



## ŞEHİR ŞEBEKE SULARINDA BULUNAN BAZI AĞIR METAL DÜZEYLERİNİN TAYİNLERİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME: İSPARTA İLİ ÖRNEĞİ\*

METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF SOME HEAVY METAL LEVELS IN CITY NETWORK WATER: AN EXAMPLE OF ISPARTA PROVINCE

Ahmet Hakan AKTAŞ<sup>1</sup>

İlknur GENÇER<sup>2</sup>

<https://doi.org/10.55071/ticaretfbd.1522911>

*Sorumlu Yazar  
(Corresponding Author)*  
hakanaktas@sdu.edu.tr

*Geliş Tarihi  
(Received)*  
26.07.2024

*Revizyon Tarihi  
(Revised)*  
11.10.2024

*Kabul Tarihi  
(Accepted)*  
14.10.2024

### Öz

Şehir içme sularında bulunan olası bazı ağır metaller, sularda yüksek oranlarda bulduklarında, canlılar için zararlı etkilerde bulunabilmektedir. Isparta içme suları örneğinde yapılan bu çalışmanın amacı, şehir içme sularında bulunabilecek bakır, demir ve kadmiyum gibi ağır metallerin bir ligand ile kompleks alınarak, oluşturulacak bu komplekslerin UV-görünür bölge spektroskopisinde analizlerini yapmak ve elde edilen verilere en küçük kareler kalibrasyon yöntemini (PLS) uygulamaktır. Öncelikle kalibrasyon derişim seti 32 adet olacak şekilde hazırlanarak çalışılan ağır metallerin arasındaki ilişkiler belirlenmiştir. Takiben 15 adet validasyon seti hazırlanarak sonuçların uygun olup olmadığını belirlemiştir. UV-görünür spektrofotometresinden elde edilen sayısal verilerin değerlendirilmesi de güçlü bir kemometrik yöntem olan PLS ile yapılmış ve doğru, hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ağır metaller, UV-görünür bölge spektroskopisi, en küçük kareler kalibrasyon yöntemi.

### Abstract

Some possible heavy metals found in city drinking water can have harmful effects on living things when they are found in high amounts in water. The aim of this study, conducted on the Isparta drinking water sample, is to complex heavy metals such as copper, iron and cadmium, which may be found in city drinking water, with a ligand, to analyze these complexes in UV-visible region spectroscopy and to apply the least squares calibration method (PLS) to the data obtained. First of all, the calibration concentration set was prepared as 32 pieces and the relationships between the heavy metals studied were determined. Subsequently, 15 validation sets were prepared and it was determined whether the results were appropriate or not. The evaluation of the numerical data obtained from the UV-visible spectrophotometer was made with PLS, a powerful chemometric method, and accurate, sensitive and reproducible results were obtained.

**Keywords:** Heavy metals, UV-vis spectrophotometry, partial least square calibration method.

\*Bu yayın İlknur GENÇER isimli öğrencinin Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Programındaki Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

<sup>1</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimler Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta, Türkiye. hakanaktas@sdu.edu.tr, Orcid.org/0000-0003-2327-4031.

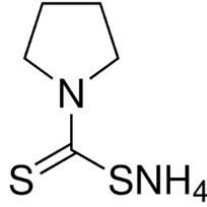
<sup>2</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye. ilk16nur@gmail.com, Orcid.org/0000-0003-2688-8418.

## 1. GİRİŞ

İçme suyu politikaları ve araştırmaları birbiriyle yakından bağlantılıdır. İçme suyundaki toksik ürünlerin tanımlanması ve kontrol edilmesinde son 25 yılda kaydedilen bilimsel ilerlemeler sayesinde düzenlemeler, halk sağlığının su kaynaklı hastalıklardan korunmasını büyük ölçüde iyileştirecek şekilde geliştirildi (Quevauviller & Thompson, 2006). Günümüzde içme suyunun kalite kontrolü büyük önem taşımaktadır. İçme suyu üretimi için genellikle yüzey suyu veya yeraltı suyu alımları kullanılmaktadır. İyi ve güvenli içme suyu sadece hijyen gerekliliklerini karşılamamalı, aynı zamanda lezzetli, temiz, tortu ve kötü koku içermemelidir. İçme suyunda üç ana kirletici bulunmaktadır. Bunlar, suyun dağıtımı ve depolanması ile su arıtma proseslerinden kaynaklanan endüstriyel ve tarımsal kirlilikten kaynaklanırlardır (Utylska ve ark., 2021). Bu kirleticilerin insanlar üzerindeki en önemli zararlarından biri kanser gibi sağlık sorunlarına yol açabilen metaller ve metaloidlerdir. Çinko, demir, selenyum, krom, kobalt, vanadyum veya bakır gibi bazı metaller ve metaloidler, insanların düzgün büyümesi için gerekli elementlerdir ancak bunların vücutta aşırı birikmesi istenmeyen sonuçlara neden olabilir. Gelişen teknoloji ve sanayileşmeyle birlikte Cd, Cu, Pb, gibi elementlerden kaynaklanan çevre kirliliği her geçen gün artarak sadece insan yaşamını değil, diğer tüm canlıları ve bitkileri de tehlikeye atmaktadır. Kentleşme, endüstriyel gelişme ve yoğun trafik koşulları da nehirlerde, okyanuslarda, yeraltında vb. suların ağır metallerle kirlenmesine neden olur (Melek ve ark., 2006, Silva ve ark., 2009, Altundağ ve ark., 2015).

Kurşun, insan vücudunda uzun süreli maruziyetle ciddi sağlık sorunlarına yol açabilen toksik bir ağır metaldir. Normalde vücutta bulunması istenmeyen kurşun, çeşitli nedenlerle (örneğin, çevresel maruziyet, kirlı su veya yiyecek tüketimi) vücuda girebilir. İnsan vücudundaki kurşun düzeylerinin 25 µg/dL'nin altında olması genellikle ciddi sağlık sorunları oluşturmayacak kabul edilen bir sınırdır. Ancak, bu seviyenin üzerinde kurşun birikimi, özellikle çocuklar için beyin ve sinir sistemi gelişimini olumsuz etkileyebilir ve yetişkinlerde ise böbrek hasarı, yüksek tansiyon gibi problemlere neden olabilir. Bundan daha fazla kurşun birikmesi durumunda kurşun zehirlenmesi denen olay meydana gelebilir ve bu da istenmeyen bir çok kötü sonuçlar doğurabilir (Demir ve ark., 2014). Bakır, hayati öneme sahip bir mineral olduğundan tüm canlılar hayatlarını sürdürebilmek için bakıra gereksinim duyarlar. Normal bir yetişkinde yaklaşık 50-120 mg bakır bulunur (Johnson & Larry, 2008). İnsan vücudunda bakır özellikle kas, kemik ve karaciğerde bulunur (Bremner & Beattie, 1995). Kadmiyumun vücuda havadan solunma yoluyla, besinlerle ve sigara ile girdiği tespit edilmiştir (Boğa, 2007). İçme suyundan alınabilecek olan değer ise maksimum 0,006 mg/mL dir (Hayes, 1997).

Bu çalışmada, içme suyunda bulunabilecek bazı ağır metallerin belirlenmesi amacıyla amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) şelatlayıcısı kullanılmıştır. APDC'nin amacı incelenen metallerin katı fazını oluşturmak ve metal iyonları ile kararlı yapılar oluşturmaktır. Bu nedenle şelatlayıcı olarak kullanılan APDC ile Pb, Cu ve Cd metallerinin kompleksleri oluşturulmuş ve geri kazanımları incelenmiştir. APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 165 g/mol), Şekil 1'de görüldüğü gibi kükürde bağlı amin grubu aracılığıyla metal iyonları ile kompleksler oluşturabilen güçlü anti-oksidasyona sahip bir şelatdır. Bu özelliği ile yaygın olarak kullanılmaktadır (Malissa & Schöeffmann, 1955).



Şekil 1. APDC'nin Kimyasal Yapısı

İçme suyunda bulunan ağır metal iyonlarının insan sağlığı üzerindeki olası zararlı etkileri ve ek çevresel toksisite nedeniyle, bu tür potansiyel zararlı metallerin tespitine yönelik hassas, basit ve tekrarlanabilir analitik yöntemlerin geliştirilmesi önemlidir. Bu amaçla bakır, kurşun ve kadmiyumun kombine tayini için literatürü araştırdığımızda pek çok yöntem dikkatimizi çekmektedir. Bunlar arasında atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) (Bagheri ve ark., 2012), ICP- OES (Smirnova ve ark., 2021), elektrokimyasal sensör (Zhang ve ark., 2023) ve spektrometri (Vukovic ve ark., 2007) yer alır.

Son yıllarda kemometrik çalışmalarda yaşanan gelişmeler, karşılaştığımız karmaşık sistemleri kolaylıkla çözebilecek çok değişkenli kalibrasyonların geliştirilmesine yol açmıştır. Bu yöntemlerle birden fazla bileşen içeren numunelerdeki bileşenler, birçok dalga boyu (Martens & Naes, 1992) kullanılarak niceliksel olarak kolaylıkla belirlenebilmektedir. Bu çalışmanın amacı aynı ortamda bulunan bazı ağır metal iyonlarının bir arada kompleks oluşturarak tespit edilmesidir. Ağır metallerin bireysel tespitlerinde, ayırma ve maskeleye sırasında matris ortamında bulunabilecek türlerin bir kısmı analite en azından kısmen benzerdir ve ayırma işlemi sırasında bir miktar analit ortamdan uzaklaştırılabilir. Böyle durumlarda hata yapma gerçeğiyle karşı karşıya kalılabilmektedir (Zarei ve ark., 2006). Dolayısıyla çalışmalarda üzerinde durulan metallerin bir arada olduğu sentetik matris ortamları oluşturulmuş ve güçlü bir kemometrik yöntem olan en küçük kareler kalibrasyon yöntemi kullanılarak herhangi bir ön ayırım yapılmadan bunların tespiti başarıyla yapılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Çözeltiler

Deneylerde (Gençer, 2023) analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı. Kullanılan maddeler kurşun asetat trihidrat, kadmiyum asetat dihidrat ve bakır nitrat trihidrat bakır (II) nitrat, pH çalışmalarında kullanılan hidroklorik asit, potasyum klorür, asetik asit, sodyum asetat, amonyum klorür ve amonyak maddeleri Merck ve Aldrich markalarının saf maddeleridir. Tüm maddelerin stok çözeltileri 100 ppm olarak hazırlandı ve bu maddeler esas alınarak deneyler yapıldı. 2g APDC tartıldı ve 100 mL'ye tamamlanacak şekilde az miktarda metanol içerisinde çözüldü.

## 2.2. Cihaz

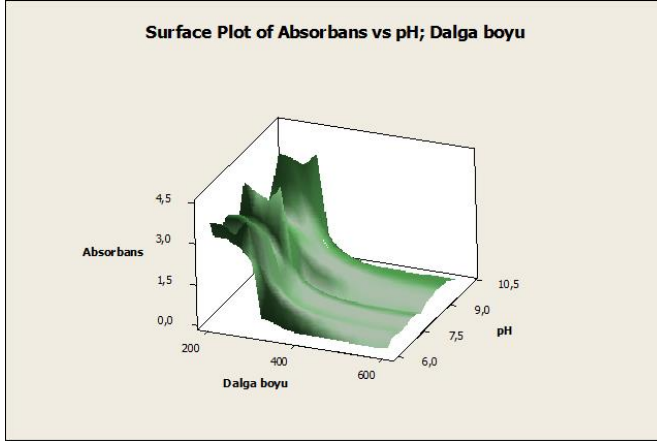
Çalışmada hazırlanan çözeltilerin spektrumları UV 1700 PHARMASPEC SHIMADZU cihazında elde edildi. Elde edilen spektrum değerleri içme suyundaki bakır, kurşun ve kadmiyum miktarlarının belirlenmesine ve sonuçların kemometrik olarak değerlendirilmesine yardımcı oldu.

## 2.3. Deneysel Yöntem

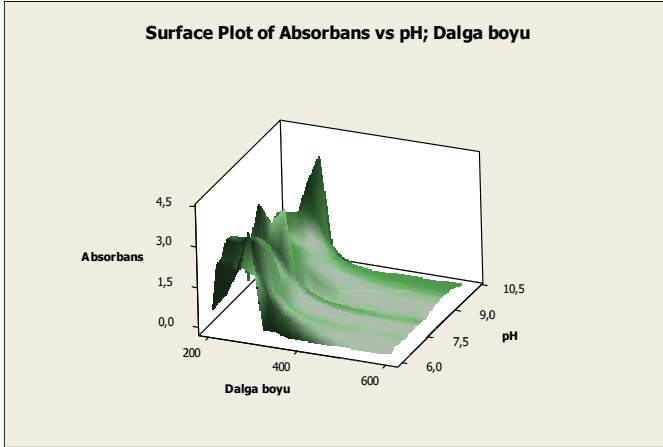
Çalışmada öncelikle oluşturulacak komplekslerin en uygun parametre çalışmaları yapılarak optimum koşullar sağlandı. Takiben metallerin spektrumları önce bireysel, daha sonra da karışımlar hazırlanarak alındı. Spektrumlardan alınan veriler PLS kalibrasyon yöntemi ile değerlendirildi. Bu işlem sırasında stoklardan derişimleri 2-10 ppm aralığında hazırlanan metallerin son hacmi 25 mL'ye tamamlanarak çözeltiler hazırlandı ve spektrumları alındı. Daha sonra her madde farklı ama birbirine yakın dalga boylarında maksimum verdiği için saf maddelerden oluşturulan sentetik karışımların UV spektroskopisinde absorbans okumaları yapıldı ve maddeler herhangi bir ön ayırmaya gerek kalmadan yan yana incelendi. Son aşamada hazırlanan sentetik numune çözeltileri incelenerek, validasyonu yapılan yöntem su numunelerine başarılı bir şekilde uygulandı.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

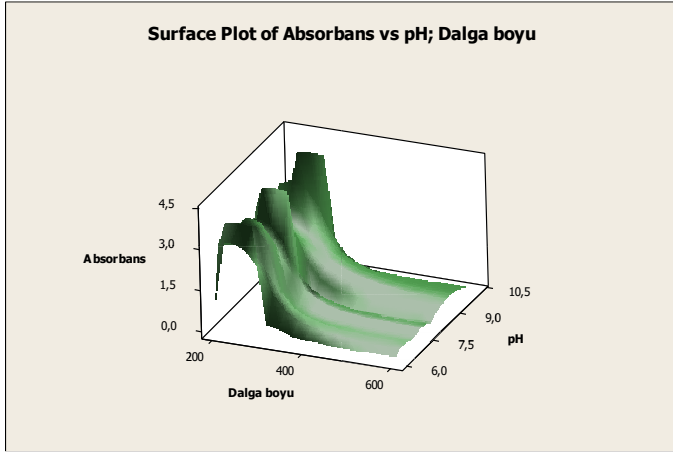
Bu tip çalışmalarda seçilen matriks ortamını en çok etkileyen parametre ortamın pH'sıdır. Her bir metalin APDC ile etkileşmesi, sonucu oluşan komplekslerin davranışını en çok etkileyen pH'dır. Seçilen üç ağır metalin tayinlerinde en uygun pH'yı bulmak için çeşitli pH'larda deneyler yapılmış ve en uygun pH değeri 10,0 olarak tespit edildi. Farklı metallere ve farklı ligandlarla oluşturulan kompleks çalışmalarında bu pH değeri 4,0 (Aktaş & Mutlutürk, 2014) bir başka çalışmada ise pH değeri yine 4,0 olarak bulundu (Kaba & Aktaş, 2014). Kozmetik ürünlerindeki ağır metallerin PAR ligandı ile yaptığı kompleksleri tayin etmek için bulunan en uygun pH değeri de 10,0 olarak bulundu (Aktaş & Aydın, 2016). Bu işlem için pH 6,0 ile 10,0 arasında oluşturulan çözeltilerin yapılan spektrum çalışmalarının grafikleri Şekil 2 ile Şekil 4'de gösterildi. Grafiklerden de görüldüğü üzere en yüksek absorbans değerleri pH 10,0 da görüldüğünden dolayı çalışmanın pH'ı 10,0 olarak kabul edilerek kalibrasyon ve validasyon işlemlerine geçildi.



Şekil 2. Cd<sup>2+</sup>-APDC Kompleks Oluşumunda pH'nın Etkisi



Şekil 3. Pb<sup>2+</sup>-APDC Kompleks Oluşumunda pH'nın Etkisi

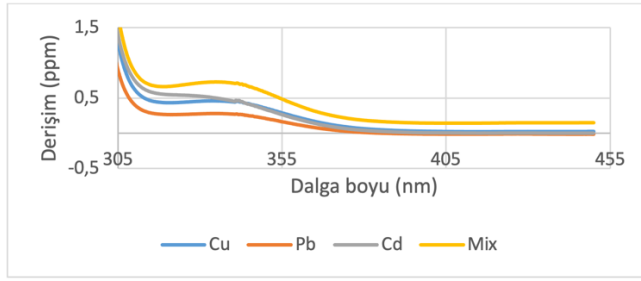
Şekil 4. Cu<sup>2+</sup>-APDC Kompleks Oluşumunda pH'nın Etkisi

Bu işlem tamamlandıktan sonra metal derişimi-absorbans ilişkisi çalışmaları yapıldı. 10 ppm'lik metal çözeltilerinden sırasıyla 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ve 2,5 pmm alınarak kompleksleştirici ve pH tamponu eklenerek spektrofotometrede spektrum alındı. Tablo 1'de gösterildiği gibi her metal kompleksinin maksimum absorbansı verdiği dalga boyu, kalibrasyon denklemi ve korelasyon katsayısı belirlendi.

Tablo 1. Oluşturulan Metal Komplekslerinin Verileri

Metal kompleksi	Maksimum absorbans	Kalibrasyon denklemi	Korelasyon katsayısı
Pb <sup>2+</sup> -APDC	339,3 nm	y= 0,0355x+0,1933	0,9763
Cu <sup>2+</sup> -APDC	346,2 nm	y= 0,1492x-0,0694	0,9926
Cd <sup>2+</sup> -APDC	344,5 nm	y= 0,053x+0,2774	0,9870

Çalışmada bundan sonraki aşama spektral koşulların optimizasyonu olarak belirlendi. Spektrofotometrik çalışmalarda oluşturulan kompleksler için bu çalışmada en uygun çözücünün 0,1 M HCL çözücüsü olduğuna karar verildi. Pb<sup>2+</sup>-APDC, Cu<sup>2+</sup>-APDC, Cd<sup>2+</sup>-APDC komplekslerinin ve bunlara karşılık gelen karışımların 0,1 M HCL içindeki spektrumları 305-445 nm dalga boyu aralıklarında ölçüldü (Şekil 5). Şekil 5'de görüldüğü üzere her üç bileşimin de aynı dalga boyu aralığında spektrum değerleri verdiği görüldü. Bundan dolayı klasik spektroskopik işlemlerle her üç bileşimin aynı anda miktarının belirlenmesi olası olamayacağından PLS kemometrik yöntem kullanıldı.



Şekil 5.  $Pb^{2+}$ -APDC,  $Cu^{2+}$ -APDC ve  $Cd^{2+}$ -APDC ile Üç Bileşiğe Karşı Gelen Karışımın Absorpsiyon Spektrumları (0,1 M HCl içinde)

Çalışmanın bu aşamasında elde edilen spektroskopik verilere en küçük kareler kalibrasyonu (PLS) yöntemi uygulandı. Bu amaçla PLS yönteminin validasyonu için  $Pb^{2+}$ -APDC,  $Cu^{2+}$ -APDC,  $Cd^{2+}$ -APDC ile 0,25-0,9 ppm çalışma aralığında 15 adet karışım çözeltisi hazırlandı. Bu validasyon seti kullanılarak PLS kalibrasyonu yapıldı. Böylece hassasiyet ve doğruluk test edilerek geri kazanım değerleri hesaplandı. Sentetik karışımlara PLS yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar da Tablo 2'de gösterildi. Aynı yöntem demir, titanyum ve alüminyum örneklerine (Safavi ve ark., 2003) başarı ile uygulandı. Yine PLS yönteminin çeşitli ilaç örneklerine başarı ile uygulandığı birçok çalışma belirlendi (Pektaş ve ark., 2008; Dinç & Baleanu, 2002).

Tablo 2. PLS Yönteminin Geri Kazanma Değerleri

Karışım			Bulunan			Geri Kazanım (%)		
Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
0,25	0,10	0,60	0,239	0,104	0,643	95,680	104,880	107,308
0,25	0,20	0,60	0,260	0,208	0,644	104,111	104,216	107,491
0,25	0,30	0,60	0,247	0,293	0,602	99,010	97,885	100,360
0,25	0,40	0,60	0,261	0,384	0,593	104,654	96,227	98,956
0,25	0,50	0,60	0,242	0,482	0,613	97,048	96,527	102,298
0,25	0,25	0,10	0,266	0,255	0,105	106,503	102,236	105,882
0,25	0,25	0,30	0,235	0,247	0,291	94,114	98,962	97,266
0,25	0,25	0,50	0,268	0,244	0,479	107,444	97,710	95,216
0,25	0,25	0,70	0,265	0,263	0,671	106,317	105,322	95,915
0,25	0,25	0,90	0,251	0,247	0,897	100,577	99,137	99,755
0,10	0,25	0,60	0,102	0,251	0,595	102,547	100,544	99,267
0,20	0,25	0,60	0,207	0,248	0,592	103,963	99,438	98,736
0,30	0,25	0,60	0,298	0,252	0,613	99,643	101,050	102,262
0,40	0,25	0,60	0,379	0,251	0,576	94,969	100,720	96,013
0,50	0,25	0,60	0,489	0,264	0,593	97,827	105,783	98,870
Ortalama						100,960	100,715	100,420
RSD*						4,456	3,175	3,903

RSD\* Standart sapma

En küçük kareler kalibrasyon yönteminde geri kazanımları yüksek bir doğrulukla elde ettikten sonra, uygulanan yöntemin validasyon işlemine sıra geldi. Kemometrik yöntemin validasyonu için en çok başvurulan işlemlerin başında karelerin tahmin hatası toplamı denilen ve PRESS ile gösterilen değer hesaplanır (Otto, 1998). Hesaplanan PRESS değerleri için aşağıda verilen formül kullanıldı.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (C_i^{eklenen} - C_i^{bulunan})^2 \quad (1)$$

Kemometrik kalibrasyonların validasyonu için kalibrasyon ve validasyon adımlarında kalibrasyonun standart hatası → SEC parametresi kullanılır. SEC değerini en aza indiren kalibrasyon koşulları ve F istatistikleri kullanılır. Araştırmada hesaplanan SEC değerleri için aşağıdaki formül kullanıldı.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i^{eklenen} - C_i^{bulunan})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Burada n sentetik karışımların toplam sayısıdır. Bulunan sayısal değerlerin sıfıra yakınlığı uygulanan yöntemin doğruluğunun göstergesidir (Kramer, 1998). PLS kalibrasyonuna ilişkin validasyon tahmini ve istatistiksel veriler Tablo 3'de gösterildi.

Tablo 3. PLS Yönteminin İstatistiksel Analiz Sonuçları

Parametre	Pb	Cu	Cd
PRESS	0,0001	0,0076	0,0004
SEC	0,0118	0,0087	0,0206
r	0,9831	0,9943	0,9854
Kesim	0,0180	0,0201	0,0029
Eğim	0,9368	0,9252	0,9967

PLS kalibrasyon yönteminin doğruluğunu ve kesinliğini test etmek amacıyla elde edilen verilere ANOVA testi (Akyıldız, 2009) uygulandı. ANOVA testinde F-hesaplanan<F-tablosu ve p-değeri>p=0,05 olduğundan %95 güven aralığında elde edilen sonuçlar arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edildi. Varyans analizinde iki serbestlik derecesi kullanılır. Gruplar arası serbestlik derecesi = 1 Grup içi serbestlik derecesi = 29. F-hesaplanan<F-tablosu ve p-değeri> p=0,05 olduğundan bu modelin doğal su örneklerinin incelenmesinde kullanılabileceğine karar verildi.

Çalışmada geliştirilen ve validasyon aşamasında yüksek geri kazanım gösteren kemometrik yöntem Isparta şehir suyuna ve Süleyman Demirel Üniversitesi kampüs suyuna uygulanarak aşağıdaki sonuçlar elde edildi. Analizi yapılan su numuneleri kompleks oluşumu için sağlanan optimum koşullar altında UV spektrofotometrede okundu. Ortaya çıkan grafiklerden Isparta Şehir suyu örneği Şekil 6'da, bulunan geri kazanım değerleri de Tablo 4'de gösterildi.





Şekil 6. Şehir Merkezinden Alınan Doğal Su Numunesinin Spektrumu (0.1 M HCl içinde)

Tablo 4. Doğal Su Örneklerinde Bulunan Değerler (Ethic Wate, 2024)

Kaynak	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)
Isparta şehir suyu	2,8308	0,0084	0,0542
Süleyman Demirel Üniversitesi kampüs suyu	2,7854	0,0072	0,0528
Dünya Sağlık Örgütü (WHO)*	10,0000	2,0000	3,0000
Türk Standartları 266*	10,0000	2,0000	5,0000
Sağlık Bakanlığı*	10,0000	2,0000	5,0000

Tablo 4’ de de görüldüğü gibi, Isparta şehir suyu ve Süleyman Demirel Üniversitesi kampüs suyu analiz sonuçları, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Türk Standartları 266 ve Sağlık Bakanlığı değerleri ile karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin sınır değerlere göre oldukça düşük olduğu gözlemlendi. Hiraide ve Hora tarafından 1999 yılında yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edildiği görüldü. Bu sonuçlar bize Isparta ili ve Süleyman Demirel Üniversitesi kampüs sularının güvenilirliğini göstermektedir.

Bu çalışma sonucunda uygulanan kemometrik yöntemin  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  karışımlarının analizinde uygun sonuçlar verdiği, uygulanan yöntemlerin ise hassas ve doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada, doğal su örneklerinde çevreden ve doğal kaynaklardan kaynaklanması muhtemel üç ağır metalin APDC ligandıyla kompleksleri oluşturularak eş zamanlı spektrofotometrik yöntem önerildi. Önerilen yöntem sonucunda elde edilen verilere en küçük kareler kalibrasyon kemometrik yöntemi başarıyla uygulandı. Önerilen yöntemin birbirine çok yakın absorbans veren ağır metallerin belirlenmesinde doğru ve hassas sonuçlar verdiği belirlendi. Önerilen yöntemin, herhangi bir ön ayırma işlemi gerektirmeden, doğal sularda ağır metallerin belirlenmesinde rutin analizler için son derece uygulanabilir olduğu sonucuna varıldı.

**Yazarların Katkısı**

Yapılan çalışma bir yüksek lisans çalışması olduğundan, çalışmanın deneysel planlaması 1. yazar tarafından, laboratuvar ortamındaki deneysel çalışmalar ise 2. yazar tarafından yapılmış olup, yazarlar makalenin son halini onaylamışlardır. Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

**Teşekkür**

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı tarafından FYL-2022-8682 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına teşekkür ederiz.

**Çıkar Çatışması Beyanı**

Makale yazarları, aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

**Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı**

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

**KAYNAKÇA**

- Aktaş, A.H. & Aydın, Ç. (2016). Spectrometric determination of some heavy metals in cosmetic products found by principal component regression and partial least squares methods. *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*, 3(12), 23-34.
- Aktaş, A.H. & Mutlutürk, B. (2014). Demir ve alüminyumun doğal sularda UV spektrofotometrik tayini için yöntem geliştirilmesi ve elde edilen verilerin kemometrik kalibrasyon yöntemleriyle değerlendirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18(3), 52-59.
- Akyıldız, M. (2009). Tek faktörlü varyans analizi (One-Way Anova) ve bir spss örneği, [www.istatistik.gen.tr](http://www.istatistik.gen.tr) adresinden 14 Ocak 2024 tarihinde alınmıştır.
- Altundag, H., Albayrak, S., Dundar, M.S., Tuzen, M. & Soylak, M. (2015). Application of wet vs. microwave digestion for trace element determination in soil, vegetable, nuts, and grain samples by ICP-OES. *Atomic Spectroscopy*, 34(2), 159-164.
- Bagheri, H., Afkhami, A., Tehrani, M.S. & Khoshsafar, H. (2012). Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silice/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 97,87-95.
- Boğa, A. (2007). Ağır metallerin özellikleri ve etki yolları. *Arşiv*, 16, 218-234.

- Bremner, I. & Beattie, J. (1995). Copper and zinc metabolism in health and disease: speciation and interactions. *Proceedings of the Nutrition Society*, 54(2), 489-499.
- Demir, D., Göktürk, T. & Akçay, O. (2014). Bazı kozmetik ürünlerde ağır metal (Pb, Cd) tayini, *SDU Journal of Science*, 9(2), 194-200.
- Dinç, E. & Baleanu, D. (2002). Spectrophotometric quantitative determination of cilazapril and hydrochlorothiazide in tablets by chemometric methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30, 715-723.
- Ethic Water, (2024). ethicwater.com.tr adresinden 16 Ocak 2024 tarihinde alınmıştır.
- Gençer, İ. (2024). *Isparta ilinin içme suyunda bulunan bazı ağır metallerin kemometrik yöntemlerle belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Hayes, R.B. (1997). The carcinogenicity of metals in humans. *Cadmium. Cancer Causes of Control*, 8(3), 381-385.
- Hiraide, H. & Hora, J. (1999). Enrichment of metal APDC complexes on admicelle coated alumina for water analysis. *Analytical Science*, 15, 1055-1058.
- Johnson, M.D. & Larry, E. (Ed.), (2008). Copper. *Merck Manual Home Health Handbook*. Merck Sharp & Dohme Corp.
- Kaba, A. & Aktaş, A.H. (2014). Çeşitli ligandları kullanarak  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  ve  $Cu^{2+}$  nin bir arada spektrofotometrik tayinleri için yöntem geliştirilmesi ve elde edilen verilerin en küçük kareler kalibrasyon yöntemi (PLS) ve temel bileşen regresyon (PCR) yöntemi ile değerlendirilmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18(1), 71-79.
- Kramer, R. (1988). Chemometrics Techniques for Quantitative Analysis, *Marcel Dekker*, New York.
- Malissa H. & Schoeffmann E. (1955). Über die Verwendung von substituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. III. *Mikrochimica Acta*, 1, 187-202.
- Martens, H. & Naes, T. (1992). Multivariate calibration. *Wiley*, New York.
- Melek, E. Tüzen, M. & Soylak, M. (2006). Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylidithiocarbamate chelates on Dowex Optitore V-493. *Analytica Chimica Acta*, 578(2), 213-219.
- Otto, M. (1998). *Chemometrics: Statistics and Computer Applications in Analytical Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH.

- Pektaş, G., Dinç, E. & Baleanu D. (2008). Spectrophotometric determination of levamisole and triclabendazole in tablets by principal component regression and partial least squares chemometric methods. *Revista De Chimie*, 59(2), 154-158.
- Quevauviller, P., Thomson, K.C. (Ed.), (2006). Analytical Methods for Drinking Water: Advances in Sampling and Analysis. *John Wiley & Sons. Ltd.*
- Safavi, A., Mizae, M. & Abdollahi, H. (2003). Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least squares calibration method in micellar medium. *Analytical Letters*, 36(3), 699-712.
- Silva, E.L., Roldan, P.S. & Gine, M.F. (2009). Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1133-1138.
- Smirnova, S.V., Ilin, D.V. & Pletnev, I.V. (2021). Extraction and ICP-OES determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector. *Talanta*, 221, 121485.
- Utylska, P.P., Muntean, E., Kernert, J. & Michalski, R. (2021). Indexing methods and chemometric analysis of selected metals and metalloids for drinking water quality assessment in Upper Silesia region, Poland. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(4), 1-19.
- Vuković, J., Matsuoka, S., Yoshimura, K., Grdinić, V., Grubešić, R.J., & Županić, O. (2007). Simultaneous determination of traces of heavy metals by solid-phase spectrophotometry. *Talanta*, 71: 2085-2091.
- Zarei, K. Atabati, M. & Malekshabani, Z. (2006). Simultaneous spectrophotometric determination of iron, nickel and cobalt in micellar media by using direct orthogonal signal correction-partial least squares method, *Analytica Chimica Acta*, 556, 247 – 254.
- Zhang, Y., Xu, Y., Li, N., Liu, X., Ma, Y., Siyiyang, H., Luo, C. & Huo, D.H. (2023). An ultrasensitive electrochemical sensor based on antimonene simultaneously detect multiple heavy metal ions in food samples. *Food Chemistry*, 421, 136131.