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) ile Zenginleştirme İşlemi

Ekstraksiyon işlemi, 35 mL numune hacmine sahip sağlam, kırılmaz camdan yapılmış içerisi katı faz mikro polimer film ile kaplanmış analiz tüpleri ile gerçekleştirildi. GC-MS cihazı ile analiz öncesi ön işlem kısmında WPE-Tube-50V2 analiz tüpü kullanılarak Şekil 3.3’de gösterilen işlem basamakları uygulanarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirildi. İlk hacim olarak 35 mL ve son hacimde 140 µL olarak yapılan ön işlem zenginleştirmesinde denklem (3.1)’de gösterildiği gibi 250 kat deriştirme faktörü uygulandı.

$$\text{Deriştirme oranı} = \frac{\text{ilk Hacim}}{\text{Son Hacim}} = \frac{35 \text{ ml}}{0,14 \text{ ml}} = 250 \quad (3.1)$$



Şekil 3.3 Katı faz mikro ekstraksiyon işlem basamakları.

3.5 Kromatografik Koşullar

Tez kapsamındaki çalışmalarda, altı hedef PAH bileşiğinin analizlerinde Agilent marka 7890B (GC) - 5977A (MS) model cihaz kullanıldı. Katı faz mikro ekstraksiyon ile ekstrakte edilen numuneler GC-MS sistemine enjekte edildi. GC-MS cihazında öncelikli olarak analizi yapılan maddeler, gaz kromatografi kısmında uygun sıcaklık programı ve HP-5MS %5 phenyl methyl (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) kapiler kolon ile ayrımları gerçekleştirilerek sırayla dedektöre transferi meydana gelmektedir. Dedektördeki iyon kaynağına gelen PAH maddeleri elektron bombardımanına uğrayarak iyon parçacıklarına ayrıştırılarak istenen okuma gerçekleştirildi. Bileşiklerin belirlenmesinde SCAN (tarama) modda 50-550 g/mol arasında tarama yapıldı ve daha sonrasında SIM (seçili iyon izleme) modda seçilen iyonların ölçümü gerçekleştirildi. Hesaplamalar ana iyon kullanılarak yapıldı (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Tez kapsamındaki GC-MS cihazının çalışma koşulları.

Cihaz	GC-MS (Agilent 7890B (GC) 5977A (MS))		
Kolon	HP-5MS %5 Phenyl Methyl (30 m X 0,25 mm x 0,25 mm)		
Enjeksiyon Miktarı	2 µL		
İnlet modu	Pulsed Splitless		
Enjeksiyon sıcaklığı	260°C		
Akış kontrol modu	Sabit Basınç		
Kolon akışı	1,6 mL.dk ⁻¹ /13,4 psi		
Taşıyıcı gaz	Helyum		
Kolon sıcaklık programı			
Hız (°C dk⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)	Çalışma Süresi (dk)
-	50	1	1
10	160	0	12
6	290	7	40,667

3.6 Yöntemin Validasyon (Metodun Geçerli Kılınması) Parametreleri ve Planlaması

Validasyon diğer adıyla geçerli kılma, bir yöntemin performans kriterlerini oluşturan özellikleri meydana çıkarmaya ve aynı zamanda sınırların oluşturulmasına denir. Tek bir laboratuvar tarafından veya birden fazla laboratuvarın katılımıyla da çalışmalar

gerçekleştirilebilir. Analitik metotların validasyonu yapılmalıdır. Bunun gerekçesi, bilimsel açıdan bir uyum ve geçerliliğinin sağlandığını göstermektir. Validasyon çalışmalarında amaç, gerekli ölçüde güvenilir, doğru ve tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar elde edebilmektir (Chan vd. 2004). Eurachem (Ellison ve Williams 2012), TÜRKAK rehberleri, AOAC rehberleri vb. diğer birçok kaynakta metot validasyonu için önerilen performans kriterleri incelenmiştir. İnsani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmelikte yer alan mevzuat değerleri de göz önüne alınarak içme suyu matriksinde, 10 ppt/50 ppt/100 ppt konsantrasyonların da kimya mühendisi Resul Gönül (1. Analist) ve laboratuvar personeli (2. Analist) tarafından floranten, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen bileşiklerinin Şekil 3.4'te belirtilen performans parametrelerine uygun metot validasyon çalışmaları gerçekleştirildi (İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

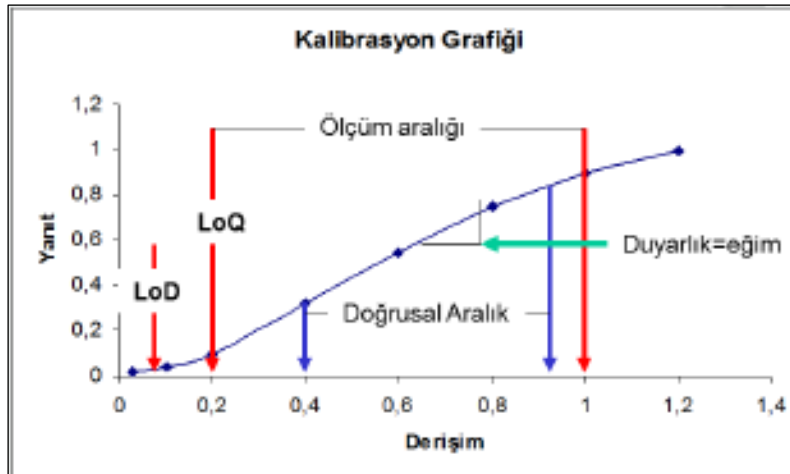
Performans Parametreleri
▶ Doğrusallık / Çalışma Aralığı ▶ Doğruluk ● Gerçeklik ve Geri Kazanım ● Kesinlik ▪ Tekrarlanabilirlik ▪ Ara Kesinlik ▶ Tespit Limiti (LOD) / Tayin Limiti (LOQ) ▶ Seçicilik ▶ Sağlamlık

Şekil 3.4 Çalışılan metot validasyon parametreleri.

3.6.1 Doğrusallık / Çalışma Aralığı

Doğrusallık, ölçüm sonucu ile model fonksiyondan elde edilen sonuçlar arasındaki fark olarak tanımlanan artıkların, sifıra göre rastgele dağılımına denir. Çalışma aralığı metodun kabul edilebilir bir belirsizlikle sonuç sağladığı, diğer bir deyişle yöntemin kabul edilebilir bir gerçeklik ve kesinlik ile uygulandığı aralıktır. Aynı zamanda çalışma aralığı, kalibrasyon eğrisinde ölçülen madde konsantrasyonu ve dedektörün cevabının doğru orantılı olarak görüldüğü aralıktır. Gerçeklik ve kesinlik çalışmalarındaki veriler uygunsa

ve ilgili aralığı kapsıyorsa ayrı bir çalışma istenmeyebilir. Analizlerde cihazın çalışma aralığındaki derişimlere karşı cihaz yanıtı arasındaki bağıntı tespit edilmelidir. Bu aşamada cihazın kalibrasyon eğrisinin istatistiksel analizinde genellikle lineer korelasyon tercih edilir. Validasyon çalışmalarında bileşiklerin konsantrasyonları bu aralık göz önüne alınarak planlanır. Çalışma aralığının alt limiti tayin limitidir (LOQ), üst sınırı ise analitik hassasiyette önemli değişikliklerin görüldüğü konsantrasyon düzeyi olarak belirtilir (Şekil 3.5). Validasyon çalışmalarının da yöntemin bu çalışma aralığında kabul edilebilir olduğunun doğrulanması gerekmektedir. 3.3 maddesinde belirtildiği üzere her bir kalibrasyon noktasının hazırlanmasında saf su matriksinin içerisine ilgili standart bileşiklerinin ilavesiyle, ekstrakte edilen numunelerin GC-MS cihazında okuması yapıldı. Her bir PAH maddesi için kalibrasyon eğrisi Eurachem rehberine göre en az altı noktada yeterli iken, çalışmalarda dokuz farklı derişimde tek okuma ile okutulurak minimum ve maksimum derişim seviyeleri oluşturuldu (Rodríguez vd. 2001). Dokuz farklı kalibrasyon noktası derişimleri: 5 ppt, 10 ppt, 20 ppt, 30 ppt, 50 ppt, 80 ppt, 100 ppt, 150 ppt ve 200 ppt olacak şekilde Şekil 3.10'da gösterildiği gibi hazırlanarak analizi gerçekleştirildi (Gonzalez ve Herrador 2007, Pillay ve Moodley 2022, Kablan 2023, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).



Şekil 3.5 Doğrusallık/Çalışma aralığı grafik gösterimi.

a) Doğrusallık/Çalışma aralığının değerlendirilmesi: Analizin gerçekleştirildiği cihazda yazılım programının vermiş olduğu kalibrasyon eğrisinin sonucunda yer alan korelasyon katsayısı (R^2) altı hedef PAH bileşiği için değerlendirildi.

3.6.2 Doğruluk

Doğruluk, bir ölçüm sonucunun referans (gerçek) değere yakınlığının bir ölçüsüdür (Menditto vd. 2007). Laboratuvar geçerli kılma çalışmalarında ölçüm sonuçlarının doğruluğunu değerlendirmelidir. Doğruluğun, kesinlik ve gerçeklik olmak üzere iki bileşeni vardır (Magnusson vd. 2014). Bir doğruluğun belirlenmesinde geri kazanım çalışmaları ve yöntemin tekrarlanabilirliğinin tespit edilmiş olması önemlidir. Kesinlik ve doğruluk genellikle karıştırılan iki kavram olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu noktada ikisi arasındaki temel farklı nokta ise; doğruluk değerlendirmesinde referans değer teorik değer alınması, kesinlik değerlendirmesinde ise referans değer ortalama değer olarak alınmasıdır (Gonzalez ve Herrador 2007, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

3.6.2.1 Gerçeklik ve Geri Kazanım

Gerçeklik, çalışılan analiz sonuçlarının ortalamasının referans (gerçek) değere olan yakınlığına denir. Gerçekliğin ölçüsü bir referans değerden sapmadır. Referans değer kimi zaman gerçek değerdir, kimi zaman ise üzerinde kararlaştırılmış değerdir. Gerçeklik çalışması ile toplam hatanın, sistematik hata kısmı bulunur. Sistematik hataları ifade eden performans kriteri gerçeklik, ölçütü ise sapma (bias) veya geri kazanımdır. Sapma ve geri kazanım ifadeleri birbirini 100'e tamamlar (% sapma = 100 - % geri kazanım). Gerçeklik çalışmalarında iki tür hata hesaplanır. Bunlarda ilki mutlak hata (Sistematik hata) denklem (3.2) formülü ile; analiz sonuçları ile gerçek değer farkı alınarak hesaplanır. İkinci hata türü olan bağıl hata ise denklem (3.3) kullanılarak; mutlak hatanın referans değere bölünüp 100 ile çarpılmasından elde edilir. % bağıl hata %10'dan küçük olmalıdır (Gonzalez ve Herrador 2007, Pillay ve Moodley 2022, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

$$\text{Sistematik Hata (Bias)} = (X_{\text{Bulunan}} - X_{\text{CRM}}) \quad (3.2)$$

$$\% \text{Bağıl Hata} = \frac{(X_{\text{Bulunan}} - X_{\text{CRM}})}{X_{\text{CRM}}} \times 100 \quad (3.3)$$

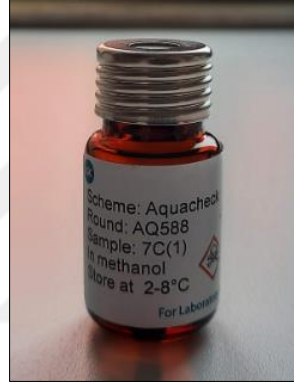
X_{Bulunan} = Ara kesinlik koşulları altında yapılan ölçümlerin ortalaması

X_{CRM} = Sertifikalı referans materyalin sertifika değeri

Gerçekliğin tespiti dört farklı yolla yapılabilir:

- Matriks uyumlu referans malzemelerin analizi,
- Referans metottan elde edilen referans değer ile karşılaştırma,
- Analit eklenmiş malzemelerle (spike) yapılan çalışmalar,
- Yeterlilik testleri (z veya zeta değeri ile),

Tezimiz kapsamında gerçeklik çalışması yeterlilik testleri ile yapılmıştır. TS EN ISO/IEC 17043 standardına göre akredite, ulusal ve/veya uluslararası düzeyde faaliyet gösteren yeterlilik deneyi sağlayıcılarından Şekil 3.6’da gösterilen içme suyu matriksinde incelenen PAH bileşiklerini içeren dış kalite numunesi ile dış kalite prosedürüne uygun olarak çalışıldı (Nyiri vd. 2016).



Şekil 3.6 6 hedef PAH bileşiğini içeren yeterlilik test numunesi.

Geri kazanım çalışmaları ise, sertifikalı referans maddeler ile çeşitli konsantrasyon düzeylerinde (düşük, orta ve yüksek) olmak üzere ara kesinlik şartları altında altı tekrarlı çalışma ile yöntemin tamamı uygulanarak tespit edildi (Tiryaki ve Temur 2012, Schwanz vd. 2019, Shee vd. 2022).

a) Gerçeklik ve Geri Kazanım Parametresinin Değerlendirilmesi

Geri kazanım çalışmalarından elde edilen veriler denklem (3.4)’te gösterilen formül ile hesaplanarak % geri kazanım oranları elde edilip Çizelge 3.5’te yer alan AOAC referans alınarak %40-120 aralığına göre uygunluğu değerlendirilir (Gonzalez ve Herrador 2007, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.3).

$$\%GK = \frac{x}{x_{ref}} \times 100 \quad (3.4)$$

x = Analiz sonucu

x_{ref} = Referans değeri

$\%GK$ = Geri kazanım oranı

Çizelge 3.5 AOAC kriterlerine göre geri kazanım değerleri.

Analit	Analit oranı	Birim	Ortalama geri kazanım (%)
100	1	100%	98-102
10	10^{-1}	10%	98-102
1	10^{-2}	1%	97-103
0,01	10^{-3}	0,1%	95-105
0,001	10^{-4}	100 ppm	90-107
0,0001	10^{-5}	10 ppm	80-110
0,00001	10^{-6}	1 ppm	80-110
0,000001	10^{-7}	100 ppb	80-110
0,0000001	10^{-8}	10 ppb	60-115
0,00000001	10^{-9}	1 ppb	40-120

Laboratuvarlar arası karşılaştırma/yeterlilik testlerine katılım yoluyla gerçeklik çalışmasının değerlendirmesinde, denklem (3.5)'teki formül kullanılarak hesaplanan “z” skoru ile raporlanan karşılaştırma sonucunda laboratuvarın $-2 \leq z\text{-skor} \leq 2$ arasında bir skor alması, o laboratuvara ait geri kazanım/sapmanın %95 güvenle istatistiksel olarak önemsiz ve laboratuvarın sapması kontrol altında olduğunu gösterir.

$$z_{skor} = \frac{(x-X)}{\sigma} \quad (3.5)$$

z_{skor} = Yeterlilik testi sonucu hesaplanan değer

x = Katılımcının sonucu

X = Atanmış değer

σ = Yeterlilik test değerlendirmesi için standart sapma

3.6.2.2 Kesinlik

Kesinlik, analiz sonuçlarının birbirlerine olan yakınlığının ölçüsüdür ve analiz sonuçlarının ortalama değer çevresindeki dağılımını gösterir. Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik olmak üzere iki bileşeni mevcuttur. Kesinlik kavramına, rastgele hataların bir ölçümü de denilebilir. Tekrarlanabilirlik, ara kesinlik (Laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik) terimleriyle de tanımlanabilir. Ayrıca standart sapma (s) ve birleştirilmiş standart sapma (RSD) ile de açıklanır (Gonzalez ve Herrador 2007, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

a) Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik (r), bir metodun aynı laboratuvarında, aynı cihazla/metotla, aynı uygulama koşulları altında, aynı kişi(ler) tarafından kısa zaman aralığında, aynı veya benzer matrislerde elde edilen ölçüm sonuçlarının arasındaki mutlak farklılıklara tekrarlanabilirlik adı verilir. Standart sapma (s_r), birleştirilmiş standart sapma (RSD_r) veya yüzde birleştirilmiş standart sapma ($\%RSD_r$) ile ifade edilir. Tekrarlanabilirlik çalışmasında iki analist tarafından 10 ppt, 50 ppt ve 100 ppt olmak üzere üç farklı konsantrasyonda altı tekrarlı çalışma yapılarak veriler elde edildi. Her konsantrasyon düzeyi/analist/analit parametresi için tekrarlanabilirlik s_r , RSD_r ve $\%RSD_r$ değerleri denklem (3.6), denklem (3.7) ve denklem (3.8)'te gösterildiği gibi hesaplandı (Crimmins ve Baker 2006, Gonzalez ve Herrador 2007, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.6)$$

s_r = Tekrarlanabilirlik verileri için standart sapma

$\bar{x}$ = Analiz sonuçlarının ortalaması

x_i = Her bir analiz sonucu

n = Yapılan analiz sayısı

$$RSD_r = \frac{s_r}{\bar{x}} \quad (3.7)$$

$$\%RSD_r = \frac{s_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.8)$$

RSD_r = Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen birleştirilmiş standart sapma
 $\%RSD_r$ = % Tekrarlanabilirlik şartları altında elde edilen yüzde birleştirilmiş standart sapma
 $\bar{x}$ = Analiz sonuçlarının ortalaması
 s_r = Tekrarlanabilirlik verileri için standart sapma

David Testi: Tekrarlanabilirlik çalışmalarında her kişiye ait üç farklı konsantrasyonda elde edilen altı tekrarlı verilerin, normal dağılıp dağılmadığı David testi ile kontrol edilir. En büyük ve en küçük değer için denklem (3.9) kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan David değeri ($q_{hesaplanan}$) %99 güven aralığındaki veri sayısına göre Çizelge 3.6'da yer alan David tablo değeri ($q_{tablo\ David}$) ile karşılaştırılarak $q_{hesaplanan} < q_{tablo}$ olacak şekilde hesaplanan $q_{hesaplanan}$ değeri küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve David testinin uygun çıktığını gösterir.

$$q_{hesaplanan} = \frac{(x_{en\ büyük} - x_{en\ küçük})}{s} \quad (3.9)$$

$q_{hesaplanan}$ = Hesaplanan David değeri

$n = 1, 2, 3, \dots, n$

n = Veri sayısı

$x_{en\ büyük}$ = En büyük değer

$x_{en\ küçük}$ = En küçük değer

s = Standart sapma

Çizelge 3.6 David testi tablo değerleri.

N	Alt sınır		Üst sınır	
	P = 95%	P = 99%	P = 95%	P = 99%
5	2,15	2,02	2,753	2,803
6	2,28	2,15	3,012	3,095
7	2,40	2,26	3,222	3,338
8	2,50	2,35	3,399	3,543
9	2,59	2,44	3,552	3,720
10	2,67	2,51	3,685	3,875

Grubbs Testi: Bir veri grubundaki uç değeri tespit eden istatistiksel bir testtir. Tüm değerler küçükten büyüğe doğru sıralanır. Daha sonra şüpheli durumlar değerlendirilerek atılması gereken değer olup olmadığına karar verilir. Tekrarlanabilirlik çalışmalarında her kişi üç farklı konsantrasyonda elde edilen altı tekrarlı sonuçların istatistiksel analizlerini yapmadan önce, sonuçlarda sapan değerlerin olup olmadığının kontrolü için küçükten büyüğe sıralanan veriler için Grubbs testi uygulandı. Standart sapması hesaplanan veriler ile denklem (3.10) ve denklem (3.11) kullanılarak $G_{küçük}$ ve $G_{büyük}$ değerleri bulundu. En küçük veri için küçük grubbs değerleri ($G_{küçük}$) ve en büyük veri için büyük grubbs değerleri ($G_{büyük}$) %95 güven aralığındaki Çizelge 3.7’de yer alan Grubbs tablo değeri ile karşılaştırılarak $G_{küçük} < G_{tablo}$, $G_{büyük} < G_{tablo}$ olacak şekilde hesaplanan $G_{küçük}$ ve $G_{büyük}$ değerleri küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve sonrasında en küçük ile en büyük verinin atılıp atılmayacağı belirlenmiş olur (Jain 2010, Zhang vd. 2022).

$$G_{küçük} = \frac{(\bar{x} - x_{en\ küçük})}{s} \quad (3.10)$$

$$G_{büyük} = \frac{(x_n - \bar{x})}{s} \quad (3.11)$$

n = Veri sayısı 1, 2, 3, ..., n

X_n = En büyük değer

$x_{en\ küçük}$ = En küçük değer

$\bar{x}$ = Analiz sonuçlarının ortalaması

s = Standart sapma

Çizelge 3.7 Grubbs testi tablo değerleri.

N	$G_{0,05, n} (\%95)$
3	1,154
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020

F-testi (Varyans Analizi): F-test iki set ölçüm verilerinin dağılımının karşılaştırılmasında kullanılır. Farklı konsantrasyonların RSD değerleri arasında

istatistiksel açıdan önemli bir fark olup olmadığı kontrol edilir. Her bir seride elde edilen verilerin standart sapma (kesinlik) değerleri kullanılarak her bir analistin farklı konsantrasyon seviyelerindeki kesinlik değerleri arasında fark olup olmadığı F-testi ile belirlendi. F değeri her zaman 1'den büyüktür. Yani büyük standart sapma her zaman pay kısmında yer alır. Denklem (3.12)'e göre hesaplanan F-değerleri ($F_{hesaplanan}$), %95 güven aralığında serbestlik derecelerine (n-1) göre belirlenen Çizelge 3.8'de yer alan F-tablo değeri (F_{Tablo}) ile karşılaştırılarak $F_{hesaplanan} < F_{Tablo}$ olacak şekilde $F_{hesaplanan}$ değer küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve F-testi kontrol edilmiş olur (Felix vd. 2017, Ogunsanwo vd. 2019, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

$$F_{hesaplanan} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3.12)$$

S_1 = Büyük standart sapma

S_2 = Küçük standart sapma

Çizelge 3.8 F-testi dağılım tablo değerleri.

		Birinci kişi serbestlik derecesi				
		1	2	3	4	5
İkinci kişi serbestlik derecesi	1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2
	2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30
	3	10,13	9,552	9,277	9,117	9,013
	4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256
	5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050

t-Testi: İki grup verinin ortalamaları arasında belirgin bir farklılık olup olmadığını istatistiksel olarak belirlemeye çalışan bir yaklaşım olarak tanımlanabilir. t-Testi'nin bir diğer adı Student Test'idir. Bu test ile; ölçüm sonucunun ortalaması ile bilinen gerçek değer karşılaştırılabilir, ölçüm sonucunun ortalaması ile limit değer karşılaştırılması yapılabilir, iki ayrı set ölçümün ortalamaları karşılaştırılabilir. Tekrarlanabilirlik çalışmasındaki her iki analistin verilerinin ortalamaları arasında belirgin bir fark olup olmadığını istatistiksel olarak belirlemek amacıyla t-testi uygulandı. Her konsantrasyon için t-değerleri denklem (3.13) ve denklem (3.14) kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan t-değerleri ($t_{hesaplanan}$), %95 güven aralığında serbestlik derecelerine (n-1) göre belirlenen

Çizelge 3.9’da yer alan t-tablo değerleri (t_{tablo}) ile karşılaştırılarak $t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{tablo}}$ olarak $t_{\text{hesaplanan}}$ değer küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve t-testi kontrol edilmiş olur (Ogunsanwo vd. 2019, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

$$s_m = \sqrt{\frac{(n_1-1)*s_1^2 + (n_2-1)*s_2^2 + \dots + (n_n-1)*s_n^2}{(n_1-1) + (n_2-1) + \dots + (n_n-1)}} \quad (3.13)$$

n = Veri sayısı 1, 2, 3, ..., n

$(n - 1)$ = Serbestlik derecesi

n_1 = 1.kişinin veri sayısı

n_2 = 2.kişinin veri sayısı

s_1 = 1.kişinin standart sapması

s_2 = 2.kişinin standart sapması

s_m = Birleştirilmiş standart sapma

$$t_{\text{hesaplanan}} = \frac{(\bar{x} - \bar{y})}{s_m \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} \quad (3.14)$$

$\bar{x}, \bar{y}$ = Analiz sonuçlarının ortalaması

n, m = Analiz tekrar sayıları

s_m = Birleştirilmiş standart sapma

Çizelge 3.9 t-testi dağılım tablo değerleri.

Serbestlik derecesi ($n-1$)	68,27%	90,00%	95,00%
1	1,84	6,31	12,71
2	1,32	2,92	4,30
3	1,20	2,35	3,18
4	1,14	2,13	2,78
5	1,11	2,02	2,57
6	1,09	1,94	2,45
7	1,08	1,89	2,36
8	1,07	1,86	2,31
9	1,06	1,83	2,26
10	1,05	1,81	2,23

Tekrarlanabilirliğin değerlendirmesi: Analitik yöntemlerin tekrarlanabilirliğinin kabul edilebilirliği hakkında Horwitz eşitliğinden yararlanılabilir. Horwitz eşitliği kullanılarak Tekrarlanabilirlik %RSD_r değerleri, izelge 3.10’da verilen analit konsantrasyonuna göre beklenen kesinlik (tekrarlanabilirlik) %RSD_r değerleri tablosuna göre değerlendirilir. Tekrarlanabilirlik için Horwitz eşitliğinden hesaplanan birleştirilmiş standart sapma tablosu da izelge 3.11’de verildi (İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2, İnt.Kyn.3).

Çizelge 3.10 Analit konsantrasyonuna göre beklenen kesinlik %RSD_r tablosu.

Analit (%)	Birim	%RSD _r
100	%100	%1,3
10	%10	%1,9
1	%1	%2,7
0,01	%0,1	%3,7
0,001	100 ppm (mg/kg)	%5,3
0,0001	10 ppm (mg/kg)	%7,3
0,00001	1 ppm (mg/kg)	%11
0,000001	100 ppb (µg/kg)	%15
0,0000001	10 ppb (µg/kg)	%21
0,00000001	1 ppb (µg/kg)	%30

Çizelge 3.11 Horwitz eşitliğinden hesaplanan %RSD_r tablosu.

Konsantrasyon	Ktle fraksiyonu (C)	Tekrarlanabilirlik (PRSD _r)
%100	1,0	%1
%10	0,1	%1,5
%1	0,01	%2
%0,1	0,001	%3
%0,01	0,0001	%4
10 µg/g (ppm)	0,00001	%6
1 µg/g	0,000001	%8
10 µg/kg (ppb)	0,0000001	%15

Çizelge 3.11’de verilen konsantrasyon derişimleri haricinde çalışma yürütülmüş olduğu için, tekrarlanabilirlik bağlı standart sapma değerlendirmesinde Horwitz eşitliği formülleri denklem (3.15), denklem (3.16) kullanılarak modifiye Horwitz eşitliği değeri elde edildi. Hesaplanan değer ile denklem (3.17) kullanılarak HorRat_r değeri bulundu. HorRat_r≤1 içinde kalan HorRat değerleri kabul edilebilir olur iken, değer>2 ise, yöntemin daha fazla optimizasyona ihtiyaı vardır. Bulunan HorRat_r değerlerinin uygunluk kriteri

$HorRat_r \leq 1$ olarak 1'den küçük olması durumdan uygun olduğuna karar verilir ve tekrarlanabilirliğin değerlendirilmesi yapılmış olur (Gonzalez ve Herrador 2007, Wehling ve Devries 2012, AOAC 2012, Islam vd. 2021, İnt.Kyn.3).

$$\%RSD_{RH} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (3.15)$$

RSD_{RH} (%) = Horwitz eşitliğinden hesaplanan ara kesinlik yüzde birleştirilmiş standart sapma

C = Çalışılan konsantrasyon seviyesi kütle fraksiyonu

$$\%RSD_{rH} = \%RSD_{RH} \times 0,66 \quad (3.16)$$

RSD_{rH} (%) = Horwitz eşitliğinden hesaplanan tekrarlanabilirlik yüzde birleştirilmiş standart sapma

RSD_{RH} (%) = Horwitz eşitliğinden hesaplanan ara kesinlik yüzde birleştirilmiş standart sapma

$$HorRat_r = \frac{RSD_r}{RSD_{rH}} \quad (3.17)$$

$HorRat_r$ = Tekrarlanabilirlik için hesaplanan HorRat değeri

RSD_r (%) = Laboratuvarın kendi çalışmasında bulduğu tekrarlanabilirlik yüzde birleştirilmiş standart sapma

RSD_{rH} (%) = Horwitz eşitliğinden hesaplanan tekrarlanabilirlik yüzde birleştirilmiş standart sapma

b) Ara Kesinlik

Ara kesinlik (R), bir metodun aynı laboratuvarında, aynı cihazla/metotla, aynı uygulama koşulları altında, farklı kişiler tarafından geniş zaman aralığında, aynı veya benzer matrikslerde elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür. s_R , RSD_R veya $\%RSD_R$ ile ifade edilir. Ara kesinlik çalışmasında iki analist tarafından farklı zamanlarda elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak yapıldı. 3.6.2.2 bölümü a başlığındaki

tekrarlanabilirlik için yapılan tüm test değerlendirme aşamaları ara kesinlik verileri içinde uygulandı (İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

Ara kesinliğin değerlendirilmesi: Ara kesinlik bağıl standart sapma değerlendirmesinde denklem (3.15) ile Horwitz değeri elde edildi. Denklem (3.18) kullanılarak $HorRat_R$ değeri bulundu. Bulunan $HorRat_R$ değerinin uygunluk kriteri olan $HorRat_R \leq 1$ olarak 1'den küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve ara kesinliğin değerlendirilmesi yapılmış olur (Gonzalez ve Herrador 2007, Wehling ve Devries 2012, AOAC 2012, İslam vd. 2021, İnt.Kyn.3).

$$HorRat_R = \frac{RSD_R}{RSD_{RH}} \quad (3.18)$$

RSD_R (%) = Laboratuvarın kendi çalışmasında bulunduğu ara kesinlik birleştirilmiş standart sapma

RSD_{RH} (%) = Horwitz eşitliğinden hesaplanan ara kesinlik birleştirilmiş standart sapma

3.6.3 Tespit Limiti (LOD) / Tayin Limiti (LOQ)

Eurachem, AOAC, IUPAC gibi uluslararası referanslarda sınır derişimi olarak ifade edilen LOD ve LOQ terimleri kullanılmıştır. LOD, bir ölçüm metodu ile güvenli bir şekilde tespit edilen en düşük analit derişimi olarak tanımlanır. LOQ ise, kabul edilebilir kesinlikte ve doğrulukta ölçülebilen en düşük analit derişimi olarak ifade edilir. Raporlanabilen sınır olarak da bilinir. EURACHEM rehberinde LOD ve LOQ belirlenmesi ile ilgili kullanılabilecek metotlar açıklanmıştır. EURACHEM rehberine göre, LOD ve LOQ belirlenmesi için kullanılabilecek yöntemler şunlardır:

- 10 tekrar olacak şekilde blank analiz edilir; standart sapması (s) hesaplanır. $LOD = \text{Ortalama blank konsantrasyonu} + 3s$
- 10 tekrar olacak şekilde, mümkün olan en düşük konsantrasyonda spike edilmiş blank analiz edilir (örneğin, 10 ppb spike); standart sapması hesaplanır. $LOD = 0 + 3s$
- 10 tekrarlı, blank ve en düşük derişimde spike ile blank analiz edilir (10 ppb spike vb); standart sapması hesaplanır. $LOD = \text{Ortalama blank derişimi} + 10s$
- $LOQ = LOD \times 3,33$

Elde edilen verilerden hesaplanan standart sapma ile denklem (3.19) kullanılarak LOD değerleri ve denklem (3.20) kullanılarak LOQ değerleri hesaplandı (Gonzalez ve Herrador 2007, Ribeiro ve Germano 2015, İnt.Kyn.1, İnt.Kyn.2).

a) Hesaplanan LOQ değerlerinin değerlendirilmesi: LOQ değerlerinin doğruluğu LOQ seviyesinde analit içeren üç tekrarlı çalışma yapıp denklem (3.21) kullanılarak hesaplanan standart sapma ($s_{hesaplanan}$) ile LOQ değerlendirilir. $s_{hesaplanan} < s_{kritik}$ olacak şekilde $s_{hesaplanan}$ değer küçük olduğunda uygun kabul edilir ve bulunan LOQ değerinin kontrolü yapılmış olur.

$$LOD = 0 + 3 \times s \quad (3.19)$$

$$LOQ = 0 + 10 \times s \quad (3.20)$$

LOQ = Tayin limiti

LOD = Tespit limiti

s = LOD ve LOQ hesabında kullanılan standart sapma

$$s_{kritik} = \frac{x_{LOQ} \cdot \sqrt{n}}{3 \cdot t_{fia}} \quad (3.21)$$

x_{LOQ} = Validasyon çalışması ile hesaplanan LOQ seviyesi

s_{kritik} = Analit eklenmiş numunelerin kabul edilecek maksimum standart sapması

n = Analit eklenmiş numune sayısı (3 tekrar)

t_{fia} = t dağılımı tablosunda $f=n-1$ ve $\alpha=0,05$ ($P=95\%$)

3.6.4 Seçicilik

Seçicilik, yöntemin örnekte girişim oluşturabilecek diğer bileşiklerin varlığında incelenen bileşikler ayırabilme ve doğru tanımlayabilme yeteneği olarak ifade edilebilir. Seçicilik parametresinde numuneye farklı analitler eklenerek girişim oluşturup oluşturmadığına bakılır. İstenilen bileşiklerin girişim etkisi olmadan ve alıkonma zamanlarında $\pm 0,1$ dk toleransla uyumlu görülmesi beklenir. Girişim yapabilecek bileşikler eklenmeden ve

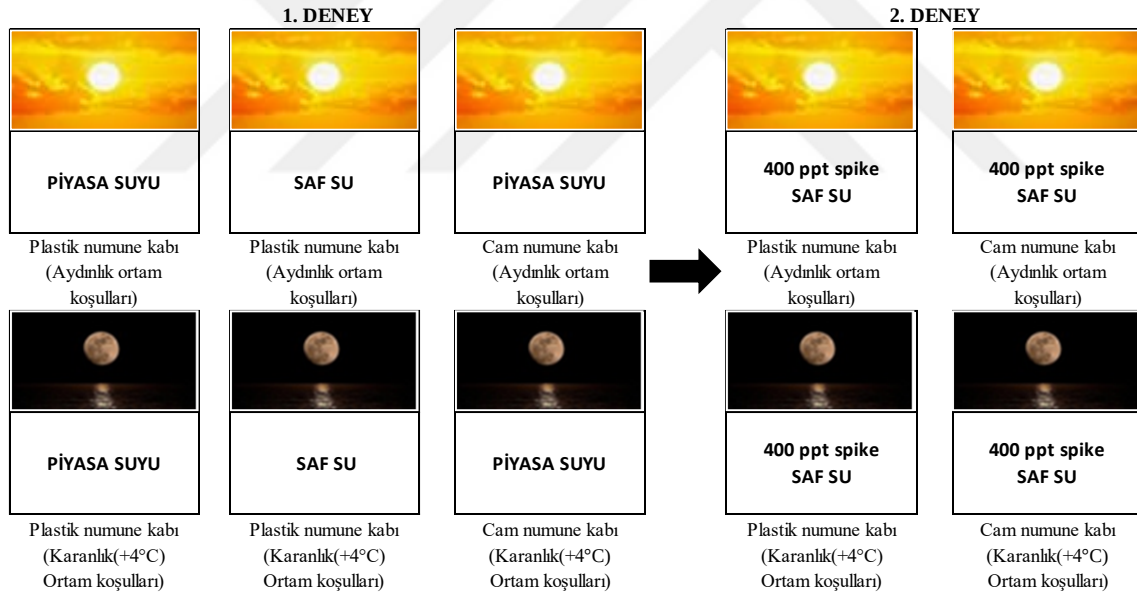
eklendikten sonraki sonuçlar arasında anlamlı bir fark olup olmadığına dair t testi ile $t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{tablo}}$ olacak şekilde $t_{\text{hesaplanan}}$ değer küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve seçicilik parametresi için yapılan iki farklı çalışmanın ortalamaları arasında fark olup olmadığı t-testi ile kontrol edilmiş olur (Shee vd. 2022, Kablan vd. 2023).

3.6.5 Sağlamlık

Sağlamlık, bir deney yönteminin sonuçlarını etkileyebilecek olan parametreler üzerinde yapılacak ufak değişikliklerin sonuca olan etki seviyelerinin belirlenmesine denir. Bu etkilerin istatistiksel olarak önemsiz olması yöntemin, çalışılan parametreler özelinde sağlam olduğunu gösterir. Sağlamlık çalışmasında etki seviyelerini belirlemek amacıyla yöntem üzerinde etkisi olan değişkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Muhtemel nicel ve nitel değişikliklere örnek olarak yöntem değişkenleri (aletli analizlerde; mobil faz bileşimi, kolon sıcaklığı, farklı kolon; farklı seri, üretici, özütleme süresi, özütleme çözücüsü, çözücülerin saflığı veya üreticisi, mobil faz akış hızı vb.) ve çevresel şartlar (laboratuvar sıcaklığı, nem vb.) verilebilir. Analiz sonuçları analiz şartlarında yapılan küçük değişikliklere karşı hassas değilse metot sağlamdır. Sağlamlık çalışmalarında enjeksiyon hacmi, çalkalama süresi ve inlet sıcaklık parametrelerinde değişiklik yapılarak gerçekleştirildi. Sağlamlık çalışmasında yürütülen birinci deneyde (metot-1); enjeksiyon hacmi: 1,5 µL, çalkalama süresi: 50 dk, inlet sıcaklık: 255 °C ikinci deneyde (metot-2); enjeksiyon hacmi: 2,5 µL, çalkalama süresi: 40 dk, inlet sıcaklık: 265 °C olarak 40 ppt konsantrasyonda altı tekrarlı çalışmalar gerçekleştirildi. Tez kapsamında çalışılan metotta enjeksiyon hacmi: 2 µL, çalkalama süresi: 45 dk, inlet sıcaklık: 260 °C olarak 40 ppt konsantrasyonda altı tekrarlı çalışma yapıldı. Çalışılan metotta yapılan altı tekrarlı sonuçlar ile birinci deney ve ikinci deney sonuçlarına göre hesaplanan t-değerleri, %95 güven aralığında serbestlik derecelerine (n-1) göre belirlenen Şekil 3.21’de yer alan t-tablo değerleri ile karşılaştırılarak $t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{tablo}}$ olacak şekilde $t_{\text{hesaplanan}}$ değer küçük olduğunda uygun olduğuna karar verilir ve sağlamlık parametresi için gerçekleştirilen iki farklı çalışmanın ortalamaları arasında fark olup olmadığı t-testi ile kontrol edilmiş olur (Karalomlu 2014, GTHB 2018).

3.7 Deneysel Yürütülen Çalışmalar

Piyasadan temin edilen içme sularında altı hedef PAH bileşiğinin oluşumunu çevresel koşullar (güneşli ve karanlık) altında piyasa suyu, saf su ile plastik ve cam kaplarda 1.-2.-3.-4.-5.-6.-7.-8.-11. haftalarda, içerisinde numuneler alınarak olası altı hedef PAH bileşiğinin takibi Şekil 3.7’de gösterildiği gibi gerçekleştirildi. İçme sularındaki olası PAH bileşiklerinin plastik ve cam numune kaplarındaki adsorpsiyon etkisi göz önüne alınarak bir önceki çalışmanın devamı olarak saf suya 400 ppt konsantrasyon olacak şekilde standart ekleme yöntemiyle aydınlık ve karanlık ortam koşulları ile plastik ve cam numune kapları kullanılarak 0.Gün, 1.Gün, 2.Gün, 5.Gün ve 15.Günlerde numuneler alınarak analizi yapılarak deneyler gerçekleştirildi. İçme sularının konulduğu kabın cinsinin ve muhafaza şartlarının bu noktada önem arz ettiği gösterilmeye çalışıldı (Agboola ve Benson 2021, Jose ve Jordao 2022).



Şekil 3.7 Tez kapsamındaki 6 hedef PAH bileşik için planlanan 2 deneyin şeması.

4. BULGULAR

4.1 Validasyon Parametreleri

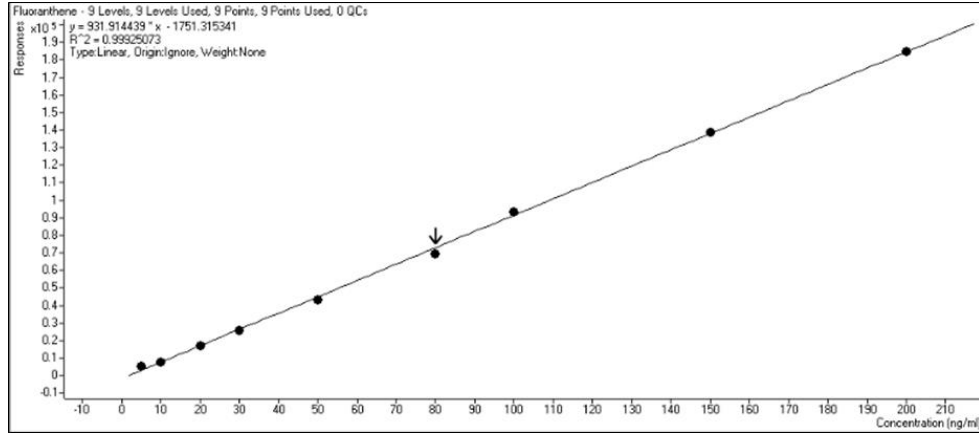
4.1.1 Doğrusallık / Çalışma Aralığı

İncelenen her bir PAH bileşiği için seçilen iyonlar ve bileşiklerin geliş zamanları Çizelge 4.1’de gösterildi.

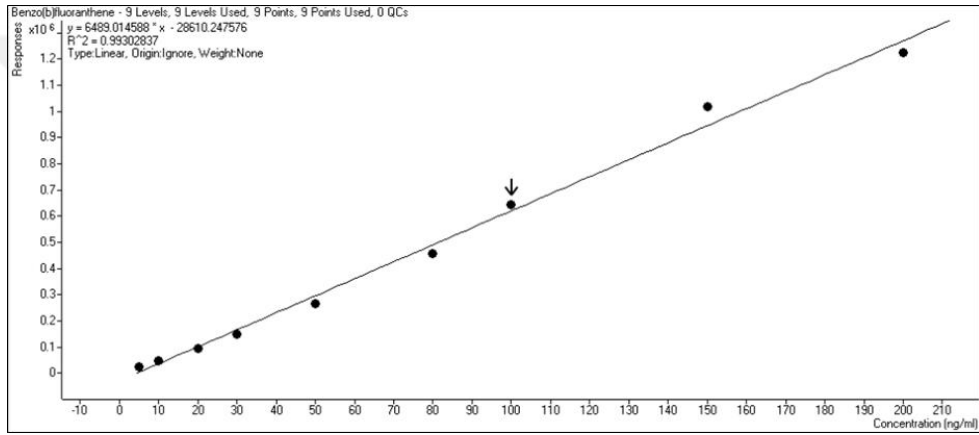
Çizelge 4.1 Validasyon çalışmasında incelenen 6 PAH bileşiğinin çıkış zamanı ve target/referans iyonları.

Bileşik	Çıkış Zamanı (dk)	Target/Referans İyon
Floranten	22,508	201>100
Benzo[b]loranten	32,452	252>250
Benzo[k]loranten	32,522	252>250
Benzo[a]piren	33,521	252>250
İndeno[1,2,3-cd]piren	38,091	276>274
Benzo[ghi]perilen	39,264	276>274

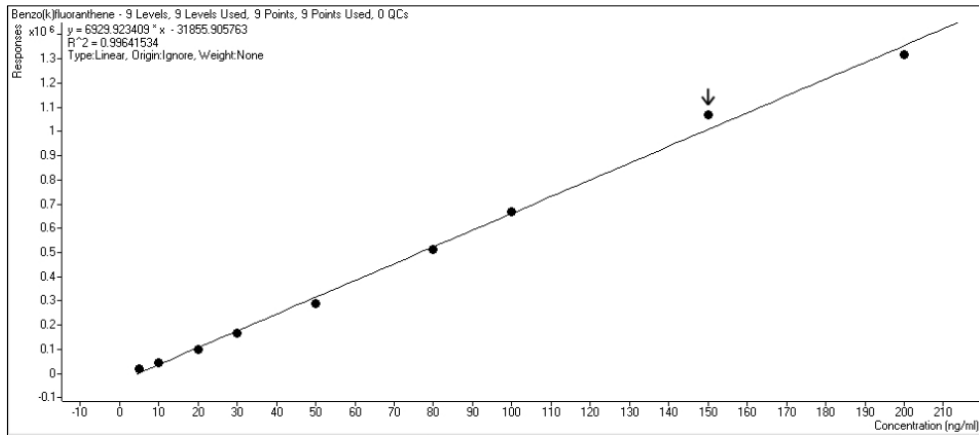
Doğrusallığın tespiti için sertifikalı PAH standartları kullanılarak 5 ppt-200 ppt konsantrasyon aralığında çizilen kalibrasyon eğrilerine ait doğrusal (lineer) grafikler elde edildi. İncelenen her bir PAH bileşiği için korelasyon katsayı (R^2) değerleri şu şekilde; floranten parametresi için 0,999, benzo[b]loranten parametresi için 0,993, benzo[k]loranten parametresi için 0,996, benzo[a]piren parametresi için 0,998, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için 0,998, benzo[ghi]perilen parametresi için 0,998 olarak lineer grafikler bulundu ve Çizelge 4.2’de denklemleriyle birlikte verildi. İncelenen PAH bileşiklerine ait kalibrasyon grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterildi.



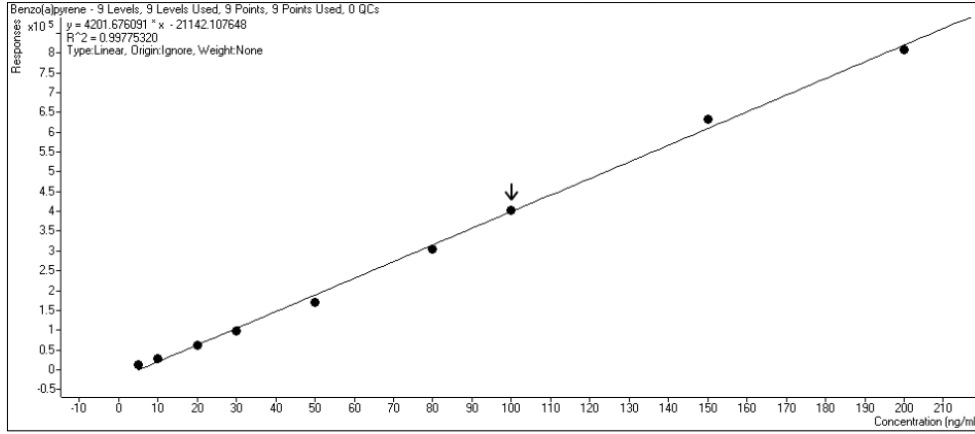
Şekil 4.1 Floranten bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).



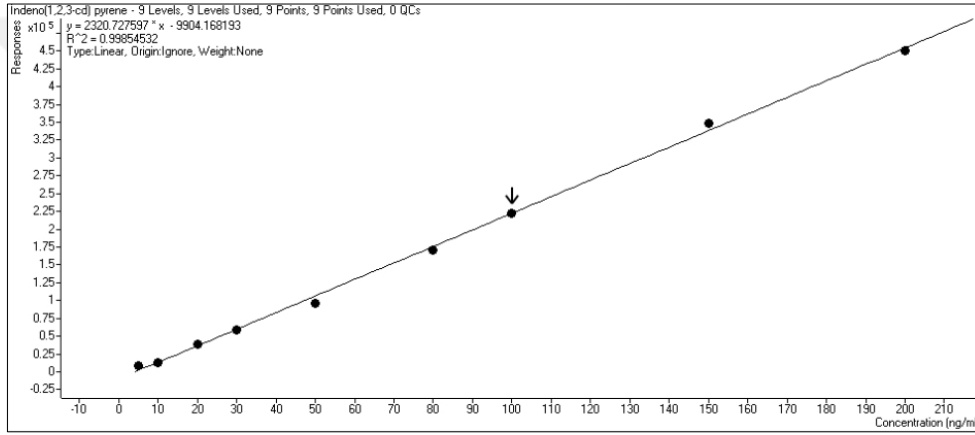
Şekil 4.2 Benzo[b]floranten bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).



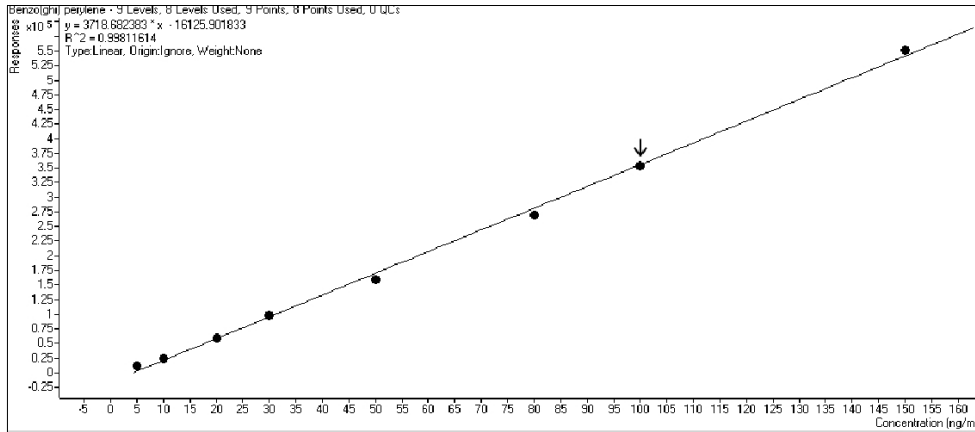
Şekil 4.3 Benzo[k]floranten bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).



Şekil 4.4 Benzo[a]piren bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).



Şekil 4.5 İndeno[1,2,3-cd]piren bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,2 ppb).



Şekil 4.6 Benzo[ghi]perilen bileşiğine ait kalibrasyon grafiği (0,005 ppb-0,15 ppb).

Çizelge 4.2 Altı PAH bileşiği için kalibrasyon fonksiyonuyla hesaplanan lineer korelasyon denklemi ve korelasyon katsayıları.

Bileşik	Denklem ($y=ax+b$)	R^2
Floranten	$y=931,91x-1751,315$	0,999
Benzo[b]floranten	$y=6489,01x-28610,25$	0,993
Benzo[k]floranten	$y=6929,92x-31855,91$	0,996
Benzo[a]piren	$y=4201,676x-21142,11$	0,998
İndeno[1,2,3-cd]piren	$y=2320,73x-9904,17$	0,999
Benzo[ghi]perilen	$y=3718,68x-16125,90$	0,998

4.1.2 Doğruluk

4.1.2.1 Gerçeklik ve Geri Kazanım

3.6.2.1 bölümünde belirtilen geri kazanım çalışmasında ara kesinlik verilerinin incelenen her bir PAH bileşiği için geri kazanım değerlerinin AOAC kriteri olan %40-120 aralığında yer alması durumuna göre değerlendirildi. Tez kapsamında yürütülen çalışmalarda her bir tekrar verisi için geri kazanım değerlendirmesi yapılarak Çizelge 4.3'te gösterildi. İki analist tarafından üç farklı konsantrasyondaki ortalama geri kazanım değer aralıkları şu şekilde; 1. konsantrasyon için %101,47-106,80 aralığında, 2. konsantrasyon için %84,48-99,80 aralığında, 3. konsantrasyon için %87,49-100,39 aralığında bulundu. Her bir parametre için üç konsantrasyonda da AOAC kriterlerinde yer alan %40-120 aralığına uygun bulunduğu Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te gösterildi.

Çizelge 4.3 10 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
	Gerçek Değer	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	Min. % GK	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
	Mak. % GK	120,000	120,000	120,000	120,000	120,000	120,000
1. Kişi % Geri Kazanım	Gün-1	102,22	104,83	109,69	102,36	106,49	107,64
	Gün-2	106,10	93,97	104,34	101,16	108,25	105,01
	Gün-3	90,33	95,03	104,21	96,19	105,03	100,57
	Gün-4	108,83	99,01	106,62	103,10	103,79	92,70

Çizelge 4.3 (Devam) 10 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.

2.Kişi	Değerlendirme	Gün-5	94,95	99,17	109,78	95,80	108,88	109,78
		Gün-6	109,84	109,35	105,62	105,22	103,03	97,54
		Gün-1	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-2	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-3	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-4	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-5	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-6	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	%Geri Kazanım	Gün-1	92,33	90,87	100,08	96,60	109,85	104,96
		Gün-2	106,56	107,35	107,82	102,51	109,86	110,39
		Gün-3	91,32	92,47	96,34	97,57	102,32	101,36
		Gün-4	104,81	107,10	106,62	106,57	109,06	110,98
		Gün-5	109,30	109,53	108,61	108,80	105,60	111,68
		Gün-6	102,53	108,93	107,82	102,11	109,39	100,04
Değerlendirme	Gün-1	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	
	Gün-2	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	
	Gün-3	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	
	Gün-4	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	
	Gün-5	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	
	Gün-6	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	
Genel Geri Kazanım	Ortalama Değer	10,16	10,15	10,56	10,15	10,68	10,44	
	Ortalama% GK	101,59	101,47	105,63	101,50	106,80	104,39	
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	

Çizelge 4.4 50 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
1. Kişi	Gerçek Değer	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
	Min. % GK	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
	Mak. % GK	120,000	120,000	120,000	120,000	120,000	120,000
	Gün-1	93,05	85,29	93,06	85,09	80,20	80,17
	Gün-2	106,67	89,64	90,65	86,64	86,43	81,01
	Gün-3	91,08	84,59	90,64	80,72	81,57	82,96
	Gün-4	107,85	103,33	102,28	99,21	90,17	91,12
	Gün-5	94,40	89,78	96,10	86,51	87,43	85,31
	Gün-6	107,64	99,51	102,97	103,76	94,58	88,17
Değerlendirme	Gün-1	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-2	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-3	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.4 (Devam) 50 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.

2. Kişi %Geri Kazanım	Gün-4	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-5	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-6	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-1	104,48	94,48	90,14	98,52	91,97	82,77
	Gün-2	93,68	87,88	91,89	83,71	84,83	82,90
	Gün-3	91,93	88,35	90,26	82,19	82,44	81,93
	Gün-4	109,58	103,22	95,57	103,94	90,02	89,27
	Gün-5	92,11	85,98	100,57	91,56	88,01	86,64
	Gün-6	106,08	89,12	100,58	86,37	80,31	81,55
	Gün-1	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-2	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-3	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-4	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-5	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-6	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Ortalama Değer	49,94	45,88	47,70	45,34	43,25	42,24
	Ortalama% GK	99,88	91,76	95,39	90,68	86,50	84,48
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.5 100 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
	Gerçek Değer	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
	Min. % GK	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000	40,000
	Mak. %GK	120,000	120,000	120,000	120,000	120,000	120,000
1. Kişi %Geri Kazanım	Gün-1	100,00	103,26	106,83	98,78	90,73	91,65
	Gün-2	91,78	99,12	89,89	97,34	83,69	86,25
	Gün-3	81,23	86,47	84,23	84,97	81,08	81,84
	Gün-4	111,36	110,22	119,83	108,74	95,26	95,32
	Gün-5	96,85	88,11	95,87	92,85	88,03	85,65
	Gün-6	99,92	90,19	93,50	92,15	86,39	90,02
Değerlendirme	Gün-1	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-2	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-3	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-4	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-5	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Gün-6	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
2. Kişi %GK	Gün-1	100,50	97,24	91,84	97,62	85,62	83,97
	Gün-2	108,42	100,59	104,61	98,69	90,90	90,41

Çizelge 4.5 (Devam) 100 ppt konsantrasyondaki ara kesinlik geri kazanım sonuçları.

Genel Geri Kazanım	Değerlendirme	Gün-3	93,26	89,58	83,70	85,00	82,05	80,05
		Gün-4	114,32	114,35	118,20	108,74	99,56	90,16
		Gün-5	102,56	92,02	97,69	92,85	81,72	88,44
		Gün-6	104,54	91,56	92,03	89,45	84,91	86,92
		Gün-1	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-2	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
	Ortalama Değer	Gün-3	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-4	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-5	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Gün-6	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
		Ortalama Değer	100,39	96,89	98,18	95,60	87,49	87,56
		Ortalama% GK	100,39	96,89	98,18	95,60	87,49	87,56
		Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

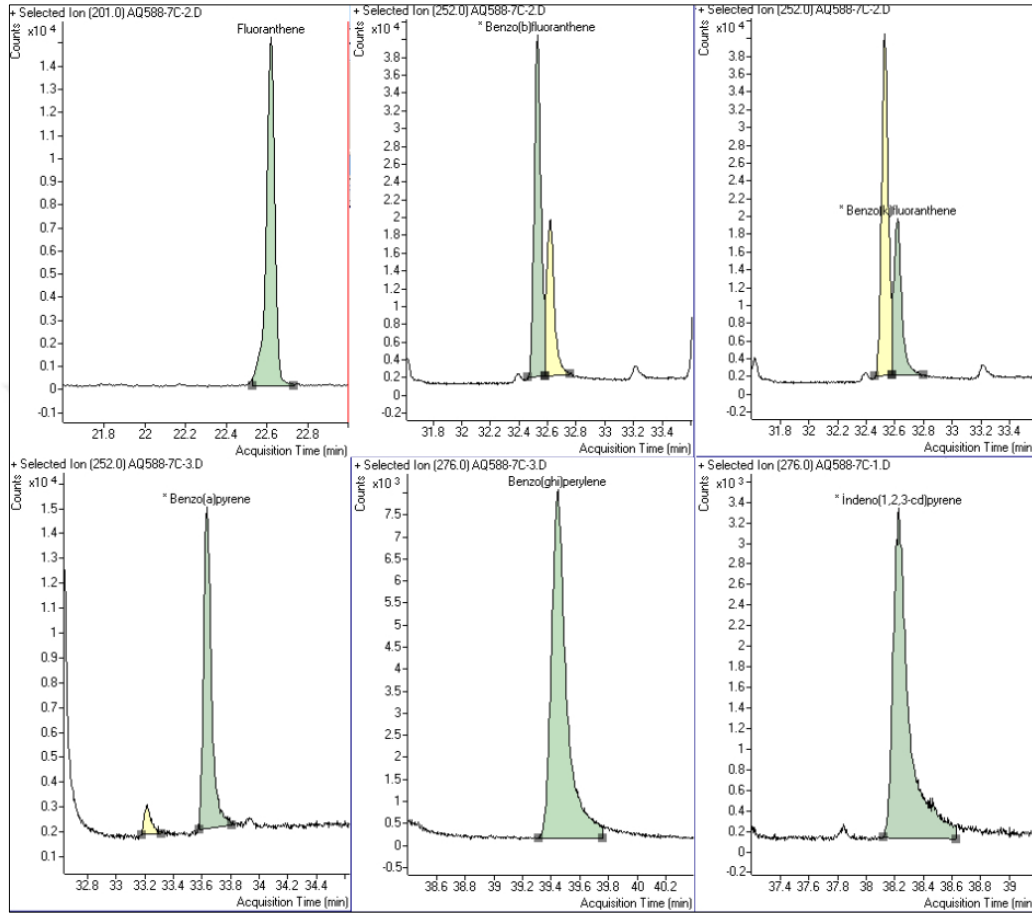
3.6.2.1 bölümünde belirtilen gerçeklik çalışmasındaki yeterlilik test için, dış kalite numunesinin prosedüründe yer alan 1:1000 kat seyreltme yapılarak (500 mL balon joje içerisine 500 µL dış kalite numunesi eklenir) SPME işlem basamakları uygulandı. Kalibrasyon ve dış kalite numuneleri ekstrakte edildikten sonra GC-MS cihazında okutulup incelenen her bir PAH bileşiği için lineer doğru grafikleri elde edildi. Korelasyon katsayıları (R^2) >0,99 olarak bulundu. Üç tekrarlı dış kalite numunesinin ortalaması ile ilgili dış kalite sitesinden z-skor hesaplaması yapıldı. Floranten parametresi z-skoru:0,73; benzo[b]floranten parametresi z-skoru:-0,01; benzo[k]floranten parametresi z-skoru:0,12; benzo[ghi]perilen parametresi z-skoru:-0,33; benzo[a]piren parametresi z-skoru:-0,38; indeno[1,2,3-cd]piren parametresi z-skoru:-0,04 olarak bulundu. İncelenen tüm bileşiklerin atanan değere göre hesaplanan z-skor sonuçları $-2 \leq z\text{-skor} \leq 2$ aralığında uygun çıktı ve Çizelge 4.6’da gösterildi. Örnek bir pik spektrumu Şekil 4.6’da verildi.

Çizelge 4.6 Yeterlilik testine ait veriler ve hesaplamalar.

	Floranten	Benzo[b] floranten	Benzo[k] floranten	Benzo[a] piren	İndeno [1,2,3-cd]piren	Benz[ghi] perilen
Dış Kalite tekrar-1	50,57	23,11	10,77	9,32	7,58	14,43
Dış Kalite tekrar-2	48,44	22,17	10,11	8,89	7,68	14,83
Dış Kalite tekrar-3	48,71	23,34	10,86	9,77	8,1	15,35
Ortalama sonuç (ng/L)	49,24	22,87	10,58	9,33	7,79	14,87
Atanan Değer (ng/L)	45,9	22,89	10,35	9,7	7,86	15,52

Çizelge 4.6 (Devam) Yeterlilik testine ait veriler ve hesaplamalar.

Hesaplanan Z-skor	0,73	-0,01	0,12	-0,38	-0,04	-0,33
Z-skor Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun



Şekil 4.7 Yeterlilik test çalışmasındaki örnek bir tekrar çalışmaya ait pik spektrumları.

4.1.2.2 Kesinlik

a) Tekrarlanabilirlik

3.6.2.2 bölümü a başlığında belirtilen tekrarlanabilirlik çalışmalarına ait üç farklı konsantrasyonda (10 ppt, 50 ppt ve 100 ppt) iki analist'e ait genel istatistiksel hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalarda incelenen her bir PAH için %RSD_r değerleri sırasıyla şu şekilde; floranten parametresi için %1,521-5,250 aralığında, benzo[b] floranten parametresi için %1,136-2,516 aralığında, benzo[k]floranten parametresi için %2,114-4,688 aralığında, benzo[a]piren parametresi için 1,359-4,397 aralığında, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için %2,093-5,043 aralığında, benzo[ghi]perilen

parametresi için %1,474-3,000 aralığında bulundu (Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9, Çizelge 4.10, Çizelge 4.11, Çizelge 4.12).

Çizelge 4.7 10 ppt konsantrasyondaki 1. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	10,617	10,538	10,290	10,990	10,636	10,655
	Tekrar-2	10,974	10,669	9,677	10,724	10,651	10,757
	Tekrar-3	10,686	10,499	9,947	10,878	10,830	10,843
	Tekrar-4	10,586	10,221	10,502	10,258	10,327	10,373
	Tekrar-5	10,554	10,834	10,413	10,874	10,604	10,464
	Tekrar-6	10,828	10,969	9,819	10,500	10,987	10,639
Veri Analizi	Ortalama	10,707	10,621	10,108	10,704	10,672	10,622
	Standart Sapma	0,163	0,265	0,339	0,276	0,223	0,176
	RSD _r	0,015	0,025	0,034	0,026	0,021	0,017
	%RSD _r	1,521	2,491	3,359	2,582	2,093	1,660
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	0,027	0,070	0,115	0,076	0,050	0,031
	En küçük değer	10,554	10,221	9,677	10,258	10,327	10,373
	En büyük değer	10,974	10,969	10,502	10,990	10,987	10,843

Çizelge 4.8 10 ppt konsantrasyondaki 2. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	10,190	10,559	10,721	10,122	10,507	10,072
	Tekrar-2	10,425	10,339	9,665	10,332	10,581	10,557
	Tekrar-3	10,825	10,208	9,995	10,333	10,092	10,556
	Tekrar-4	10,640	10,638	10,572	10,463	10,986	10,970
	Tekrar-5	10,773	10,654	9,917	10,069	10,785	10,447
	Tekrar-6	10,185	10,485	10,450	10,610	10,917	10,852
Veri Analizi	Ortalama	10,506	10,480	10,220	10,321	10,645	10,576
	Standart Sapma	0,283	0,176	0,419	0,203	0,328	0,317
	RSD _r	0,027	0,017	0,041	0,020	0,031	0,030
	%RSD _r	2,695	1,683	4,100	1,970	3,085	3,000
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	0,080	0,031	0,176	0,041	0,108	0,101
	En küçük değer	10,185	10,208	9,665	10,069	10,092	10,072
	En büyük değer	10,825	10,654	10,721	10,610	10,986	10,970

Çizelge 4.9 50 ppt konsantrasyondaki 1. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	51,506	42,822	44,470	42,264	43,884	40,278
	Tekrar-2	44,725	43,722	41,983	45,273	44,809	40,698
	Tekrar-3	45,035	44,799	41,772	44,416	42,009	42,269
	Tekrar-4	47,292	42,766	43,026	46,557	44,059	41,510
	Tekrar-5	46,822	43,660	42,114	43,534	42,912	41,753
	Tekrar-6	48,365	42,339	41,179	41,330	46,036	40,644
Veri Analizi	Ortalama	47,291	43,351	42,424	43,896	43,951	41,192
	Standart Sapma	2,483	0,892	1,167	1,930	1,411	0,769
	RSD _r	0,052	0,021	0,028	0,044	0,032	0,019
	%RSD _r	5,250	2,057	2,751	4,397	3,210	1,866
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	6,163	0,795	1,362	3,725	1,990	0,591
	En küçük değer	44,725	42,339	41,179	41,330	42,009	40,278
	En büyük değer	51,506	44,799	44,470	46,557	46,036	42,269

Çizelge 4.10 50 ppt konsantrasyondaki 2. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	54,764	45,554	43,883	48,457	51,755	45,648
	Tekrar-2	53,585	45,021	44,136	48,561	49,838	44,658
	Tekrar-3	54,028	45,622	49,318	45,384	47,812	43,142
	Tekrar-4	48,637	44,832	46,201	48,654	48,189	44,241
	Tekrar-5	51,639	44,227	45,320	46,197	46,143	42,747
	Tekrar-6	53,975	44,987	48,013	47,664	45,072	43,415
Veri Analizi	Ortalama	52,772	45,040	46,145	47,486	48,135	43,975
	Standart Sapma	2,282	0,512	2,163	1,384	2,427	1,082
	RSD _r	0,043	0,011	0,047	0,029	0,050	0,025
	%RSD _r	4,324	1,136	4,688	2,914	5,043	2,459
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	5,208	0,262	4,679	1,914	5,892	1,170
	En küçük değer	48,637	44,227	43,883	45,384	45,072	42,747
	En büyük değer	54,764	45,622	49,318	48,654	51,755	45,648

Çizelge 4.11 100 ppt konsantrasyondaki 1. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	93,359	86,318	84,774	85,450	85,772	80,818
	Tekrar-2	93,491	81,085	86,380	82,666	83,720	81,158
	Tekrar-3	90,231	81,194	87,585	82,683	82,254	81,838
	Tekrar-4	87,476	84,724	83,565	82,702	80,826	82,814
	Tekrar-5	91,855	82,677	85,849	84,251	80,459	84,144
	Tekrar-6	91,621	83,489	80,999	83,237	80,886	82,437
Veri Analizi	Ortalama	91,339	83,248	84,859	83,498	82,319	82,201
	Standart Sapma	2,245	2,044	2,337	1,134	2,080	1,212
	RSD _r	0,025	0,025	0,028	0,014	0,025	0,015
	%RSD _r	2,458	2,455	2,754	1,359	2,527	1,474
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	5,041	4,177	5,461	1,287	4,326	1,468
	En küçük değer	87,476	81,085	80,999	82,666	80,459	80,818
	En büyük değer	93,491	86,318	87,585	85,450	85,772	84,144

Çizelge 4.12 100 ppt konsantrasyondaki 2. analist tekrarlanabilirlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	94,462	82,362	84,571	80,600	82,090	82,659
	Tekrar-2	89,980	83,177	83,568	79,835	81,637	80,288
	Tekrar-3	91,313	82,334	80,141	85,186	85,878	81,365
	Tekrar-4	90,250	86,257	81,733	84,252	85,400	81,213
	Tekrar-5	90,748	81,777	84,674	80,150	81,720	82,006
	Tekrar-6	93,067	86,536	82,806	80,737	82,755	84,711
Veri Analizi	Ortalama	91,637	83,741	82,916	81,793	83,247	82,040
	Standart Sapma	1,766	2,107	1,753	2,308	1,901	1,531
	RSD _r	0,019	0,025	0,021	0,028	0,023	0,019
	%RSD _r	1,927	2,516	2,114	2,822	2,283	1,867
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	3,117	4,440	3,074	5,326	3,613	2,345
	En küçük değer	89,980	81,777	80,141	79,835	81,637	80,288
	En büyük değer	94,462	86,536	84,674	85,186	85,878	84,711

David Testi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan David testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak tekrarlanabilirlik verilerine ait üç farklı konsantrasyondaki iki analist'e ait normal dağılım testi hesaplandı. Floranten parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,260-2,732$

aralığında benzo[b]floranten parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,258-2,825$ aralığında, benzo[k]floranten parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,430-2,819$ aralığında, benzo[a]piren parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,319-2,708$ aralığında, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,231-2,955$ aralığında, benzo[ghi]perilen parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,590-2,888$ aralığında bulundu. David tablo değeri olan $q_{\text{tablo}}=3,095$ incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $q_{\text{hesaplanan}} < q_{\text{tablo}}$ olacak şekilde hesaplanan $q_{\text{hesaplanan}}$ değerleri küçük bulunduğu için tekrarlanabilirlik şartlarında aykırı değer olmadığı ve tüm verilerin normal dağılım içerisinde uygun çıktığı Çizelge 4.13'te gösterildi.

Çizelge 4.13 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik David testi sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt 1.kişi	David						
	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,577	2,825	2,430	2,648	2,955	2,666
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
10 ppt 2.kişi	David						
	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,260	2,527	2,520	2,658	2,724	2,832
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
50 ppt 1.kişi	David						
	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,732	2,759	2,819	2,708	2,854	2,590
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
50 ppt 2.kişi	David						
	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,685	2,725	2,513	2,363	2,753	2,682
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
100 ppt 1.kişi	David						
	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,679	2,560	2,818	2,454	2,555	2,745
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
100 ppt 2.kişi	David						
	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,538	2,258	2,586	2,319	2,231	2,888
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım

Grubbs Testi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan Grubbs testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak tekrarlanabilirlik verilerine ait üç farklı konsantrasyonda iki analist'e ait $G_{\text{küçük}}$ ve $G_{\text{büyük}}$ değerleri için sapan değer olup olmadığına dair hesaplamalar yapıldı. Floranten parametresi için $G_{\text{küçük}}=0,938-1,812$ $G_{\text{büyük}}=0,873-1,698$ aralıklarında, benzo[b]floranten parametresi için $G_{\text{küçük}}=0,932-1,589$ $G_{\text{büyük}}=0,983-1,623$ aralıklarında, benzo[k]floranten parametresi için $G_{\text{küçük}}=1,046-1,652$ $G_{\text{büyük}}=1,003-1,752$ aralıklarında, benzo[a]piren parametresi için $G_{\text{küçük}}=0,734-1,615$ $G_{\text{büyük}}=0,844-1,721$ aralıklarında, indeno[1,2,3-cd] piren parametresi için $G_{\text{küçük}}=0,847-1,684$ $G_{\text{büyük}}=1,040-1,660$ aralıklarında, benzo[ghi] perilen parametresi için $G_{\text{küçük}}=1,136-1,588$ $G_{\text{büyük}}=1,243-1,744$ aralıklarında bulundu. Grubbs tablo değeri olan $G_{\text{tablo}}=1,887$ incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $G_{\text{küçük}} < G_{\text{tablo}}$ ve $G_{\text{büyük}} < G_{\text{tablo}}$ olacak şekilde hesaplanan $G_{\text{küçük}}$ ve $G_{\text{büyük}}$ değerleri küçük olduğu için tekrarlanabilirlik şartlarında sapan değer olmadığı ve elde edilen tüm verilerin kullanılabilir olduğu tespit edildi ve Çizelge 4.14'te gösterildi.

Çizelge 4.14 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik Grubbs testi sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt	1.kişi Grubbs						
	$G_{\text{küçük}}$	0,941	1,513	1,269	1,615	1,548	1,411
	$G_{\text{büyük}}$	1,636	1,311	1,161	1,034	1,406	1,255
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
10 ppt	2.kişi Grubbs						
	$G_{\text{küçük}}$	1,134	1,544	1,325	1,240	1,684	1,588
	$G_{\text{büyük}}$	1,126	0,983	1,195	1,417	1,040	1,243
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt	1.kişi Grubbs						
	$G_{\text{küçük}}$	1,034	1,135	1,066	1,329	1,377	1,189
	$G_{\text{büyük}}$	1,698	1,623	1,752	1,379	1,477	1,401
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt	2.kişi Grubbs						
	$G_{\text{küçük}}$	1,812	1,589	1,046	1,519	1,262	1,136
	$G_{\text{büyük}}$	0,873	1,136	1,467	0,844	1,491	1,546
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt 1.kişi	Grubbs						
	$G_{\text{küçük}}$	1,720	1,058	1,652	0,734	0,895	1,142
	$G_{\text{büyük}}$	0,959	1,502	1,167	1,721	1,660	1,603
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.14 (Devam) 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik Grubbs testi sonuçları.

100 ppt 2.kişi	Grubbs	G _{küçük}	0,938	0,932	1,583	0,849	0,847	1,144
		G _{büyük}	1,600	1,327	1,003	1,470	1,385	1,744
		G _{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
		Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

F-testi (Varyans Analizi): 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan F-testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak tekrarlanabilirlik verilerine ait üç farklı konsantrasyonda iki analist için F-testi hesaplamaları yapıldı. 10 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=3,02$, benzo[b]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=2,25$, benzo[k]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,52$, benzo[a]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,85$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=2,16$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $F_{hesaplanan}=3,24$ olarak bulundu. 50 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,18$, benzo[b]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=3,04$, benzo[k]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=3,43$, benzo[a]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,95$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=2,96$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $F_{hesaplanan}=1,98$ olarak bulundu. 100 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,62$, benzo[b]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,06$, benzo[k]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,78$, benzo[a]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=4,14$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,20$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $F_{hesaplanan}=1,60$ olarak bulundu. F-testi için tablo değeri olan $F_{kritik}=5,050$, tezimizde incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $F_{hesaplanan} < F_{kritik}$ olacak şekilde $F_{hesaplanan}$ değeri küçük çıktığı için uygun bulundu ve dolayısıyla iki analistin üç farklı konsantrasyon içinde kesinlik değerleri arasında fark olmadığı tespit edilerek Çizelge 4.15’te gösterildi.

Çizelge 4.15 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik F-test sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt	F _{Hesaplanan}	3,02	2,25	1,52	1,85	2,16	3,24
	F _{kritik}	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.15 (Devam) 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik F-test sonuçları.

50 ppt	F _{Hesaplanan}	1,18	3,04	3,43	1,95	2,96	1,98
	F _{kritik}	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt	F _{Hesaplanan}	1,62	1,06	1,78	4,14	1,20	1,60
	F _{kritik}	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

t-testi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan t-testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak tekrarlanabilirlik verilerine ait üç farklı konsantrasyonda iki analist için t-testi hesaplamaları yapıldı. 10 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,16$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,11$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,05$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,29$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,02$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=0,03$ olarak bulundu. 50 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,97$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,76$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,68$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=1,67$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=1,71$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=2,21$ olarak bulundu. 100 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,23$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,34$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,37$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=1,33$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,67$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=0,17$ olarak bulundu. t-testi için tablo değeri olarak bulunan $t_{kritik}=2,23$, tezimizde incelenen tüm PAH bileşikler içinde $t_{hesaplanan} < t_{kritik}$ olacak şekilde $t_{hesaplanan}$ değeri küçük çıktığı için uygun bulundu ve dolayısıyla iki analistin üç farklı konsantrasyon için de ortalamaları arasında belirgin bir fark olmadığı tespit edilerek Çizelge 4.16’da gösterildi.

Çizelge 4.16 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik t-test sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt	% RSDr	2,19	2,13	3,75	2,30	2,64	2,42
	T _{Hesaplanan}	0,16	0,11	0,05	0,29	0,02	0,03
	T _{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23

Çizelge 4.16 (Devam) 3 farklı derişim için iki analist tekrarlanabilirlik t-test sonuçları.

	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt t-test	% RSD _r	4,81	1,66	3,84	3,73	4,23	2,18
	T _{Hesaplanan}	1,97	1,76	1,68	1,67	1,71	2,21
	T _{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt t-test	% RSD _r	2,21	2,49	2,46	2,21	2,41	1,68
	T _{Hesaplanan}	0,23	0,34	1,37	1,33	0,67	0,17
	T _{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Tekrarlanabilirliğin değerlendirilmesi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan tekrarlanabilirliğin değerlendirmesinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak tekrarlanabilirlik verilerine ait kesinlik (tekrarlanabilirlik) değerlendirme sonuçları Çizelge 4.17’de verildi. Üç farklı konsantrasyonda iki analist içinde hesaplanan kesinlik (tekrarlanabilirlik) %RSD_r değerleri, Horwitz eşitliğinden hesaplanan %RSD_{TH} değerlerine oranlanarak elde edildi. Elde edilen 10 ppt konsantrasyon için HorRat değerleri; floranten parametresi için HorRat=0,036, benzo[b]floranten parametresi için HorRat=0,035, benzo[k]floranten parametresi için HorRat=0,062, benzo[a]piren parametresi için HorRat=0,038, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için HorRat=0,044, benzo[ghi]perilen parametresi için HorRat=0,040 olarak bulundu. 50 ppt konsantrasyon için; floranten parametresi için HorRat=0,101, benzo[b]floranten parametresi için HorRat=0,034, benzo[k]floranten parametresi için HorRat=0,079, benzo[a]piren parametresi için HorRat=0,077, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için HorRat=0,088, benzo[ghi]perilen parametresi için HorRat=0,045 olarak bulundu. 100 ppt konsantrasyon için; floranten parametresi için HorRat=0,051, benzo[b]floranten parametresi için HorRat=0,056, benzo[k]floranten parametresi için HorRat=0,056, benzo[a]piren parametresi için HorRat=0,050, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için HorRat=0,055, benzo[ghi]perilen parametresi için HorRat=0,038 olarak bulundu. Tekrarlanabilirliğin değerlendirmesinde kritik HorRat=1 incelenen tüm PAH bileşikleri içinde üç farklı konsantrasyonda HorRat_r<1 olarak 1’den küçük bulunarak uygun bulundu ve Çizelge 4.17’de gösterildi.

Çizelge 4.17 3 farklı derişim için kesinlik (tekrarlanabilirlik) değerdendirme sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3- cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10ppt Horwitz-Horrat	% RSDr	2,188	2,126	3,748	2,297	2,636	2,424
	Genel Ortalama	10,61	10,55	10,16	10,51	10,66	10,60
	Decimal C	1,1E-11	1,1E-11	1,0E-11	1,1E-11	1,1E-11	1,1E-11
	RSD _{RHorwitz} (2*C ^{-0,1505}))	89,677	89,748	90,254	89,797	89,611	89,687
	RSD _{rH} : 0,67* RSD _{RH}	60,083	60,131	60,470	60,164	60,039	60,090
	HORRAT (RSD _r /RSD _{rH})	0,036	0,035	0,062	0,038	0,044	0,040
	Horrat Değerdendirme (<1)	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt Horwitz-Horrat	% RSDr	4,809	1,661	3,843	3,730	4,227	2,183
	Genel Ortalama	50,03	44,20	44,28	45,69	46,04	42,58
	Decimal C	5,0E-11	4,4E-11	4,4E-11	4,6E-11	4,6E-11	4,3E-11
	RSD _{RHorwitz} (2*C ^{-0,1505}))	71,006	72,344	72,322	71,982	71,899	72,749
	RSD _{rH} : 0,67* RSD _{RH}	47,574	48,470	48,456	48,228	48,172	48,742
	HORRAT (RSD _r /RSD _{rH})	0,101	0,034	0,079	0,077	0,088	0,045
	Horrat Değerdendirme (<1)	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt Horwitz-Horrat	% RSDr	2,208	2,486	2,455	2,214	2,408	1,682
	Genel Ortalama	91,49	83,49	83,89	82,65	82,78	82,12
	Decimal C	9,1E-11	8,3E-11	8,4E-11	8,3E-11	8,3E-11	8,2E-11
	RSD _{RHorwitz} (2*C ^{-0,1505}))	64,840	65,739	65,692	65,840	65,823	65,903
	RSD _{rH} : 0,67* RSD _{RH}	43,443	44,045	44,014	44,113	44,102	44,155
	HORRAT (RSD _r /RSD _{rH})	0,051	0,056	0,056	0,050	0,055	0,038
	Horrat Değerdendirme (<1)	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

b) Ara Kesinlik (Laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik)

3.6.2.2 bölümü b başlığında belirtilen ara kesinlik çalışmalarına ait üç farklı konsantrasyonda iki analist'e ait genel istatistiksel hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalarda her bir PAH bileşigi ile ilgili iki analist'e ait 10 ppt, 50 ppt ve 100 ppt konsantrasyonlardaki %RSD_R değerdeleri sırasıyla şu sekilde bulundu; floranten parametresi için %6,885-10,319 aralığında, benzo[b]floranten parametresi için %5,871-9,869 aralığında, benzo[k]floranten parametresi için %2,347-13,130 aralığında, benzo[a]piren parametresi için %3,811-9,993 aralığında, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için %2,242-7,761 aralığında, benzo[ghi]perilen parametresi için %3,662-6,332 aralığında bulundu ve Çizelge 4.18, Çizelge 4.19, Çizelge 4.20, Çizelge 4.21, Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23'te gösterildi.

Çizelge 4.18 10 ppt konsantrasyondaki 1. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	10,222	10,483	10,969	10,236	10,649	10,764
	Tekrar-2	10,610	9,397	10,434	10,116	10,825	10,501
	Tekrar-3	9,033	9,503	10,421	9,619	10,503	10,057
	Tekrar-4	10,883	9,901	10,662	10,310	10,379	9,270
	Tekrar-5	9,495	9,917	10,978	9,580	10,888	10,978
	Tekrar-6	10,984	10,935	10,562	10,522	10,303	9,754
Veri Analizi	Ortalama	10,205	10,023	10,671	10,064	10,591	10,221
	Standart Sapma	0,789	0,588	0,250	0,384	0,237	0,647
	RSD _R	0,077	0,059	0,023	0,038	0,022	0,063
	%RSD _R	7,727	5,871	2,347	3,811	2,242	6,332
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	0,6218	0,3463	0,0627	0,1471	0,0564	0,4188
	En küçük değer	9,033	9,397	10,421	9,580	10,303	9,270
	En büyük değer	10,984	10,935	10,978	10,522	10,888	10,978

Çizelge 4.19 10 ppt konsantrasyondaki 2. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	9,233	9,087	10,008	9,660	10,985	10,496
	Tekrar-2	10,656	10,735	10,782	10,251	10,986	11,039
	Tekrar-3	9,132	9,247	9,634	9,757	10,232	10,136
	Tekrar-4	10,481	10,710	10,662	10,657	10,906	11,098
	Tekrar-5	10,930	10,953	10,861	10,880	10,560	11,168
	Tekrar-6	10,253	10,893	10,782	10,211	10,939	10,004
Veri Analizi	Ortalama	10,114	10,271	10,455	10,236	10,768	10,657
	Standart Sapma	0,756	0,861	0,509	0,480	0,308	0,515
	RSD _R	0,075	0,084	0,049	0,047	0,029	0,048
	%RSD _R	7,472	8,388	4,868	4,694	2,858	4,830
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	0,5711	0,7422	0,2590	0,2309	0,0947	0,2649
	En küçük değer	9,132	9,087	9,634	9,660	10,232	10,004
	En büyük değer	10,930	10,953	10,861	10,880	10,986	11,168

Çizelge 4.20 50 ppt konsantrasyondaki 1. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a]] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	46,525	42,644	46,529	42,543	40,099	40,087
	Tekrar-2	53,333	44,820	45,327	43,320	43,217	40,507
	Tekrar-3	45,540	42,297	45,321	40,358	40,783	41,479
	Tekrar-4	53,925	51,663	51,139	49,605	45,087	45,561
	Tekrar-5	47,201	44,888	48,050	43,255	43,716	42,654
	Tekrar-6	53,821	49,756	51,486	51,879	47,288	44,085
Veri Analizi	Ortalama	50,057	46,011	47,975	45,160	43,365	42,396
	Standart Sapma	4,023	3,842	2,775	4,513	2,677	2,129
	RSD _R	0,080	0,083	0,058	0,100	0,062	0,050
	%RSD _R	8,036	8,349	5,783	9,993	6,173	5,023
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	16,1806	14,7580	7,6983	20,3655	7,1660	4,5346
	En küçük değer	45,540	42,297	45,321	40,358	40,099	40,087
	En büyük değer	53,925	51,663	51,486	51,879	47,288	45,561

Çizelge 4.21 50 ppt konsantrasyondaki 2. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a]] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	52,241	47,238	45,069	49,262	45,987	41,387
	Tekrar-2	46,838	43,942	45,946	41,853	42,414	41,448
	Tekrar-3	45,964	44,174	45,128	41,096	41,220	40,966
	Tekrar-4	54,788	51,608	47,784	51,971	45,012	44,633
	Tekrar-5	46,055	42,991	50,287	45,781	44,007	43,321
	Tekrar-6	53,040	44,559	50,291	43,185	40,157	40,777
Veri Analizi	Ortalama	49,821	45,752	47,418	45,525	43,133	42,089
	Standart Sapma	3,971	3,204	2,431	4,340	2,257	1,541
	RSD _R	0,080	0,070	0,051	0,095	0,052	0,037
	%RSD _R	7,971	7,002	5,127	9,533	5,233	3,662
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	15,7710	10,2625	5,9094	18,8327	5,0950	2,3752
	En küçük değer	45,964	42,991	45,069	41,096	40,157	40,777
	En büyük değer	54,788	51,608	50,291	51,971	45,987	44,633

Çizelge 4.22 100 ppt konsantrasyondaki 1. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	100,002	103,257	106,829	98,779	90,728	91,651
	Tekrar-2	91,783	99,123	89,886	97,340	83,694	86,254
	Tekrar-3	81,230	86,474	84,234	84,972	81,077	81,836
	Tekrar-4	111,356	110,218	119,831	108,740	95,263	95,320
	Tekrar-5	96,848	88,112	95,865	92,846	88,033	85,653
	Tekrar-6	99,918	90,193	93,503	92,152	86,388	90,024
Veri Analizi	Ortalama	96,856	96,229	98,358	95,805	87,531	88,456
	Standart Sapma	9,994	9,497	12,914	7,974	5,058	4,823
	RSD _R	0,103	0,099	0,131	0,083	0,058	0,055
	%RSD _R	10,319	9,869	13,130	8,324	5,779	5,452
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	99,8837	90,1860	166,7747	63,5908	25,5865	23,2612
	En küçük değer	81,230	86,474	84,234	84,972	81,077	81,836
	En büyük değer	111,356	110,218	119,831	108,740	95,263	95,320

Çizelge 4.23 100 ppt konsantrasyondaki 2. analist ara kesinlik istatistik bilgileri.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Veri Tablosu	Tekrar-1	100,500	97,245	91,838	97,619	85,619	83,972
	Tekrar-2	108,421	100,592	104,606	98,689	90,899	90,413
	Tekrar-3	93,259	89,580	83,703	84,999	82,047	80,047
	Tekrar-4	114,320	114,355	118,200	108,740	99,556	90,160
	Tekrar-5	102,556	92,023	97,685	92,846	81,718	88,444
	Tekrar-6	104,537	91,562	92,030	89,450	84,906	86,921
Veri Analizi	Ortalama	103,932	97,559	98,010	95,391	87,457	86,660
	Standart Sapma	7,156	9,183	12,081	8,292	6,787	4,014
	RSD _R	0,069	0,094	0,123	0,087	0,078	0,046
	%RSD _R	6,885	9,413	12,326	8,693	7,761	4,631
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	51,2025	84,3343	145,9559	68,7572	46,0674	16,1090
	En küçük değer	93,259	89,580	83,703	84,999	81,718	80,047
	En büyük değer	114,320	114,355	118,200	108,740	99,556	90,413

David Testi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan David testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak ara kesinlik verilerine ait üç farklı konsantrasyondaki iki analist'e ait normal dağılım testi hesaplandı. Floranten parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,085-3,014$ aralığında

benzo[b]floranten parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,166-2,698$ aralığında, benzo[k]floranten parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,148-2,855$ aralığında, benzo[a]piren parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,457-2,980$ aralığında, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,452-2,804$ aralığında, benzo[ghi]perilen parametresi için $q_{\text{hesaplanan}}=2,261-2,796$ aralığında bulundu. David tablo değeri olan $q_{\text{tablo}}=3,095$ incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $q_{\text{hesaplanan}} < q_{\text{tablo}}$ olacak şekilde $q_{\text{hesaplanan}}$ değeri küçük bulunduğu için ara kesinlik şartlarında aykırı değer olmadığı ve tüm verilerin normal dağılım içerisinde uygun çıktığı sonucuna ulaşılarak Çizelge 4.24'te gösterildi.

Çizelge 4.24 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik David testi sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt 1.kişi David	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,475	2,613	2,222	2,457	2,464	2,639
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
10 ppt 2.kişi David	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,380	2,166	2,412	2,540	2,452	2,261
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
50 ppt 1.kişi David	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,085	2,438	2,222	2,553	2,685	2,570
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
50 ppt 2.kişi David	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,222	2,690	2,148	2,506	2,583	2,502
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
100 ppt 1.kişi David	$q_{\text{hesaplanan}}$	3,014	2,500	2,756	2,980	2,804	2,796
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
100 ppt 2.kişi David	$q_{\text{hesaplanan}}$	2,943	2,698	2,855	2,863	2,628	2,583
	q_{kritik}	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım

Grubbs Testi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan Grubbs testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak ara kesinlik verilerine ait üç farklı konsantrasyonda iki analist'e ait $G_{küçük}$ ve $G_{büyük}$ değerleri için sapan değer olup olmadığına dair hesaplamalar yapıldı. Floranten parametresi için $G_{küçük}=0,971-1,564$ $G_{büyük}=0,962-1,452$ aralıklarında, benzo[b]floranten parametresi için $G_{küçük}=0,862-1,375$ $G_{büyük}=0,791-1,829$ aralıklarında, benzo[k]floranten parametresi için $G_{küçük}=0,957-1,613$ $G_{büyük}=0,799-1,671$ aralıklarında, benzo[a]piren parametresi için $G_{küçük}=1,021-1,358$ $G_{büyük}=1,195-1,622$ aralıklarında, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için $G_{küçük}=0,846-1,742$ $G_{büyük}=0,709-1,783$ aralıklarında, benzo[ghi]perilen parametresi için $G_{küçük}=0,851-1,647$ $G_{büyük}=0,935-1,651$ aralıklarında bulundu. Grubbs tablo değeri olan $G_{tablo}=1,887$ incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $G_{küçük}<G_{tablo}$ ve $G_{büyük}<G_{tablo}$ olacak şekilde $G_{küçük}$ ve $G_{büyük}$ değerleri küçük olarak uygun bulundu ve sapan değer olmadığı tespit edildi (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik Grubbs testi sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benzo[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt	1.kişi Grubbs						
	$G_{küçük}$	1,486	1,063	0,997	1,262	1,214	1,468
	$G_{büyük}$	0,989	1,550	1,225	1,195	1,250	1,170
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
10 ppt	2.kişi Grubbs						
	$G_{küçük}$	1,300	1,375	1,613	1,200	1,742	1,268
	$G_{büyük}$	1,080	0,791	0,799	1,340	0,709	0,993
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt	1.kişi Grubbs						
	$G_{küçük}$	1,123	0,967	0,957	1,064	1,220	1,084
	$G_{büyük}$	0,962	1,471	1,265	1,489	1,465	1,486
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt	2.kişi Grubbs						
	$G_{küçük}$	0,971	0,862	0,966	1,021	1,318	0,851
	$G_{büyük}$	1,251	1,828	1,182	1,486	1,265	1,651
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt 1.kişi	Grubbs						
	$G_{küçük}$	1,564	1,027	1,094	1,358	1,276	1,373
	$G_{büyük}$	1,451	1,473	1,663	1,622	1,529	1,423
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.25 (Devam) 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik Grubbs testi sonuçları.

100 ppt 2.kişi	Grubbs	G _{küçük}	1,492	0,869	1,184	1,253	0,846	1,647
		G _{büyük}	1,452	1,829	1,671	1,610	1,783	0,935
		G _{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
		Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

F-testi (Varyans Analizi): 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan F-testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak ara kesinlik verilerine ait üç farklı konsantrasyonda iki analist için gerekli hesaplamalar yapıldı. 10 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,09$, benzo[b]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=2,14$, benzo[k]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=4,13$, benzo[a]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,57$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,68$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $F_{hesaplanan}=1,58$ olarak bulundu. 50 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,03$, benzo[b]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,44$, benzo[k]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,30$, benzo[a]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,08$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,41$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $F_{hesaplanan}=1,91$ olarak bulundu. 100 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,95$, benzo[b]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,07$, benzo[k]floranten parametresinde $F_{hesaplanan}=1,14$, benzo[a]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,08$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $F_{hesaplanan}=1,80$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $F_{hesaplanan}=1,44$ olarak bulundu. F-testi için tablo değeri olan $F_{kritik}=5,050$, tezimizde incelenen tüm PAH bileşikler için $F_{hesaplanan} < F_{kritik}$ olacak şekilde $F_{hesaplanan}$ değeri küçük olduğu için uygun bulundu ve dolayısıyla iki analistin üç farklı konsantrasyon içinde kesinlik değerleri arasında fark olmadığı tespit edildi (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik F-test sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt	F-Test	$F_{hesaplanan}$	1,09	2,14	4,13	1,57	1,68
		F_{kritik}	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050
		Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt	F-Test	$F_{hesaplanan}$	1,03	1,44	1,30	1,08	1,41
		F_{kritik}	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050
		Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.26 (Devam) 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik F-test sonuçları.

100 ppt	F_{Hesaplanan}	1,95	1,07	1,14	1,08	1,80	1,44
	F_{kritik}	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050	5,050
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

t-testi: 3.6.2.2 bölümü a başlığında yer alan t-testinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak ara kesinlik verilerine ait üç farklı konsantrasyonda iki analist için gerekli hesaplamalar yapıldı. 10 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,02$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,06$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,10$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,07$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,12$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=0,13$ olarak bulundu. 50 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,05$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,06$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,18$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,06$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,07$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=0,12$ olarak bulundu. 100 ppt konsantrasyon için; floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,40$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,24$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,05$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,08$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,02$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=0,62$ olarak bulundu. t-testi için tablo değeri olarak bulunan $t_{kritik}=2,23$, tezimizde incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $t_{hesaplanan} < t_{kritik}$ olacak şekilde $t_{hesaplanan}$ değer küçük bulunduğu için uygun çıktı ve dolayısıyla iki analistin üç farklı konsantrasyon içinde ortalamaları arasında belirgin bir fark olmadığını tespit edildi (Çizelge 4.27).

Çizelge 4.27 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik t-test sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10 ppt t-test	% RSD_R	7,60	7,24	3,82	4,28	2,57	5,63
	T_{Hesaplanan}	0,02	0,06	0,10	0,07	0,12	0,13
	T_{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt t-test	% RSD_R	8,00	7,71	5,46	9,77	5,72	4,40
	T_{Hesaplanan}	0,05	0,06	0,18	0,06	0,07	0,12
	T_{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23

Çizelge 4.27 (Devam) 3 farklı konsantrasyon için iki analist ara kesinlik t-test sonuçları.

	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt t-test	% RSD _R	8,77	9,64	12,73	8,51	6,84	5,06
	T _{Hesaplanan}	1,40	0,24	0,05	0,08	0,02	0,62
	T _{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Ara kesinlik değerlendirmesi: 3.6.2.2 bölümü b başlığında yer alan ara kesinliğin değerlendirmesinde belirtilen hesaplamalar kullanılarak ara kesinlik verilerine ait değerlendirme sonuçları Çizelge 4.28’de verildi. Üç farklı konsantrasyonda iki analist içinde hesaplanan ara kesinlik %RSD_R değerleri, Horwitz eşitliğinden hesaplanan %RSD_{RH} değerlerine oranlanarak elde edildi. Elde edilen 10 ppt konsantrasyonu için HorRat değerleri; floranten parametresi için HorRat=0,084, benzo[b]floranten parametresi için HorRat=0,080, benzo[k]floranten parametresi için HorRat=0,043, benzo[a]piren parametresi için HorRat=0,047, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için HorRat=0,029, benzo[ghi]perilen parametresi için HorRat=0,063 olarak bulundu. 50 ppt konsantrasyon için; floranten parametresi için HorRat=0,113, benzo[b]floranten parametresi için HorRat=0,107, benzo[k]floranten parametresi için HorRat=0,076, benzo[a]piren parametresi için HorRat=0,136, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için HorRat=0,079, benzo[ghi]perilen parametresi için HorRat=0,060 olarak bulundu. 100 ppt konsantrasyon için; floranten parametresi için HorRat=0,137, benzo[b]floranten parametresi için HorRat=0,150, benzo[k]floranten parametresi için HorRat=0,198, benzo[a]piren parametresi için HorRat=0,132, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için HorRat=0,105, benzo[ghi]perilen parametresi için HorRat=0,078 olarak bulundu. Ara kesinliğin değerlendirmesinde kritik HorRat=1 incelenen tüm PAH bileşikleri içinde üç farklı konsantrasyon içinde hesaplanan HorRat değerleri HorRat<1 olacak şekilde 1’den küçük olarak uygun bulundu ve Çizelge 4.28’de gösterildi.

Çizelge 4.28 3 farklı derişim için ara kesinlik değerdendirme sonuçları.

		Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3- cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
10ppt Horwitz-Horrat	% RSD _R	7,601	7,240	3,821	4,275	2,568	5,631
	Genel Ortalama	10,16	10,15	10,56	10,15	10,68	10,44
	Decimal C	1,0E-11	1,0E-11	1,1E-11	1,0E-11	1,1E-11	1,0E-11
	RSD _{RHorwitz} (2*C ^{-0,1505})	90,260	90,277	89,733	90,273	89,585	89,892
	RSD _{rH} : 0,67* RSD _{RH}	60,474	60,486	60,121	60,483	60,022	60,228
	HORRAT (RSD _r /RSD _{rH})	0,084	0,080	0,043	0,047	0,029	0,063
	Horrat Değerdendirme (<1)	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
50 ppt Horwitz-Horrat	% RSD _R	8,004	7,705	5,465	9,765	5,722	4,395
	Genel Ortalama	49,94	45,88	47,70	45,34	43,25	42,24
	Decimal C	5,0E-11	4,6E-11	4,8E-11	4,5E-11	4,3E-11	4,2E-11
	RSD _{RHorwitz} (2*C ^{-0,1505})	71,026	71,937	71,518	72,065	72,580	72,838
	RSD _{rH} : 0,67* RSD _{RH}	47,587	48,198	47,917	48,284	48,628	48,801
	HORRAT (RSD _r /RSD _{rH})	0,113	0,107	0,076	0,136	0,079	0,060
	Horrat Değerdendirme (<1)	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
100 ppt Horwitz-Horrat	%RSD _R	8,771	9,644	12,734	8,510	6,842	5,059
	Genel Ortalama	100,39	96,89	98,18	95,60	87,49	87,56
	Decimal C	1,0E-10	9,7E-11	9,8E-11	9,6E-11	8,7E-11	8,8E-11
	RSD _{RHorwitz} (2*C ^{-0,1505})	63,940	64,282	64,155	64,413	65,277	65,270
	RSD _{rH} : 0,67* RSD _{RH}	42,840	43,069	42,984	43,157	43,736	43,731
	HORRAT (RSD _r /RSD _{rH})	0,137	0,150	0,198	0,132	0,105	0,078
	Horrat Değerdendirme (<1)	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

4.1.3 Tespit Limiti (LOD) / Tayin Limiti (LOQ)

3.6.3 bölümünde belirtilen 10 ppt konsantrasyonda on iki tekrarlı çalışmalar sonucunda incelenen PAH bileşiklerine ait değerdelerin standart sapması hesaplandı ve standart sapmanın 3 katı olarak LOD değerdeleri elde edildi. Kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişim olan LOQ değeri ise standart sapmanın 10 katı olarak elde edildi. Elde edilen sonuçlara göre incelenen parametrelere ait Çizelge 4.29’da gösterilen LOQ ve raporlama limit değerdeleri sırasıyla şu şekilde; floranten için 7,379 ppt ve 10 ppt, benzo[b]floranten için 7,152 ppt ve 10 ppt, benzo[k]floranten için 3,987 ppt ve 5 ppt, benzo[a]piren için 4,242 ppt ve 5 ppt, indeno[1,2,3-cd]piren için 2,682 ppt ve 5 ppt, benzo[ghi]perilen için 2,459 ppt ve 5 ppt olarak hesaplandı. Tezimiz kapsamında incelenen PAH bileşikleri için s_{kritik} değerdeleri sırasıyla; floranten ve

benzo[b]floranten için 1,342, benzo[b]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen için 0,671 olarak bulundu. Hesaplanan $S_{hesaplanan}$ değerler ise sırasıyla; floranten için 0,606, benzo[b]floranten için 0,244, benzo[k]floranten için 0,107, benzo[a]piren için 0,159, indeno[1,2,3-cd]piren için 0,424, benzo[ghi]perilen için 0,325 olarak bulundu. Her bir parametrenin üç tekrarlı çalışmalardan elde edilen standart sapma ($S_{hesaplanan}$) değeri, denklem (3.21) kullanılarak teorik hesaplanan standart sapma değerine (S_{kritik}) göre $S_{hesaplanan} < S_{kritik}$ olacak şekilde S_{kritik} değerinden küçük olduğu için uygun bulundu ve LOQ değerlerinin kontrolü gerçekleştirilerek Çizelge 4.29’da gösterildi.

Çizelge 4.29 3 farklı konsantrasyon için LOD/LOQ, raporlama limit değerleri ve değerlendirmesi.

	Floranten (ng/L)	Benzo[b] floranten (ng/L)	Benzo[k] floranten (ng/L)	Benzo[a] piren (ng/L)	İndeno [1,2,3-cd]piren (ng/L)	Benz[ghi] perilen (ng/L)
Tekrar-1	10,222	10,483	10,969	10,236	10,636	10,655
Tekrar-2	10,610	9,397	10,434	10,116	10,651	10,757
Tekrar-3	9,033	9,503	10,421	9,619	10,830	10,843
Tekrar-4	10,883	9,901	10,662	10,310	10,327	10,373
Tekrar-5	9,495	9,917	10,978	9,580	10,604	10,464
Tekrar-6	10,984	10,935	10,562	10,522	10,987	10,639
Tekrar-7	9,233	9,087	10,008	9,660	10,507	10,072
Tekrar-8	10,656	10,735	10,782	10,251	10,581	10,557
Tekrar-9	9,132	9,247	9,634	9,757	10,092	10,556
Tekrar-10	10,481	10,710	10,662	10,657	10,986	10,970
Tekrar-11	10,930	10,953	10,861	10,880	10,785	10,447
Tekrar-12	10,253	10,893	10,782	10,211	10,917	10,852
Standart Sapma	0,738	0,715	0,399	0,424	0,268	0,246
LOD	2,214	2,146	1,196	1,273	0,804	0,738
LOQ	7,379	7,152	3,987	4,242	2,682	2,459
Raporlama Limiti	10,000	10,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Tekrar-1	9,088	10,746	5,731	5,619	5,808	5,825
Tekrar-2	10,131	10,495	5,940	5,752	5,148	5,244
Tekrar-3	10,143	10,982	5,797	5,435	5,017	5,285
Standart Sapma	0,606	0,244	0,107	0,159	0,424	0,325
n	3	3	3	3	3	3
t	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303
s	1,342	1,342	0,671	0,671	0,671	0,671
Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

4.1.4 Seçicilik

Seçicilik çalışmasında incelenen PAH bileşikleri haricinde içeriğinde on bir farklı PAH (aseneften, aseneftilen, antrasen, benzo[a]antrasen, krizen, dibenzo[ah]antrasen, floren, naftalin, perilen, fenantren, piren) bileşiklerinin bulunduğu karışım ile analiz gerçekleştirildi. Analiz edilmek istenen altı hedef PAH bileşiklerine ait pikler net bir şekilde gözlemlendi. Girişim yapabilecek bileşikler eklenerek ve eklemekten yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçların ortalamaları (6 tekrarlı ölçüm sonucu) arasında anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için t-testi hesaplamaları yapıldı. Floranten parametresinde $t_{\text{hesaplanan}}=0,05$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{\text{hesaplanan}}=0,08$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{\text{hesaplanan}}=0,04$, benzo[a]piren parametresinde $t_{\text{hesaplanan}}=0,14$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{\text{hesaplanan}}=0,14$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{\text{hesaplanan}}=0,04$ olarak bulundu. t-testi için tablo değeri olarak bulunan $t_{\text{kritik}}=2,23$, tezimizde incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{kritik}}$ olacak şekilde $t_{\text{hesaplanan}}$ değeri küçük olduğu için uygun bulundu ve dolayısıyla ilave standart eklemekten önceki ve sonraki ölçüm sonuçları arasında belirgin bir fark olmadığı tespit edilerek Çizelge 4.30’da gösterildi. Girişim yapabilecek bileşiklerin ilavesinde önce ve sonrasında yapılan çalışmalardaki pik spektrumlarını incelediğimizde PAH bileşiklerinin alıkonma sürelerinin $\pm 0,1$ dk toleransla uyumlu olduğu görüldü. İncelenen parametreler için standart eklemekten önceki ve sonraki alıkonma zamanları sırasıyla şu şekilde; floranten parametresi için 22,408 dk ve 22,401 dk, benzo[b]floranten parametresi için 32,301 dk ve 32,296 dk, benzo[k]floranten parametresi için 32,388 dk ve 32,378 dk, benzo[a]piren parametresi için 33,392 dk ve 33,388 dk, floranten parametresi için 33,392 dk ve 33,388 dk, indeno[1,2,3-cd]piren parametresi için 37,912 dk ve 37,885 dk, benzo[ghi]perilen parametresi için 39,058 dk ve 39,053 dk olarak tespit edildi. Valide edilen metodun, incelenen PAH bileşiklerinin seçiciliği konusunda sorun olmadığı tespit edildi.

Çizelge 4.30 Seçicilik için standart eklemekten ve ekledikten sonraki çalışma sonuçları ve değerlendirmesi.

İlave standart eklemekten önceki çalışma	Floranten (ng/L)	Benz(b) floranten (ng/L)	Benz(k) floranten (ng/L)	Benz(a) piren (ng/L)	İndeno (1,2,3-cd)piren (ng/L)	Benz(ghi) perilen (ng/L)
Alıkonma zamanı (dk)	22,408	32,301	32,388	33,392	37,912	39,058

Çizelge 4.30 (Devam) Seçicilik için standart eklemeyen ve ekledikten sonraki çalışma sonuçları ve değerlendirmesi.

Veri Tablosu	Tekrar-1	9,088	10,746	9,542	10,458	9,311	9,504
	Tekrar-2	10,131	10,495	9,532	10,639	9,669	8,941
	Tekrar-3	10,143	10,982	9,579	10,193	10,178	10,557
	Tekrar-4	10,502	9,996	8,944	9,800	9,315	8,894
	Tekrar-5	10,414	10,891	9,937	10,906	11,407	11,559
	Tekrar-6	9,039	10,906	10,982	11,153	10,500	11,304
Veri Analizi	Ortalama	9,886	10,669	9,753	10,525	10,063	10,126
	Standart Sapma	0,654	0,372	0,681	0,488	0,811	1,178
	RSD	0,066	0,035	0,070	0,046	0,081	0,116
	%RSD	6,615	3,490	6,987	4,639	8,060	11,630
İlave standart ekledikten sonraki çalışma		Floranten (ng/L)	Benz(b) floranten (ng/L)	Benz(k) floranten (ng/L)	Benz(a) piren (ng/L)	İndeno (1,2,3-cd)piren (ng/L)	Benz(ghi) perilen (ng/L)
Alıkonma zamanı (dk)		22,401	32,296	32,378	33,388	37,885	39,053
Veri Tablosu	Tekrar-1	9,995	9,768	9,260	9,111	9,775	8,497
	Tekrar-2	10,505	9,134	9,070	9,160	9,771	8,218
	Tekrar-3	9,817	11,839	9,816	9,768	10,294	11,830
	Tekrar-4	10,186	11,877	10,019	9,608	9,148	11,517
	Tekrar-5	9,505	11,728	9,481	10,850	8,855	11,137
	Tekrar-6	10,271	11,942	10,135	11,221	9,004	11,290
Veri Analizi	Ortalama	10,047	11,048	9,630	9,953	9,474	10,415
	Standart Sapma	0,355	1,255	0,428	0,884	0,559	1,613
	RSD	0,035	0,114	0,044	0,089	0,059	0,155
	%RSD	3,530	11,362	4,440	8,878	5,899	15,489
T-Testi	%RSD^{Birleşik}	5,30	8,40	5,85	7,08	7,06	13,70
	T_{Hesaplanan}	0,05	0,08	0,04	0,14	0,14	0,04
	T_{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

4.1.5 Sağlamlık

Sağlamlık parametresinde 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile yürütülen iki farklı deney şartlarındaki sonuçlar t-testi ile değerlendirildi. Çalışılan metot (enjeksiyon hacmi: 2 µL, çalkalama süresi: 45 dk, inlet sıcaklık: 260 °C) ile birinci deney (metot-1: enjeksiyon hacmi: 1,5 µL, çalkalama süresi: 50 dk, inlet sıcaklık: 255 °C) parametreleri

ile gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 4.31’de gösterildi. 40 ppt konsantrasyondaki hesaplanan t-değerleri sırasıyla: floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,02$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,29$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=0,59$, benzo[a]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,43$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{hesaplanan}=0,48$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{hesaplanan}=0,74$ olarak bulundu. t-testi için tablo değeri olarak bulunan $t_{kritik}=2,23$ tezimizde incelenen tüm PAH bileşikleri içinde $t_{hesaplanan} < t_{kritik}$ olacak şekilde $t_{hesaplanan}$ değeri küçük olduğu için t-testi uygun bulundu ve Çizelge 4.31’de gösterildi.

Çizelge 4.31 Sağlamlık parametresi için 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile birinci deney (metot-1) sonuçlarının verileri ve karşılaştırması.

Çalışılan Metot Çalkalama Süresi:45 dk Enjeksiyon Hacmi:2 µL İnlet sıcaklığı:260 °C		Floranten	Benzo[b] floranten	Benzo[k] floranten	Benzo[a] piren	İndeno [1,2,3- cd]piren	Benz[ghi] perilen
Veri Tablosu		Ppt	ppt	Ppt	Ppt	ppt	Ppt
	Tekrar-1	44,200	41,688	41,049	43,431	38,706	45,111
	Tekrar-2	42,810	41,538	43,473	44,703	41,848	46,922
	Tekrar-3	38,090	38,983	38,855	41,782	46,707	44,138
	Tekrar-4	37,615	36,803	39,820	37,808	38,494	38,861
	Tekrar-5	37,371	35,351	37,673	37,315	38,214	37,309
	Tekrar-6	40,756	37,718	40,008	37,178	41,332	37,413
Veri Analizi	Ortalama	40,140	38,680	40,146	40,370	40,883	41,626
	Standart Sapma	2,907	2,563	1,989	3,353	3,244	4,255
	RSD	0,072	0,066	0,050	0,083	0,079	0,102
	%RSD	7,241	6,626	4,955	8,306	7,935	10,223
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	8,448	6,568	3,957	11,245	10,525	18,107
	En küçük değer	37,371	35,351	37,673	37,178	38,214	37,309
	En büyük değer	44,200	41,688	43,473	44,703	46,707	46,922
David	Qhesaplanan	2,350	2,473	2,915	2,244	2,618	2,259
	Qkritik	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
Grubbs	Gküçük	0,953	1,299	1,243	0,952	0,823	1,015
	Gbüyük	1,397	1,174	1,672	1,292	1,795	1,245
	Gkritik	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.31 (Devam) Sağlık parametresi için 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile birinci deney (metot-1) sonuçlarının verileri ve karşılaştırması.

Metot-1		Floranten	Benzo[b] floranten	Benzo[k] floranten	Benzo[a] piren	İndeno [1,2,3-cd]piren	Benz[ghi] perilen
Çalkalama Süresi: 50 dk Enjeksiyon Hacmi: 1,5 µL İnlet sıcaklığı: 255 °C							
Veri Tablosu		ppt	ppt	Ppt	Ppt	ppt	ppt
	Tekrar-1	48,988	44,886	41,044	41,434	38,869	33,604
	Tekrar-2	49,623	47,268	43,197	49,285	48,917	47,477
	Tekrar-3	36,406	31,623	36,464	31,887	33,735	30,037
	Tekrar-4	36,627	29,321	33,261	30,742	30,409	29,877
	Tekrar-5	34,410	32,068	36,741	33,689	37,875	37,020
	Tekrar-6	35,695	30,787	31,624	32,737	32,106	32,959
Veri Analizi	Ortalama	40,291	35,992	37,055	36,629	36,985	35,162
	Standart Sapma	7,028	7,904	4,427	7,269	6,698	6,582
	RSD	0,174	0,220	0,119	0,198	0,181	0,187
	%RSD	17,442	21,959	11,946	19,845	18,111	18,718
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	49,390	62,468	19,596	52,840	44,867	43,316
	En küçük değer	34,410	29,321	31,624	30,742	30,409	29,877
	En büyük değer	49,623	47,268	43,197	49,285	48,917	47,477
David	Qhesaplanan	2,165	2,271	2,614	2,551	2,763	2,674
	Qkritik	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
Grubbs	G_{küçük}	0,837	0,844	1,227	0,810	0,982	0,803
	G_{büyük}	1,328	1,427	1,387	1,741	1,781	1,871
	G_{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
T-testi	% RSD	13,35	16,22	9,15	15,21	13,98	15,08
	T_{hesaplanan}	0,02	0,29	0,59	0,43	0,48	0,74
	T_{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çalışılan metot (enjeksiyon hacmi: 2 µL, çalkalama süresi: 45 dk, inlet sıcaklık: 260 °C) ile ikinci deney (metot-2: enjeksiyon hacmi: 2,5 µL, çalkalama süresi: 40 dk, inlet sıcaklık: 265 °C) parametreleri ile gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 4.32’de gösterildi. 40 ppt konsantrasyondaki hesaplanan t-değerleri sırasıyla: floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,56$, benzo[b]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,31$, benzo[k]floranten parametresinde $t_{hesaplanan}=1,40$, benzo[a]piren parametresinde

$t_{\text{hesaplanan}}=0,95$, indeno[1,2,3-cd]piren parametresinde $t_{\text{hesaplanan}}=2,16$, benzo[ghi]perilen parametresinde için $t_{\text{hesaplanan}}=1,23$ olarak bulundu. t-testi için tablo değeri olarak bulunan $t_{\text{kritik}}=2,23$ tezimizde incelenen tüm PAH bileşikler için $t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{kritik}}$ olacak şekilde $t_{\text{hesaplanan}}$ değeri küçük çıktığı için uygun bulundu ve ortalamaları arasında belirgin bir fark olmadığı tespit edilerek Çizelge 4.32’de gösterildi.

Çizelge 4.32 Sağlık parametresi için 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile ikinci deney (metot-2) sonuçlarının verileri ve karşılaştırması.

Çalışılan Metot Çalkalama Süresi: 45 dk Enjeksiyon Hacmi: 2 µL İnlet sıcaklığı: 260 °C		Floranten	Benzo[b] floranten	Benzo[k] floranten	Benzo[a] piren	İndeno [1,2,3- cd]piren	Benz[ghi] perilen
Veri Tablosu		ppt	ppt	Ppt	ppt	ppt	ppt
	Tekrar-1	43,410	41,688	41,049	43,431	38,706	45,111
	Tekrar-2	42,810	41,538	43,473	44,703	41,848	46,922
	Tekrar-3	38,090	38,983	38,855	41,782	46,707	44,138
	Tekrar-4	37,615	36,803	39,820	37,808	38,494	38,861
	Tekrar-5	38,838	35,351	37,673	37,315	38,214	37,309
	Tekrar-6	40,756	37,718	40,008	37,178	41,332	37,413
Veri Analizi	Ortalama	40,253	38,680	40,146	40,370	40,883	41,626
	Standart Sapma	2,466	2,563	1,989	3,353	3,244	4,255
	RSD	0,061	0,066	0,050	0,083	0,079	0,102
	%RSD	6,126	6,626	4,955	8,306	7,935	10,223
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	6,080	6,568	3,957	11,245	10,525	18,107
	En küçük değer	37,615	35,351	37,673	37,178	38,214	37,309
	En büyük değer	43,410	41,688	43,473	44,703	46,707	46,922
David	Qhesaplanan	2,350	2,473	2,915	2,244	2,618	2,259
	Qkritik	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
Grubbs	Gküçük	1,070	1,299	1,243	0,952	0,823	1,015
	Gbüyük	1,280	1,174	1,672	1,292	1,795	1,245
	Gkritik	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

Çizelge 4.32 (Devam) Sağlık parametresi için 40 ppt konsantrasyonda çalışılan metot ile ikinci deney (metot-2) sonuçlarının verileri ve karşılaştırması.

Metot-2		Floranten	Benzo[b] floranten	Benzo[k] floranten	Benzo[a] piren	İndeno [1,2,3- cd]piren	Benz[ghi] perilen
Çalışma Süresi: 40 dk Enjeksiyon Hacmi: 2,5 µL İnlet sıcaklığı: 265 °C							
Veri Tablosu		ppt	Ppt	Ppt	ppt	Ppt	ppt
	Tekrar-1	51,481	39,494	42,364	37,642	44,543	39,028
	Tekrar-2	50,401	41,641	44,911	41,746	49,472	48,554
	Tekrar-3	44,309	42,294	42,054	42,364	48,547	48,235
	Tekrar-4	46,052	50,770	48,505	54,675	54,557	52,904
	Tekrar-5	46,481	55,123	46,162	54,735	55,314	53,403
	Tekrar-6	41,427	54,719	54,082	53,287	55,508	53,573
Veri Analizi	Ortalama	46,692	47,340	46,346	47,408	51,323	49,283
	Standart Sapma	3,756	7,018	4,492	7,667	4,495	5,573
	RSD	0,080	0,148	0,097	0,162	0,088	0,113
	%RSD	8,045	14,825	9,692	16,173	8,757	11,308
	N	6	6	6	6	6	6
	Varyans	14,109	49,256	20,176	58,788	20,201	31,057
	En küçük değer	41,427	39,494	42,054	37,642	44,543	39,028
	En büyük değer	51,481	55,123	54,082	54,735	55,508	53,573
David	Qhesaplanan	2,677	2,227	2,678	2,229	2,440	2,610
	Qkritik	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095	3,095
	Değerlendirme	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım	Normal Dağılım
Grubbs	G _{küçük}	1,402	1,118	0,956	1,274	1,509	1,840
	G _{büyük}	1,275	1,109	1,722	0,956	0,931	0,770
	G _{kritik}	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887	1,887
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun
T-Testi		Floranten	Benzo[b] floranten	Benzo[k] floranten	Benzo[a] piren	İndeno [1,2,3- cd]piren	Benz[ghi] perilen
	% RSD	7,15	11,48	7,70	12,86	8,36	10,78
	T _{Hesaplanan}	1,56	1,31	1,40	0,95	2,16	1,23
	T _{kritik}	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
	Değerlendirme	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

4.2 Deneysel Çalışma Sonuçları

3.7 bölümünde belirtilen çalışma doğrultusunda, 11 haftalık süreçte takip edilen altı hedef PAH bileşiğinin konsantrasyon seviyeleri, belirlenen tayin limitinin (LOQ) altında

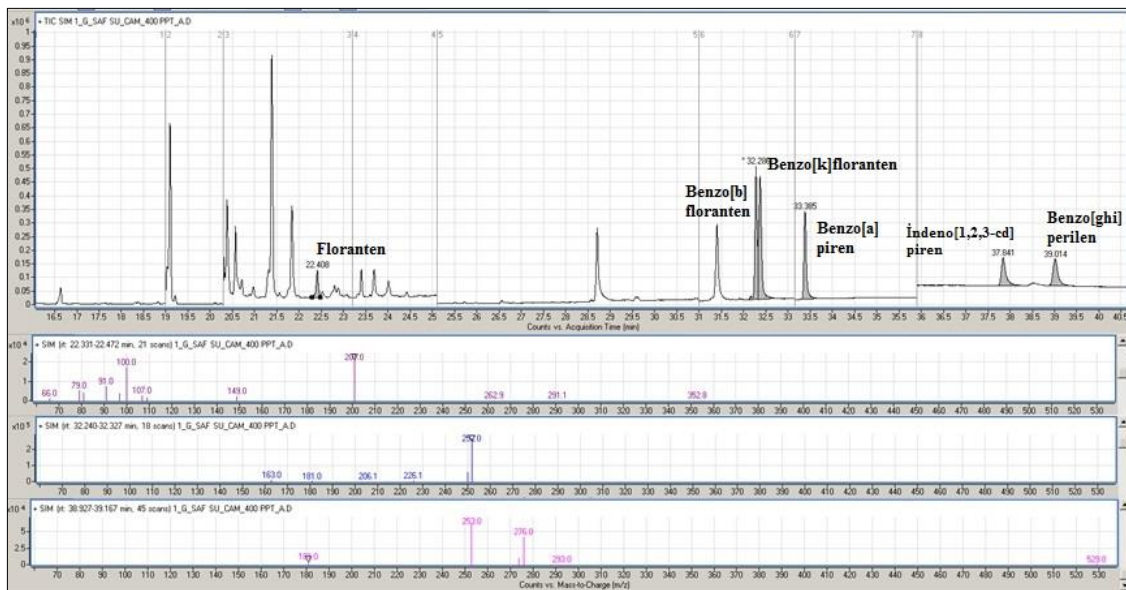
olduğu görüldü (Çizelge 4.33). Güneşli ve karanlık ortamlarda takip edilen piyasa su ile saf su numunelerinde incelenen PAH bileşiklerinde herhangi bir oluşum tespit edilmedi.

Çizelge 4.33 1. deneysel çalışmanın 11 haftalık çalışma sonuçları.

1-2-3-4-5-6-7-8-11 Hafta	Plastik Kap				Cam Kap	
	4°C		20°C		4°C	20°C
	Karanlık		Aydınlık		Karanlık	Aydınlık
	Piyasa Su	Saf Su	Piyasa Su	Saf Su	Piyasa Su	Piyasa Su
Floranten (ng/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[b]floranten (ng/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[k]floranten (ng/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[a]piren (ng/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
İndeno[1,2,3-cd]piren (ng/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[ghi]perilen (ng/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

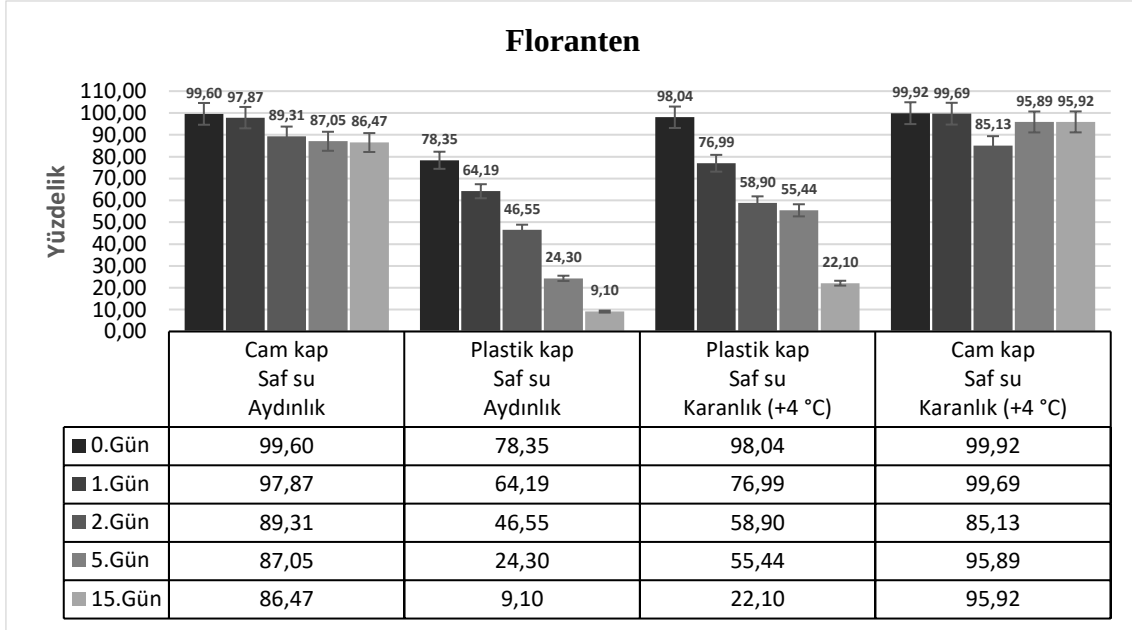
* <LOQ: Tayin Limitinin Altında

Fakat herhangi bir oluşum meydana gelmiş ise bunun plastik numune kabının yüzeyinde absorplanarak sudan uzaklaşmış olabileceği ihtimali doğrultusunda gerçekleştirilen ikinci deneyde incelenen PAH bileşikleri için yüzdelik değişimler hesaplandı. Saf su numunelerine 400 ppt standart eklenerek 0.Gün, 1.Gün, 2.Gün, 5.Gün ve 15.Günler’de numune alınarak analizi gerçekleştirildi. Elde edilen yüzdelik konsantrasyon değişim değerleri Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te gösterildi. Örnek olarak 1.gün analizi gerçekleştirilen aydınlık ortamdaki cam numune kabı içerisinde alınan numuneye ait GC kromatogramı Şekil 4.7’de verildi.



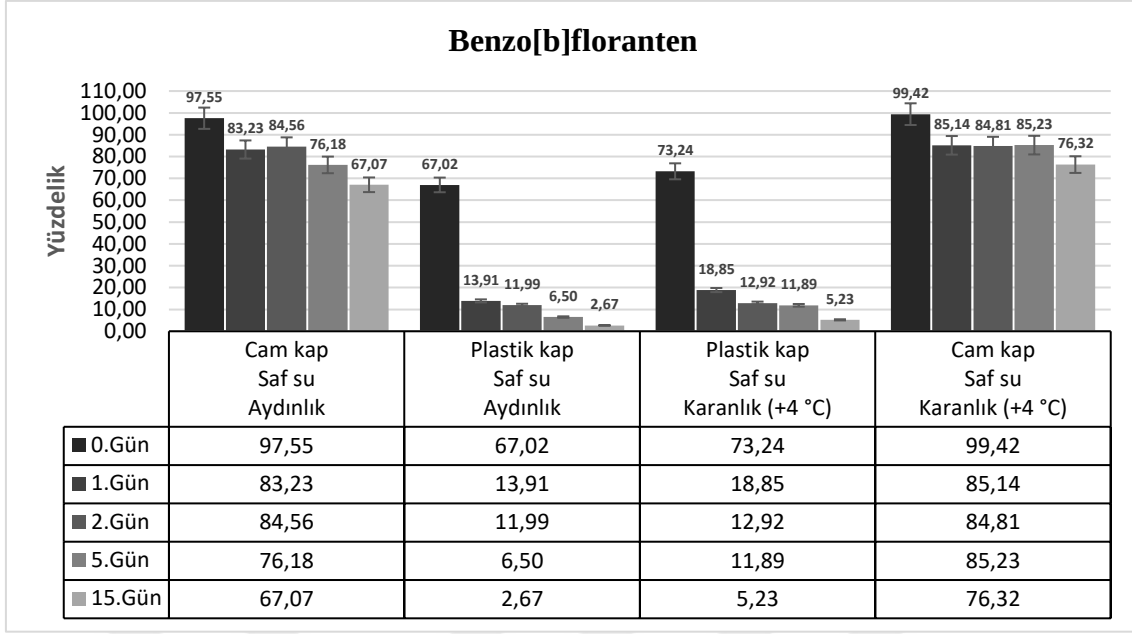
Şekil 4.8 1.gün aydınlık ortam cam numune kabındaki suya ait GC kromatogramı.

Floranten maddesi için; aydınlık ortamda cam kaptaki saf suda %86,47 seviyesine, karanlık ortamdaki (+4°C) saf suda %85,13 seviyesine, karanlık ortam (+4°C) plastik kaptaki saf suda %22,10 seviyesine, aydınlık ortam plastik kaptaki saf suda %9,10 seviyesine düştüğü tespit edildi (Şekil 4.8).



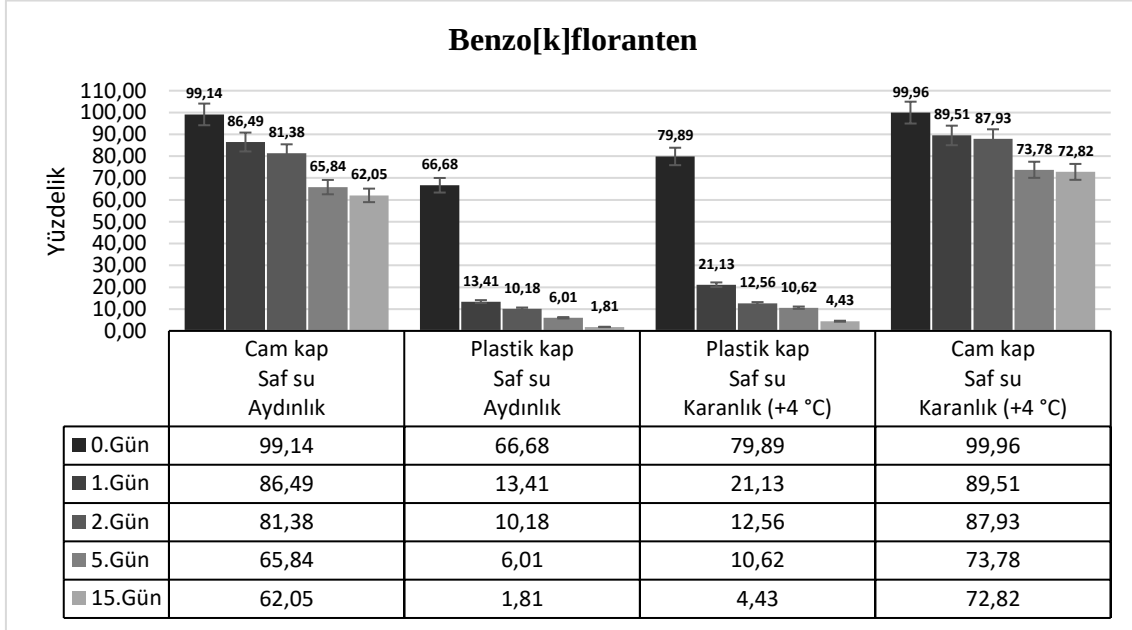
Şekil 4.9 Floranten bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri

Benzo[b]floranten maddesi için; aydınlık ortamda cam kaptaki saf suda %67,07 seviyesine, karanlık ortamdaki (+4°C) saf suda %76,32 seviyesine, karanlık ortam (+4°C) plastik kaptaki saf suda %5,23 seviyesine, aydınlık ortam plastik kaptaki saf suda %2,67 seviyesine düştüğü tespit edildi (Şekil 4.9).



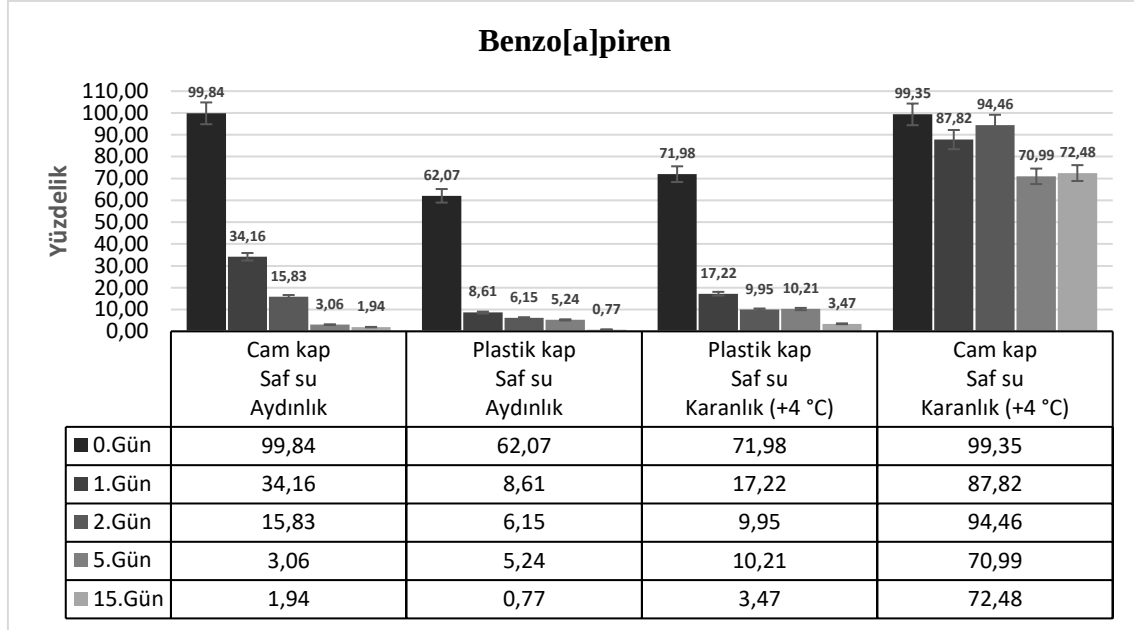
Şekil 4.10 Benzo[b]floranten bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri

Benzo[k]floranten maddesi için; aydınlık ortamda cam kaptaki saf suda %62,05 seviyesine, karanlık ortamdaki (+4°C) saf suda %72,82 seviyelerine, karanlık ortam (+4°C) plastik kaptaki saf suda %4,43 seviyesine, aydınlık ortam plastik kaptaki saf suda %1,81 seviyesine düştüğü tespit edildi (Şekil 4.10).



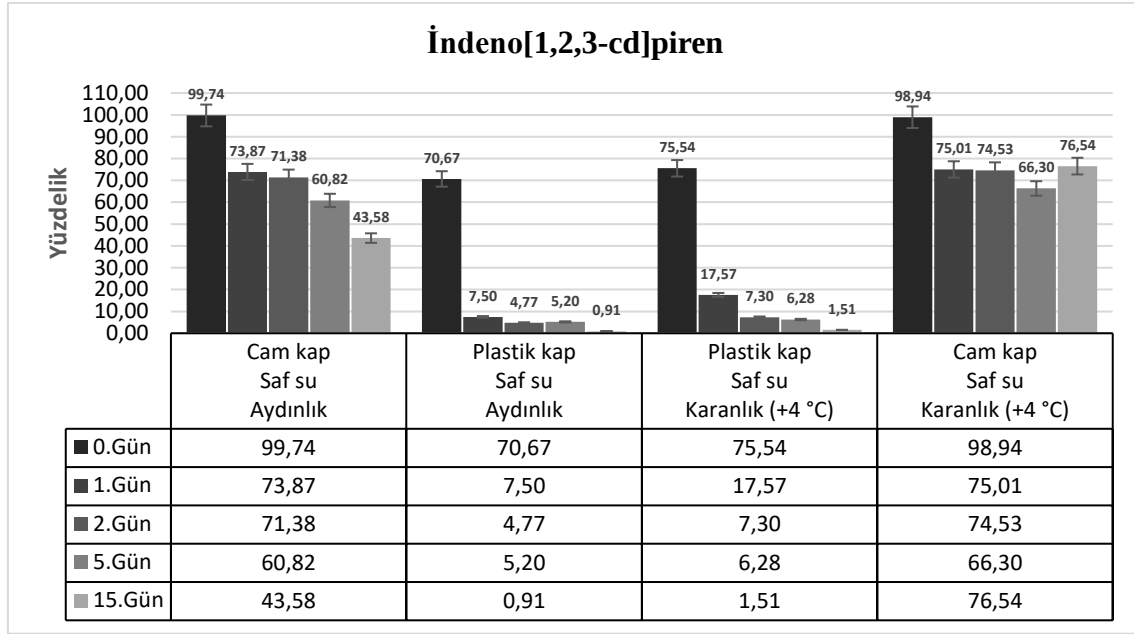
Şekil 4.11 Benzo[k]floranten bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri

Benzo[a]piren maddesi için; aydınlık ortamda cam kaptaki saf suda %1,94 seviyesine, karanlık ortamdaki (+4°C) saf suda %70,99 seviyesine, karanlık ortam (+4°C) plastik kaptaki saf suda %3,47 seviyesine, aydınlık ortam plastik kaptaki saf suda %0,77 seviyesine düştüğü tespit edildi (Şekil 4.11).



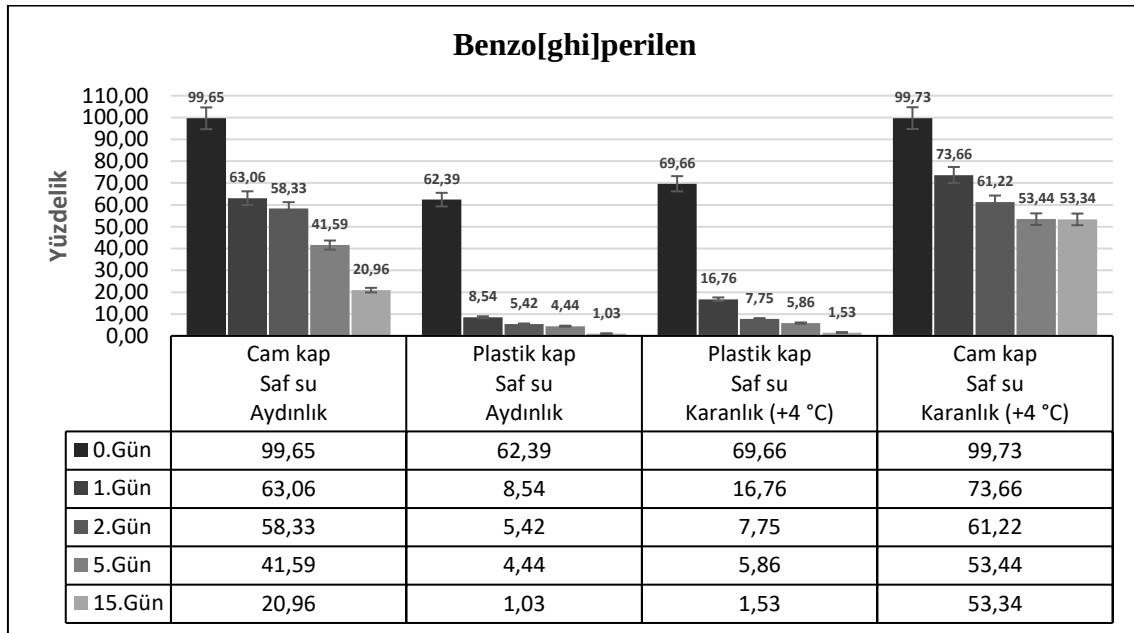
Şekil 4.12 Benzo[a]piren bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri

İndeno[1,2,3-cd]piren maddesi için; aydınlık ortamda cam kaptaki saf suda %43,58 seviyesine, karanlık ortamdaki (+4°C) saf suda %66,30 seviyelerine, karanlık ortam (+4°C) plastik kaptaki saf suda %1,51 seviyesine, aydınlık ortam plastik kaptaki saf suda %0,91 seviyesine düştüğü tespit edildi (Şekil 4.12).



Şekil 4.13 İndeno[1,2,3-cd]piren bileşiğinin 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri

Benzo[ghi]perilen maddesi için; aydınlık ortamda cam kaptaki saf suda %20,96 seviyesine, karanlık ortamdaki (+4°C) saf suda %53,34 seviyelerine, karanlık ortam (+4°C) plastik kaptaki saf suda %1,53 seviyesine, aydınlık ortam plastik kaptaki saf suda %1,03 seviyesine düştüğü tespit edildi (Şekil 4.13).



Şekil 4.14 Benzo[ghi]perilen bileşiği için 2. deneye ait yüzdelik değişim grafikleri

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

İncelenen PAH bileşiklerinin ön işleminde katı faz mikro ekstraksiyon uygulandı. Su örneklerinde PAH'ların çözücü faza alınmasında aseton kullanıldı. 1 mL aseton içerisinde elde edilen ekstrakt çözeltilerinin GC-MS cihazı ile analizi gerçekleştirildi. GC-MS metodu tez kapsamında analizleri planlanan floranten, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen bileşikler için metot validasyon çalışmalarında doğrusalılık, doğruluk (gerçeklik/geri kazanım ve kesinlik), LOD/LOQ, seçicilik, sağlamlık performans parametreler için uygun şekilde çalışılarak tamamlandı.

Doğrusallık çalışmasında incelenen her bir PAH bileşiği için korelasyon katsayısı (R^2) değerleri $>0,99$ olarak doğrusal kalibrasyon grafikleri elde edildi. Çalışma kapsamında seçilen altı PAH bileşiği 20 dakika gibi bir alıkonma zaman aralığı içerisinde her bir PAH bileşiği keskin ve dar pikler olacak şekilde net olarak gözlemlendi. Metodun geri kazanım değerleri, her bir PAH bileşiği için AOAC kriteri olan %40-120 aralığında bulundu. Laboratuvarlar arası karşılaştırma/yeterlilik testlerine katılım yoluyla gerçeklik çalışmasının sonucunda her bir PAH bileşiği hesaplanan z-skor değerleri $-2 \leq z\text{-skor} \leq 2$ olarak uygun bulundu. Kesinlik performans parametresi ile ilgili olarak üç farklı konsantrasyon değerlerinde aynı günlerde tekrarlanabilirlik ve farklı günler için ara kesinlik çalışmaları gerçekleştirildi. Burada elde edilen veriler öncelikle David testi ile normal dağılım içerisinde bulunduğu tespit edildi. Grubbs testi ile de aykırı değer kontrolü yapılarak atılacak değer olmadığı tespit edildi. Eldeki verilerin her biri için ayrı istatistiksel hesaplamalar yapılarak iki analist için t-testi ile ortalamalar değerlendirildi ve F-testi ile standart sapmalar karşılaştırılarak değerlendirildi. Her iki testte de her bir PAH bileşiği için veriler uygun bulundu. Üç farklı konsantrasyon içinde her bir PAH bileşiği için %15 RSD (RSD_r ve RSD_R)'den düşük sonuçlar elde edildi. Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik verilerinin RSD değerlerine göre değerlendirmesinde Horwitz eşitliğinden faydalanarak $HorRat < 1$ uygunluğuna bakılarak $HorRat_r$ ve $HorRat_R$ değerleri 1'den küçük bulunduğu için uygun olarak kabul edildi. Floranten, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen bileşikleri için LOQ değerleri sırasıyla: 7,379 ppt, 7,152 ppt, 3,987 ppt, 4,242 ppt, 2,682 ppt,

2,459 ppt olarak elde edildi. Seçicilik çalışmasında incelenen PAH bileşikleri haricinde içeriğinde on bir farklı PAH bileşiği içerek standartların ilavesi sonrası ve öncesi sonuçlar arasında t-testi uygulandı. PAH bileşiklerinin alıkonma süreleri $\pm 0,1$ dk toleransla uyumlu ve t-testi değerleri uygun bulundu. Sağlamlık parametresinde metotta yapılan ufak değişikliklerle birlikte 40 ppt konsantrasyondaki sağlamlık çalışmasında elde edilen veriler arasında uygulanan t-testi sonuçları her bir PAH bileşiği için uygun bulundu.

Tez kapsamında yürütülen 1.deneyimizde, plastik ile cam numune kaplarındaki sular güneş ışığı ve karanlık ortamlarda muhafaza edilerek zamanla oluşabilecek PAH'lara yönelik yürütülen deneyde 1.-2.-3.-4.-5.-6.-7.-8.-11. haftalarda gerçekleştirilen analizlerde altı hedef PAH bileşiğine rastlanmadı. Bu bağlamda güneş ışığı sularda ekstra bir etki göstermeyerek incelenen PAH bileşiklerinin oluşumuna yol açmamış veya yüksek konsantrasyon değerlerinde oluşumuna neden olmamış olabilir ya da oluşan PAH bileşikleri plastik yüzeyinde adsorplanmış olabileceği için tespit edilememiş olabilir. Bu çalışmanın devamında su numunelerinin muhafaza edildiği kabın malzeme cinsinin ve ortam şartlarının önemli olabileceğine dair ikinci bir deney yürütüldü. Cam ve plastik (PET) numune kaplarına yapılan ilave standart ekleme yöntemiyle konsantrasyonlardaki değişim bize önemli bir ışık tuttu. Karanlık (+4°C) ve aydınlık koşullarında (güneş ışığı) 0.Gün, 1.Gün, 2.Gün, 5.Gün ve 15.Gün'lerde alınan numunelerin analizlerinden şu çıkarımlar elde edildi.

Floranten parametresinde plastik kaplarda yakın günler arasında %15-20 arasında bir düşüş gözlenirken, 5.Gün ve 15.Gün'lerde hızlı bir düşüş tespit edildi. Ortam parametresine bağlı olarak değerlendirdiğimizde ise, karanlık ortamda muhafaza edilen numunede konsantrasyondaki yüzdelik düşüş daha yavaş gerçekleşti. Cam kaplardaki değişim grafikleri incelendiğinde ise karanlık ve aydınlık ortam arasında ciddi fark gözlemlenmediği ve aynı şekilde yüzdelik konsantrasyonda çok az değişimler görüldüğü tespit edildi.

Benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen parametrelerinde plastik kaplarda 0.Gün'de ortalama %30 civarında bir düşüş görüldüğü fakat sonrasındaki günlerde yapılan analiz sonuçlarına göre çok keskin düşüşler görülerek

devam ettiği tespit edildi. 15.Gün sonunda raporlama limitine yakın çok az derişimlerde bulundu. Cam kaplardaki numunelerde, 15 günlük süreçte derişimlerde ortalama %5-10 civarında azalışlar görüldü. Hem cam hem plastik kaplardaki konsantrasyonlardaki değişimlerin birbirine yakın olduğu görüldü. Fakat karanlık ortamda muhafaza edilen numunede yaklaşık %5'lik dilimde derişimin daha yüksek kaldığı görüldü.

Benzo[a]piren parametresinde plastik kaplardaki numunelerde karanlık ve aydınlık şartlar için 0.Gün'de %30-40'lık düşüş görüldü. Sonrasında ise çok ciddi bir düşüş ile konsantrasyon azalışı devam etti. Cam kaplarda ise, iki ortam şartları içinde 0.Gün için düşüşün az olduğu görüldüğü fakat sonraki günlerde aydınlık ortamdaki derişim miktarının çok hızlı düştüğü tespit edildi. Karanlık ortam için ise kademeli bir düşüş ile derişim azaldı.

Organik kirleticilerin içinde yer alan PAH bileşiklerinin analizinden önce uyguladığımız farklı bir katı faz mikro ekstraksiyon tekniğine ait validasyon çalışmalarında ilgili validasyon parametrelerinin gerekliliklerini karşılayan sonuçlar elde edildi. Bu çalışmaların akabinde yürütölen deneyler ise PAH analizi yapılacak içme suyu numunelerinin konulduğu kap malzemesinin cam olarak tercih edilmesi gerektiğini ve olası PAH bileşici içeren su numunelerinin analizinin hızlı yapılması gerektiğini gösterdi. Plastik malzemelerin PAH bileşikleri için iyi bir adsorban olduğu gerçeğini bir kez daha ortaya çıkardı.

6. KAYNAKLAR

- Abbas I, Badran G, Verdin A, Ledoux F, Roumié M, Courcot D, vd., 2018, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives in Airborne Particulate Matter: Sources, Analysis and Toxicity, *Environmental Chemistry Letters*, 16, 436-475.
- Agboola O D, Benson N U, 2021, Physisorption and Chemisorption Mechanisms Influencing Micro (Nano) Plastics-Organic Chemical Contaminants Interactions: A Review, *Frontiers in Environmental Science*, 9, Article Number 678574.
- AOAC, 2012, Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemist 19th Edition, Washington.
- Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T, 2004, Lung Cancer Risk After Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis, *Environmental Health Perspectives*, 112, 970-978.
- Arthur C, Pawlyszin J, 1990, Solid Phase Microextraction With Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, *Analytical Chemistry*, 62, 2145 – 2148.
- Azizi A, Bottaro C S, 2020, A Critical Review of Molecularly Imprinted Polymers For the Analysis of Organic Pollutants in Environmental Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 1614, Article Number 460603.
- Bagheri H, Moghadam H P, 2015, Recent Advances in Capillary Microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 73, 64-80.
- Bandowe B A M, Meusel H, 2017, Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Nitro-Pahs) in the Environment – A review, *Science of the Total Environment*, 581-582, 237-257.
- Barrie L A, Gregor D, Hargrave B, Lake R, Muir D, Shearer R, vd., 1992, Arctic Contaminants: Sources, Occurrence and Pathways, *Science of The Total Environment*, 122, 1-74.

- Borillo G C, Tadano Y S, Godoi A F L, Pauliquevis T, Sarmiento H, Rempel D, vd., 2018, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrated Analogs Associated to Particulate Matter Emission From a Euro V-SCR Engine Fuelled with Diesel/Biodiesel Blends, 644, 675-682.
- Byambaa B, Yang L, Matsuki A, Nagato E G, Gankhuyag K, Chuluunpurev B, vd., 2019, Sources and Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Total Suspended Particles in Ulaanbaatar City, Mongolia, International Journal of Environmental Research and Public Health, 16, 1-16.
- Cathey A, Ferguson K K, McElrath T F, Cantonwine D E, Pace G, Alshawabkeh A, vd., 2018, Distribution and predictors of Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites in Two Pregnancy Cohort Studies, Environmental Pollution, 232, 556-562.
- Chan C C, Lam H, Lee Y C, Zhang X M, 2004, Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification, Wiley-Interscience, 320p, New Jersey.
- Chen J, Pawliszyn J B, 1995, Solid Phase Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography, Analytical Chemistry, 67, 2530-2533.
- Costigan E, Collins A, Hatinoglu M D, Bhagat K, MacRae J, Perreault F, vd., 2022, Adsorption of Organic Pollutants By Microplastics: Overview of A Dissonant Literature, Journal of Hazardous Materials Advances, 6, Article Number 100091.
- Crimmins B S, Baker J E, 2006, Improved GC/MS Methods For Measuring Hourly PAH and Nitro-PAH Concentrations in Urban Particulate Matter, Atmospheric Environment, 40, 6764-6779.
- Çorman M E, Armutcu C, Uzun L, Denizli A, 2017, Rapid, Efficient and Selective Preconcentration of Benzo[a]Pyrene (BaP) by Molecularly Imprinted Composite Cartridge and HPLC, Materials Science and Engineering C, 70, 41-53.
- Doong R A, Chang S M, Sun Y C, 2000, Solid-Phase Microextraction For Determining the Distribution of Sixteen US Environmental Protection Agency Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples, Journal of Chromatography A, 879, 177-188.

- Drotikova T, Ali A M, Halse A K, Reinardy H C, Kallenborn R, 2020, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Oxy- and Nitro-PAHs in Ambient Air of the Arctic Town Longyearbyen, Svalbard, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 9997–10014.
- Ellison S L R, Williams A, 2012, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM), EURACHEM/CITAC, 141p, Vienna.
- Erger C, Schmidt T C, 2014, Disk-Based Solid-Phase Extraction Analysis of Organic Substances in Water, *Trends in Analytical Chemistry*, 61, 74-82.
- Esen F, Cindoruk S S, Tasdemir Y, 2006, Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban Site in Turkey, *Environmental Forensics*, 7, 303-312.
- Famiyeh L, Chen K, Xu J, Sun Y, Guo Q, Wang C, vd., 2021, A Review on Analysis Methods, Source Identification, and Cancer Risk Evaluation of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Science of the Total Environment*, 789, Article Number 147741.
- Felix L B, Rocha P F, Mendes E M A M, de Sa A M F L M, 2017, Improving the Detection of Evoked Responses To Periodic Stimulation by Using Bivariate Local Spectral *F*-test-Application to EEG During Photic Stimulation, *Medical Engineering and Physics*, 48, 176-180.
- Giri A, Khummueng W, Mercier F, Kondjoyan N, Tournayre P, Meurillon M, vd., 2015, Relevance of Two-Dimensional Gas Chromatography and High Resolution Olfactometry For the Parallel Determination of Heat-Induced Toxicants and Odorants in Cooked Food, *Journal of Chromatography A*, 1388, 217-226.
- Gonzalez A G, Herrador M A, 2007, A practical Guide to Analytical Method Validation, Including Measurement Uncertainty and Accuracy Profiles, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26, 227-238.

- Grmasha R A, Abdulameer M H, Kovacs C S, Sareji O J A, Gazali Z A, Juboori R A A, Meiczinger M, vd., 2023, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Water and Sediment Along Euphrates River system: Occurrence, Sources, Ecological and Health Risk Assessment, *Marine Pollution Bulletin*, 187, Article Number 114568.
- Guo M, Li M, Fu H, Zhang Y, Chen T, Tang H, vd., 2023, Quantitative Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Combined with Random Forest, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 287, Article Number 122057.
- Guo X, Liu Y, Wang J, 2019, Sorption of Sulfamethazine Onto Different Types of Microplastics: A Combined Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study, *Marine Pollution Bulletin*, 145, 547-554.
- He S, Jia M, Xiang Y, Song B, Xiong W, Cao J, vd., 2022, Biofilm on Microplastics in Aqueous Environment: Physicochemical Properties and Environmental Implications, *Journal of Hazardous Materials*, 424, Article Number 127286.
- Hoh E, Hunt R N, Quintana P J E, Zakarian J M, Chatfield D A, Wittry B C, vd., 2012, Environmental Tobacco Smoke as a Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Settled Household Dust Environ, *Environmental Science and Technology*, 46, 4174-4183.
- Hu C, He M, Chen B, Zhong, C, Hu B, 2014, Sorptive Extraction Using Polydimethylsiloxane/Metal–Organic Framework Coated Stir Bars Coupled With High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection For the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 1356, 45-53.
- Islam M A, Jeong B G, Kerr W L, Chun J, 2021, Validation of Phytosterol Analysis by Alkaline Hydrolysis and Trimethylsilyl Derivatization Coupled with Gas Chromatography For Rice Products, *Journal of Cereal Science*, 101, Article Number 103305.

- ISO 17025, 2007, Requirements For Method Verification, ALACC Project, Australia.
- İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik, 2005, Resmi Gazete, 17 Şubat 2005, 25730.
- Jain R B, 2010, A Recursive Version of Grubbs' Test For Detecting Multiple Outliers in Environmental and Chemical Data, Clinical Biochemistry, 43, 1030-1033.
- Jin R, Liu G, Zhou X, Zhang Z, Lin B, Liu Y, vd., 2023, Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives in Environment, Trends in Analytical Chemistry, 160, Article Number 116942.
- Jin R, Zheng M, Lammel G, Bandowe B A M, Liu G, 2020, Chlorinated and Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Formation Mechanisms, and Occurrence in the Environment, Progress in Energy and Combustion Science, 76, Article Number 100803.
- Jinadasa B K K K, Monteau F, Fowler S W, 2020, Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Fish and Fisheries Products; a Sri Lankan Perspective, Environmental Science and Pollution Research, 27, 20663-20674.
- Jose S, Jordao L, 2022, Exploring the Interaction between Microplastics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Biofilms in Freshwater, Polycyclic Aromatic Compounds, 42, 2210-2221.
- Kablan S E, Yılmaz A, Kervan Ü, Özaltın N, Nemutlu E, 2023, Electrochemically Based Targeted Metabolomics For Uric Acid, Xanthine, and Hypoxanthine in Plasma Samples For Early Diagnosis of Acute Renal Failure After Cardiopulmonary Bypass Using rGO-GCE, Talanta, 253, Article Number 124005.
- Karalomlu Ö, 2014, Bazı Peynir ve Yoğurt Ürünlerinde Bulunan Natamisin Miktar Tayini ve Analitik Metot Validasyonu, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 118s, İstanbul.
- Keyte I J, Albinet A, Harrison R M, 2016, On-Road Traffic Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Oxy- and Nitro- Derivative Compounds Measured in Road Tunnel Environments, Science of the Total Environment, 2016, 566-567, 1131-1142.

- Khan A M, Imran M, Hashmi A S, Shehzad W, Abbas M, 2022, Quantification of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil, Water and Blood by an Optimized and Validated HPLC –UV–DAD Method, Polish. Journal of Environmental Studies, 44, 35-40.
- Kim K H, Jahan S A, Kabir E, Brown R J C, 2013, A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their Human Health Effects, Environment International, 60, 71-80.
- Kocak T K, Kocak G O, Stuart A L, 2023, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Media of Turkey: A Systematic Review of Cancer and Ecological Risk, Marine Pollution Bulletin, 188, Article Number 114671.
- Köseler M D, 2008, Büyükçekmece Gölü’nde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonunun Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, İstanbul.
- Lau E V, Gan S, Ng H K, 2010, Extraction Techniques For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils, International Journal of Analytical Chemistry, 2010, Article Number 398381.
- Li Q L, Wang X, Chen X F, Wang M L, Zhao R S, 2015, In Situ Hydrothermal Growth of Ytterbium-Based Metal–Organic Framework on Stainless Steel Wire For Solid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Environmental Samples, Journal of Chromatography A, 1415, 11-19.
- Li W, Park R, Alexandrou N, Clark H D, Brice K, Hung H, 2021, Multi-year Analyses Reveal Different Trends, Sources, and Implications For Source-Related Human Health Risks of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Canadian Great Lakes Basin, Environmental Science and Technology, 55, 2254-2264.
- Liu Q, Xu X, Wang L, Lin L, Wang D, 2019, Simultaneous Determination of Forty-Two Parent and Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Solid-Phase Extraction Combined With Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Drinking Water, Ecotoxicology and Environmental Safety, 18, 241-247.
- Lopes H, Proença S, 2020, Insights into PCDD/Fs and PAHs in Biomass Boilers Envisaging Risks of Ash Use as Fertilizers, Applied Sciences, 10, 4951p.

- Magnusson B, Örnemark U, Barwick V, Bravo P P M, Ellison S L R, Engman J, vd., 2014. The Fitness For Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Eurachem Guide, 70.
- Mallah M A, Changxing L, Mallah M A, Noreen S, Liu Y, Saeed M, vd., 2022, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and its Effects on Human Health:An Overreview, Chemosphere, 296, Article Number 133948.
- Marce R M, Borrull F, 2000, Solid Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Compounds, Journal of Chromatography A, 885, 273-290.
- Masih J, Masih A, Kulshrestha A, Singhvi R, Taneja A, 2010, Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Atmosphere in the North Central Part of India, Journal of Hazardous Materials, 177, 190-198.
- Menditto A, Patriarca M, Magnusson B, 2007, Understanding the Meaning of Accuracy, Trueness and Precision, Accreditation and Quality Assurance, 12, 45 47.
- Moghadam H P, Ahmadi F, Pawliszyn J, 2016, Critical Review of Solid Phase Microextraction For Analysis of Water Samples, Trends in Analytical Chemistry, 85, 133-143.
- Nishimura C, Horii Y, Tanaka S, Asante K A, Ballesteros F, Viet P H, vd., 2017, Occurrence, Profiles and Toxic Equivalents of Chlorinated and Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in E-Waste Open Burning Soils, Environmental Pollution, 225, 252-260.
- Nurerk P, Liew C S M, Bunkoed O, Kanatharana P, Lee H K, 2019, Environmentally Friendly Etching of Stainless Steel Wire For Plunger-Inneedle Liquid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Talanta, 197, 465-471.
- Nyiri Z, Novák M, Bodai Z, Szabó B S, Eke Z, Záray G, vd., 2016, Determination of Particulate Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Nitrated and Oxygenated Derivatives Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1472, 88-98.

- Ofori S A, Cobbina S J, Doke D A, 2020, The Occurrence and Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in African Environments-A Systematic Review, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 32389–32431.
- Ogunsanwo F O, Olowofela J A, Okeyode I C, Idowu O A, Olurin O T, 2019, Aeroradiospectrometry in the Spatial Formation Characterization of Ogun State, South-Western, Nigeria, *Scientific African*, 6, Article Number e00204.
- Okay O S, Karacık B, Güngördü A, Güngördü M, Yılmaz A, Koyunbaba N C, vd., 2014, Micro-Organic Pollutants and Biological Response of Mussels in Marinas and Ship Building/Breaking Yards in Turkey, *Science of the Total Environme*, 496, 165-178.
- Oleszczuk P, Baran S, 2004, Application of Solid-Phase Extraction to Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge Extracts, *Journal of Hazardous Materials*, 113, 237-245.
- Parodi N L, Kaziur W, Stojanovi N, Jochmann M A, Schmidt T C, 2019, Solventless microextraction techniques For water analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 113, 321-331.
- Pena M T, Casais M C, Mejuto M C, Cela R, 2009, Development of an Ionic Liquid Based Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Method For the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 1216, 6356-6364.
- Peng Y, He S Y, Wang F H, Zheng H B, Meng Z, 2022, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Edible Oil by Magnetic Solid Phase Extraction Based on a Mesoporous Molybdenum Disulfide/Graphite Prior to Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Microchemical Journal*, 183, Article Number 108146.
- Pillay V, Moodley B, 2022, Assessment of the Impact of Reforestation on Soil, Riparian Sediment and River Water Quality Based on Polyaromatic Hydrocarbon Pollutants, *Journal of Environmental Management*, 324, Article Number 116331.
- Popiel S, Sankowska M, 2011, Determination of Chemical Warfare Agents and Related Compounds in Environmental Samples by Solid-Phase Microextraction with Gas Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1218, 8457-8479.

- Qian Z, Mao Y, Xiong S, Peng B, Liu W, Liu H, vd, 2020, Historical Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Flood Sediment Profile from the Longwang Cave in Yichang, China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196, Article Number 110542.
- Qiao M, Bai Y, Cao W, Huo Y, Zhao X, Liu D, vd., 2018, Impact of Secondary Effluent from Wastewater Treatment Plants on Urban Rivers: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Derivatives, *Chemosphere*, 211, 185-191.
- Rajpara R K, Dudhagara D R, Bhatt J K, Gosai H B, Dave B P, 2017, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at the Gulf of Kutch, Gujarat, India: Occurrence, Source Apportionment, and Toxicity of PAHs as an Emerging Issue, *Marine Pollution Bulletin*, 119, 231-238.
- Ravindra K, Sokhi R, Grieken R V, 2008, Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation, *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.
- Razanajatovo R M, Ding J, Zhang S, Jiang H, Zou H, 2018, Sorption and Desorption of Selected Pharmaceuticals by Polyethylene Microplastics, *Marine Pollution Bulletin*, 136, 516–523.
- Rengarajan T, Rajendran P, Nandakumar N, Lokeshkumar B, Rajendran P, Nishigaki I, 2015, Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons With Special Focus on Cancer, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5, 182-189.
- Ribeiro R F L, Germano A, 2015, Development and Validation of A Method For the Determination of Hg in Animal Tissues (Equine Muscle, Bovine Kidney and Swine Kidney, and Poultry Muscle) By Direct Mercury Analysis (DMA), *Microchemical Journal*, 121, 237-243.
- Rodríguez L C, Gracia L G, Loèpez E M A, Bosque J M S, 2001, Calibration in Chemical Measurement Processes. II. A Methodological Approach, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20, 620-636.
- Sadiktsis I, Bergvall C, Johansson C, Westerholm R, 2012, Automobile Tires-A Potential Source of Highly Carcinogenic Dibenzopyrenes to the Environment *Environmental Science and Technology*, 46, 3326-3334.

- Sakamoto M, Tsutsumi T, 2004, Applicability of Headspace Solid-Phase Microextraction to the Determination of Multi-Class Pesticides in Waters, *Journal of Chromatography A*, 1028, 63-74.
- Saleh I A, Alsabbahen A, Shinwari N, Billedo G, Mashhour A, Sarraj Y A, vd., 2013, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as Determinants of Various Anthropometric Measures of Birth Outcome, *Science of the Total Environment*, 444, 565-578.
- Salgueiro L R, Falcon M S G, Carballo E M, Gandara J S, 2008, Effects of Toasting Procedures on the Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toasted Bread, *Food Chemistry*, 108, 607–615.
- Saraji M, Farajmand B, 2012, Microporous Silica With Nanolayer Structure Coated With Renewable Organic Solvent Film As A Novel Extracting Phase: A Combination of Solid- and Liquid-Phase Microextraction, *Analytica Chimica Acta*, 721, 61-67.
- Saraji M, Nobakht G, 2022, Sponge-Like Porous Manganese(II, III) Oxide as a Coating For Solvent-Assisted Solid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1669, Article Number 462947.
- Schwanz T G, Carpilovsky C K, Weis G C C, Costabeber I H, 2019, Validation of A Multi-Residue Method and Estimation of Measurement Uncertainty of Pesticides in Drinking Water Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1585, 10-18.
- Shafy H I A, Mansour M S M, 2016, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 107-123.
- Shee A, Kopinke F D, Mackenzie K, 2022, Borohydride and Metallic Copper as A Robust Dehalogenation System: Selectivity Assessment and System Optimization, *Science of the Total Environment*, 810, Article Number 152065.

- Shukla S, Khan R, Bhattacharya P, Devanesan S, Alsalhi M S, 2022, Concentration, Source Apportionment and Potential Carcinogenic Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Roadside Soils, *Chemosphere*, 292, Article Number 133413.
- Silva E A S, Jiang R, Lafuente A R, Gionfriddo E, Pawliszyn J, 2015, A Critical Review of the State of the Art of Solid-Phase Microextraction of Complex Matrices I. Environmental Analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 224-235.
- Song Y K, Hong S H, Jang M, Han G M, Jung S W, Shim W J, 2017, Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type, *Environmental Science and Technology*, 51, 4368-4376.
- Sorensen L, Rogers E, Altin D, Salaberria I, Booth A M, 2020, Sorption of PAHs to Microplastic and Their Bioavailability and Toxicity to Marine Copepods Under Co-Exposure Conditions, *Environmental Pollution*, 258, Article Number 113844.
- Sun K, Song Y, He F, Jing M, Tang J, Liu R, 2021, A Review of Human and Animals Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Health Risk and Adverse Effects, Photo-Induced Toxicity and Regulating Effect of Microplastics, *Science of the Total Environment*, 773, Article Number 145403.
- Sun X, Li J, Sun X, Zheng J, Wu Z, Liu W, vd., 2021, Efficient Stabilization of Arsenic in the Arsenic-Bearing Lime-Ferrate Sludge by zero Valent Iron-Enhanced Hydrothermal Treatment, *Chemical Engineering Journal*, 421, Article Number 129683.
- Tan X, Yu X, Cai L, Wang J, Peng J, 2019, Microplastics and Associated PAHs in Surface Water From the Feilaixia Reservoir in the Beijiang River, China, *Chemosphere*, 221, 834-840.
- Tang J, Ma S, Liu R, Yue C, Li G, Yu Y, 2020, The Pollution Profiles and Human Exposure Risks of Chlorinated and Brominated PAHs in Indoor Dusts From E-Waste Dismantling Workshops: Comparison of GC-MS, GC-MS/MS and GC×GC-MS/MS Determination Methods, *Journal of Hazardous Materials*, 394, Article Number 122573.

- Teuten E L, Rowland S J, Galloway T S, Thompson R C, 2007, Potential For Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants, *Environmental Science and Technology*, 41, 7759–7764.
- Tiryaki O, Temur C, 2012, Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Sistemleri: ISO 17025 ve OECD-GLP, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28, 270-279.
- Tseng W C, Chen P S, Huang S D, 2014, Optimization of Two Different Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Methods Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Analysis in Water, *Talanta*, 120, 425-432.
- Tuncel S G, Topal T, 2015, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sea Sediments of the Turkish Mediterranean Coast, Composition and Sources, *Environmental Science And Pollution Research*, 22, 4213-4221.
- Udenby F A O, Almuhtaram H, McKie M J, Andrews R C, 2022, Adsorption of Fluoranthene and Phenanthrene by Virgin and Weathered Polyethylene Microplastics in Freshwaters, *Chemosphere*, 307, Article Number 135585.
- Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, Zimmermann R, Langenhove H V, 2010, Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter: Molecular Characterization and Occurrence, *Atmospheric Environment*, 44, 1831-1846.
- Wang N, Zhao R, Zhang L, Guan X, 2022, Molecular Insights into the Adsorption of Chloride Ions in Calcium Silicate Hydrate Gels: The Synergistic Effect of Calcium to Silicon Ratio and Sulfate Ion, *Microporous and Mesoporous Materials*, 345, Article Number 112248.
- Wang Q, Dong Z, Guo Y, Yu F, Zhang Z, Zhang R, 2020, Characterization of PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Two Central China Cities: Seasonal Variation, Sources, and Health Risk Assessment, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 78, 20-33.

- Wehling P, Devries J W, 2012, On The Use of the Horwitz Ratio (HorRat) as an Acceptance Criterion For Dietary Fiber Collaborative Studies, *Journal of AOAC International*, 95, 1541-1546.
- Woudneh M B, Benskin J P, Grace R, Hamilton M C, Magee B H, Hoeger G C, vd., 2016, Quantitative Determination of Hydroxy Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as a Biomarker of Exposure to Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Journal of Chromatography A*, 1454, 93-100.
- Wu S, Yu W, 2012, Liquid–Liquid Extraction Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Four Different Edible Oils from China, *Food Chemistry*, 134, 597-601.
- Yilmaz A, Tolun L G, Okay O S, 2019, Pollution and Toxicity of Sediment in Potential Dredging Sites of the Marmara Sea, Turkey, *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, 54, 1206–1218.
- Zhang J, Pan L, Jing J, Zhuang M, Xin J, Zhou Y, vd., 2022, Development, Optimization, and Validation of A Method For Detection of Cartap, Thiocyclam, Thiosultap-Monosodium, and Thiosultap-Disodium Residues in Plant Foods by GC-ECD, *Food Chemistry*, 371, Article Number 131198.
- Zhang Q, Chen B, Qin X, Zhou Z, Liang Y, He M, Hu B, 2022, Porous Aromatic Framework Coated Stir Bar Sorptive Extraction Coupled With Gas Chromatography For the Analysis of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Atmospheric Particles and Environmental Water Samples, *Journal of Chromatography A*, 1673, Article Number 463139.
- Zhang W, Zhang Y, Zhang G, Liu J, Zhao W, Zhang W, vd., 2019, Facile Preparation of a Cationic COF Functionalized Magnetic Nanoparticle and its Use For the Determination of Nine Hydroxylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smokers'urine, *The Analyst*, 144, 5829-5841.

İnternet Kaynakları

- 1- https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal_Fiziksel_Val_Ver_Rehberi.pdf, 18.04.2023
- 2- https://secure.turkak.org.tr/TURKAKSITE/docs/bilgilendirme_kilavuzlari/METOD_UN_GE%C3%87ERL%C4%B0_KILINMASI_VE_DOGRULANMASI_ICIN_BILGILENDIRME_KILAVUZU_30122022.pdf, 18.04.2023
- 3- https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf, 18.04.2023

