

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TUZAKLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE
KURŞUN TAYİNİ**

Neval TANRIVERDİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Şubat 2012

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Neval TANRIVERDİ tarafından yapılan “Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Kurşun Tayini ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye : Doç. Dr. Işıl AYDIN (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sezai ASUBAY

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 10/02/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2012

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi, tecrübe ve anlayışı ile bana büyük destek olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Işıl AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Fırat AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yakın ilgisini hep gördüğüm Kimya Bölüm Başkanı ve Analitik Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Bu çalışmamda bana her anlamda büyük destek olan aileme de ayrıca çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
KISALTMA VE SİMGELER.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Eser Elementler.....	3
2.2. Kurşun.....	3
2.2.1. Özellikleri.....	3
2.2.2. Kurşunun Elde Edilişi.....	4
2.2.3. Kurşun Kaynakları.....	5
2.2.4. Kurşunun Vücuda Alınması.....	5
- Kurşunun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	5
2.3. Su.....	6
2.3.1. İçme Suyunun Fiziksel Özellikleri.....	7
2.3.2. Dünya İçme Suyu Sektörü Üretim ve Tüketim.....	7
2.3.3. İçme Suyu Standartları.....	9
2.4. Analiz Yöntemleri.....	10
2.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	10
2.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı.....	10
2.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları.....	11
-Oyuk Katot Lambaları.....	11
-Elektrotsuz Boşalma Lambaları.....	12

2.4.4.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	12
	-Alevli Atomlaştırıcı.....	13
	-Alev Tipleri.....	14
	-Alevsiz atomlaştırıcı.....	15
2.4.5.	Monokromatör.....	16
2.4.6.	Dedektör.....	16
2.4.7.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kullanılan Cihazlar....	17
2.4.8.	Girişimler.....	18
	- Kimyasal Girişim.....	18
	-Fiziksel Girişim.....	19
	-İyonlaşma Girişimi.....	19
	-Zemin Girişimi.....	19
	-Spektral girişim.....	20
2.4.9.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz.....	20
	-Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	20
	-Standart ilave yöntemi.....	21
2.5.	Yarıklı Kuvars Tüp (SQT).....	21
2.6.	Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler.....	23
	-Gözlenebilme Sınırları.....	23
	-Doğruluk ve Kesinlik.....	25
	-Mutlak Hata.....	25
	-Bağıl Hata.....	25
	-Kesinlik.....	25
	-Tayin Sınırı.....	25
	-Dinamik Aralık.....	25
	-Sinyal/Gürültü Oranı.....	25
2.7.	Önceki Çalışmalar.....	26

3. MATERYAL VE METOT.....	33
3.1. Kullanılan çözeltiler, kimyasal ve standart maddeler.....	33
3.2. Ölçümlerde Kullanılan Alet ve Ekipmanlar.....	34
3.3. Metot.....	35
3.3.1. Birinci adım: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz.....	36
3.3.2. İkinci adım: SQT-FAAS ile analiz.....	36
3.3.3. Üçüncü adım: SQT-AT-FAAS ile analiz.....	36
3.3.4. Dördüncü adım: Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile analiz.....	36
3.4. Optimize edilen koşulların gerçek numunelere ve standart referans maddeye uygulanması.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. FAAS ile yapılan çalışmalar.....	38
4.1.1. Asetilen akış hızı optimizasyonu.....	38
4.1.2. Asit konsantrasyonu optimizasyonu.....	39
4.1.3. Numune çekiş hızı optimizasyonu.....	39
4.1.4. FAAS metodu ile kalibrasyon.....	41
4.2. SQT-FAAS ile yapılan çalışmalar.....	42
4.2.1. Asetilen akış hızı optimizasyonu.....	43
4.2.2. Asit konsantrasyonu optimizasyonu.....	43
4.2.3. Numune çekiş hızı optimizasyonu.....	44
4.2.4. SQT-FAAS metodu ile kalibrasyon.....	45
4.3. SQT-AT-FAAS ile yapılan çalışmalar.....	47
4.3.1. Organik çözücü seçimi (SQT-AT-FAAS).....	47
4.3.2. Organik çözücünün hacminin optimizasyonu (SQT-AT-FAAS)	48
4.3.3. Asetilen akış hızı optimizasyonu (SQT-AT-FAAS).....	49

4.3.4.	Numune çekiş hızı optimizasyonu (SQT-AT-FAAS).....	50
4.3.5.	Toplama süresi optimizasyonu.....	51
4.3.6.	Asit konsantrasyonu optimizasyonu (SQT-AT-FAAS).....	52
4.3.7.	SQT-AT-FAAS ile kalibrasyon.....	53
4.4.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile yapılan çalışmalar.....	56
4.4.1.	Kaplama materyalinin seçimi.....	56
4.4.2.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS de organik çözücünün seçimi....	57
4.4.3.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS de organik çözücü hacminin optimizasyonu.....	58
4.4.4.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS de asetilen akış hızı optimizasyonu.....	59
4.4.5.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS de numune çekiş hızı optimizasyonu.....	60
4.4.6	Kaplamalı SQT-AT-FAAS de toplama süresi optimizasyonu.....	61
4.4.7.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS de asit konsantrasyonu optimizasyonu.....	63
4.4.8.	Kaplamalı SQT-AT-FAAS için kalibrasyon.....	63
4.5.	SQT-AT-FAAS metodunun gerçek numunelere uygulanması	66
4.6.	Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun gerçek numunelere uygulanması.....	67
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
6.	KAYNAKLAR.....	73
	-ÖZGEÇMİŞ.....	77

ÖZET

ATOM TUZAKLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE KURŞUN TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEVAL TANRIVERDİ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2012

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) metal tayini için çok sık başvurulan bir yöntemdir. Son yıllarda FAAS tekniğinin duyarlılığını artırmak için atom tuzakları geliştirilmiştir. FAAS tekniğinin gözlenebilme sınırı mg/L seviyesindeyken atom tuzakları kullanımı ile ng/mL düzeyine indirilmiştir. Yarıkli kuvars tüp (SQT), bu atom tuzaklarından biridir. Bu çalışmada, kurşunun FAAS yöntemi ile tayininde SQT kullanılarak duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla SQT üç farklı şekilde kullanılmıştır. İlki, kurşun atomlarını ölçüm bölgesinde kalma süresini artırma amaçlıdır; yaklaşık 11 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisi, kurşunu SQT'nün yüzeyinde toplandıktan sonra ortama metil izobütilketon (MIBK) püskürterek atomlaşmayı hızlandırmaktır. Bu çeşit tuzaklama yöntemi ile FAAS'de mg/L seviyelerinde analiz yapılırken, tuzak sistemiyle ng/mL düzeyinde analizler yapılmıştır. Üçüncüsünde SQT'nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmıştır. En fazla duyarlılık artışı bu yöntemle olmuştur. Bu yöntemde, Mo kaplı SQT kullanılmıştır. Sistemin doğruluğu 1643 National-Institute of Standard & Technology standart referans maddesi ile kontrol edildi. Uygulama olarak Diyarbakır ilindeki marketlerde satılan ticari amaçlı içme sularının analizi yapıldı. Analiz sonuçları Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1999 Avrupa Birliği (EC) 1998 ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) 266/2005 yönetmeliklerinde izin verilen konsantrasyon değerleri ile kıyaslandı. Kurşun konsantrasyonunun hiçbir markada izin verilen değerlerin üzerinde olmadığı görüldü.

AnahtarKelimeler: Kurşun, kurşun kirliliği, içme suyu, atomik absorpsiyon spektrometresi, yarıkli kuvars tüp.

ABSTRACT

ATOM TRAPPING ATOMIK ABSORPTION SPECTROMETRY FOR DETERMINATION LEAD

Msc. THESIS

Neval TANRIVERDİ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED

SCIENCES UNIVERSITY OF DICLE

2012

Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) is a frequently used method for detection of metals. In the recent years atom trapping have been developed to increase sensitivity of FAAS technique. Previously detection limit for FAAS technique was mg/mL level this was reduced to ng/mL level by using atom trappings. Slotted of Quartz Tube (SQT) is one of these atom trappings. In the present study, a sensitive method was developed by using SQT for determination of lead by FAAS method. Thus SQT was used in three different manners. First, it was aimed to increase stay time of lead atoms in the measurement region, and thus sensitivity was increased 11 times. Second, having collected lead on the surface of SQT, atomization was accelerated by spraying methyl isobutylketone (MIBK) into the medium. In the third one, inner surface of SQT was coated by several metals. The highest increase in sensitivity was obtained by this method. Mo coated SQT was used in this method. Accuracy of the system was checked 1643 National-Institute of Standard & Technology standard reference material. As an application, drinking waters sold for trade purpose at markets in Diyarbakır province. Analysis results were compared with those allowed in World Health Organization (WHO) 1999, European Union (EC) 1998 and Turkish Standards Institute (TSE) 266/2005 regulations. No lead concentration in any mark was higher than those allowed ones.

Key words: Lead, lead pollution, drinking water, atomic absorption spectrometer, slotted of quartz tube.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Kurşunun fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2. Ülkeler bazında yıllık içme suyu tüketimi	8
Çizelge 2.3. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EC), Türk Standartları Enstitüsü TSE(TSE), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (WHO 1999, EC 1998, TSE 2005/266)	9
Çizelge 2.4. AAS’de kullanılan alev çeşitleri	15
Çizelge 2.5. Alev AAS ve SQT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması	23
Çizelge 2.6. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/mL)	24
Çizelge 3.1. Ölçümlerle ilgili parametreler	34
Çizelge 3.2 Yarıklı kuvars tüpün özellikleri	35
Çizelge 4.1. FAAS ile yapılan çalışmanın analitiksel performansı	42
Çizelge 4.2. SQT-FAAS’nin analitik performansı	46
Çizelge 4.3. Organik çözücülerin molekül formülleri ve kaynama noktaları	47
Çizelge 4.4. Organik çözücülerin absorbans değerleri	48
Çizelge 4.5. SQT-AT-FAAS şartları	54
Çizelge 4.6. SQT-AT-FAAS’nin analitik performansı	55
Çizelge 4.7. SQT-AT-FAAS Metodunun Doğruluğu	55
Çizelge 4.8. Kaplama materyallerinin kaynama noktaları	56
Çizelge 4.9. Kaplama materyallerinin absorbans değerleri	57
Çizelge 4.10. Organik çözücülerin absorbans değerleri	58
Çizelge 4.11. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun şartları	65
Çizelge 4.12. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun performansı	65
Çizelge 4.13. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun doğruluğu	66
Çizelge 4.14. SQT-AT-FAAS yöntemi ile bulunan farklı markalara ait içme sularında bulunan kurşun konsantrasyonu	66

Çizelge 4.15. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS ile farklı markalara ait içme sularında bulunan kurşun konsantrasyonları

67

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması	10
Şekil 2.2.	Oyuk katot lamba	11
Şekil 2.3.	Elektrotsuz boşalım lambası	12
Şekil 2.4.	AAS’de atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları	15
Şekil 2.5.	Tek ışın yollu spektrofotometre	17
Şekil 2.6.	Çift ışın yollu spektrofotometre	18
Şekil 2.7.	SQT’nın sistematik diyagramı	22
Şekil.3.1.	Analizlerde kullanılan AAS	34
Şekil 4.1.	Asetilen akış hızı optimizasyonu	38
Şekil 4.2.	FAAS Asit konsantrasyonu optimizasyonu	39
Şekil 4.3.	FAAS Numune çekiş hızı optimizasyonu	40
Şekil 4.4.	FAAS Numune çekiş hızı optimizasyonu	40
Şekil 4.5.	FAAS ile kalibrasyon grafiği	41
Şekil 4.6.	FAAS ile lineer kalibrasyon eğrisi	41
Şekil.4.7.	FAAS ye monte edilmiş SQT aparatı	42
Şekil 4.8.	SQT-FAAS Asetilen akış hızı optimizasyonu	43
Şekil 4.9.	SQT-FAAS Asit konsantrasyonu optimizasyonu	44
Şekil.4.10.	SQT-FAAS Numune çekiş hızı optimizasyonu	44
Şekil 4.11.	SQT-FAAS Numune çekiş hızı optimizasyonu	45
Şekil 4.12.	SQT-FAAS kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 4.13.	SQT- FAAS ile lineer kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 4.14.	SQT-AT-FAAS Organik çözücünün hacminin optimizasyonu	49
Şekil 4.15.	SQT-AT-FAAS Asetilen akış hızı optimizasyonu	49
Şekil 4.16.	SQT-AT-FAAS Numune çekiş hızı optimizasyonu	50
Şekil 4.17.	SQT-AT-FAAS Numune çekiş hızı optimizasyonu	51

Şekil 4.18.	SQT-AT-FAAS Numune toplama süresi optimizasyonu	51
Şekil 4.19.	SQT-AT-FAAS’de 5 ng/mL Pb ⁺² sinyali	52
Şekil 4.20.	SQT-AT-FAAS Asit konsantrasyonu optimizasyonu	53
Şekil 4.21.	SQT-AT-FAAS kalibrasyon eğrisi	53
Şekil 4.22.	SQT-AT-FAAS lineer kalibrasyon eğrisi	54
Şekil 4.23.	Mo kaplamalı SQT AT-FAAS organik çözücünün hacmi optimizasyonu	59
Şekil 4.24.	Mo kaplamalı SQT AT-FAAS Asetilen akış hızı optimizasyonu	59
Şekil.4.25.	Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS Numune çekişhızı optimizasyonu	60
Şekil 4.26.	Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de ayrıntılı numune çekiş hızı optimizasyonu	61
Şekil 4.27.	Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de toplama süresi optimizasyonu	61
Şekil.4.28.	Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de 4 ng/mL lik Pb ⁺² sinyali	62
Şekil 4.29.	Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de asit konsantrasyonu optimizasyonu	63
Şekil 4.30.	Mo kaplı SQT-AT-FAAS kalibrasyon eğrisi	64
Şekil 4.31.	Mo kaplamalı SQT-AT- FAAS lineer kalibrasyon grafiği	64
Şekil.5.1.	MIBK püskürtülmeden önce alev	70
Şekil.5.2.	MIBK püskürtüldükten sonraki alev	70

KISALTMALAR

FAAS: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

SQT: Yarıklı kuvars tüp

MIBK: Metil izobütilketon

MEK: Metil etil keton

WHO: Dünya sağlık örgütü

EC: Avrupa birliği

AAS: Atomik absorpsiyon spektroskopisi

TSE: Türk standartları enstitüsü

AT: Atom tuzak

ET-AAS: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi

AD: Alev değiştirme

ICP-MS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi

ET-AAS: Elektrotermal-Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

SEM-XRF: Taramalı elektron mikroskopisi -X-Işınları floresans spektroskopisi

mg: miligram

kg: kilogram

nm: nanometre

d: yoğunluk

ppm: milyondabir

ppb: milyardabir

µg: mikrogram

mm: milimetre

µL: mikrolitre

1. GİRİŞ

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan ve insan sağlığını tehdit eden toksik bir elementtir. Kurşun başlıca hava (benzin, sigara vb.), su, yiyecek ve içecekler, toz, toprak, ilaçlar, kozmetik ürünler ve deri ile temas gibi yollarla bulaşır. İçme sularının kurşunla kontaminasyonunun major kaynağı ise su boruları ve taşıma tankerleridir. Yüksek miktarlarda ve tekrarlanarak alınan kurşun, ağızda metalik tat, karın ağrısı, kusma ve diyareden başlayan; sinir sistemi hasarı, koma, solunumda durma ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir. Bu sayılan özelliklerden dolayı düşük miktardaki kurşunun tespiti bile çok önemlidir (halksağlığı.com, Gündüz 2004).

Son yıllarda alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) duyarlılığı artırmak için yarıklı kuvars tüpler (SQT) geliştirilmiştir. Yarıklı kuvars tüplerin kullanılmasıyla gözlenebilme sınırı mg/L'den ng/mL'ye kadar düşürülmüştür. Bundan dolayı kurşunun FAAS ile tayininde, yarıklı kuvars tüp (SQT) kullanılarak duyarlı bir metot geliştirmeyi amaçlayan bu çalışma 4 adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda FAAS ile direk analizler gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda SQT, FAAS ye bir aparat olarak monte edilerek analizler yapılmıştır. SQT kullanmanın amacı analit atomlarını SQT yüzeyinde tutarak ölçüm bölgesinde kalma sürelerini artırarak duyarlılık artışı elde etmektir. Bu adımda birinci adıma göre yaklaşık 11 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Üçüncü adımda ise aleve gönderilen analit SQT yüzeyinde birkaç dakika toplanır. Daha sonra aleve düşük hacimde metil izobütilketon (MIBK) gönderilerek analitin hızla atomlaşması sağlanır. Son adım olan dördüncü adımda ise SQT'nin yüzeyi bazı metallerle kaplanmıştır. Bu metallerin içinden en yüksek absorbans değeri, molibden kaplı SQT ile elde edilmiştir. Mo kaplı SQT-AT-FAAS de duyarlılık artışının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca her bir adımda asetilen akış hızı, örnek akış hızı, asit konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü adımda bunlara ilaveten toplama süresi de optimize edilmiştir.

Sistemin doğruluğu 1643 National Institute of Standard & Technology standart referans maddesi ile kontrol edildi.

Bu metodun analitik uygulaması için çeşitli markalardan içme suları Diyarbakır'daki marketlerden satın alındı ve analizleri gerçekleştirildi. Dünya sağlık

örgütü (WHO) 1999 ve Avrupa birliği (EC) 1998 göre içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum kurşun konsantrasyonu 0.01 mg/L iken, Türk Standartları Enstitüsü 266/2005 yönetmeliğine göre ise 0.05 mg/L'dir. Gerçekleştirilen analizlerde bütün markalara ait içme sularındaki kurşun konsantrasyonu izin verilen değerin üzerinde bulunmadı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Eser Elementler

Eser element terimi, genel olarak mg/L veya µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır (Mizuike 1983).

Eser elementler;

- Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.
- Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga, Pt.
- Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti'dır (Mertz 1987).

Eser element analizi günümüzde analitik kimyanın en geniş uygulama alanlarından biridir. Eser element çalışmaları kimyanın dışında tekstil, boya, metalurji, biyokimya, çevrebilimi, tıp, farmakoloji, elektronik ve daha birçok alan için önem arz etmektedir. Hızlı kentleşme, modern teknoloji ve artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılan eser elementler canlı organizmalar için önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmakta ve bu ise analizleri daha önemli hale getirmektedir (Soylak 2009).

2.2. Kurşun

2.2.1. Özellikleri

Kurşun gri renkli yumuşak bir metaldir. Metal eski Mısırlılar ve Babilliler tarafından da bilinmekteydi. Başlıca filizi galendir (PbS) ve metal genellikle bu filizinden elde edilir (wikipedia.org).

Kurşunun fiziksel özellikleri Çizelge 2.1. de verilmiştir (Kılıç ve Köseoğlu 1996)

Çizelge 2.1. Kurşunun fiziksel özellikleri

Sembol	Pb
Atom numarası	82
Atom ağırlığı	207 g/mol
Erime noktası	327 °C
Kaynama noktası	1740 °C (1 atm)

Eser elementler arasında olmasına rağmen, kurşun insanoğlu tarafından eski zamanlardan beri çok iyi bilinen elementlerden birisidir (wikipedia.com). Bunun başlıca nedeni, kurşunun kullanılmasının çok kolay olmasıdır. Şöyle ki;

- 1) Erime noktası düşük olduğu için kolayca sıvı hale getirilebilir ve istenilen şekilde döküm yapılabilir.
- 2) Yumuşak ve düğülebilir olması nedeniyle birçok şekillere sokulabilir.
- 3) Kimyasal aktivitesi dolayısıyla nemli havalarda koruyucu bir tabakayla kaplanır. Bu kaplanma çok uzun ömürlü olmasını sağlar.
- 4) Birçok metalle kıymetli alaşımlar verir. Bu alaşımların özellikleri kurşununkinden çok farklıdır.
- 5) Cıva ve altından sonra yoğunluğu en büyük olan metaldir ($d=11.5 \text{ g/mL}$) (Gündüz 2004, Cautate 1992).

2.2.2. Kurşunun Elde Edilişi

Kurşun cevherleri yer altından kazma, patlatma, kırma ve öğütme aşamalarından geçirilerek çıkarılır ve daha sonra ekstraktif metalurji yöntemleriyle işlenirler (Gündüz 2004, wikipedia.com).

2.2.3. Kurşun Kaynakları

Kurşun yayan kaynaklar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- 1- Benzine ilave (yakın zamanda kaldırıldı)
- 2- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi
- 3- Gıda teneke kutularının lehimlenmesi
- 4- Kurşun temelli boyalar (1940'a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya içerisinde $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ kullanılırdı.)
- 5- Seramik sır tabakası (SiO_2 'e PbO katkı olarak) (Cautate 1992).

2.2.4. Kurşunun Vücuda Alınması

Kurşun doğal olarak, birçok şekilde, özellikle solunum ve sindirim yolu ile alınır. Cilt yoluyla bulaşma ise yalnız organik bileşiklerle olur. En önemli alınma şekli solunum yoludur. Kurşun, buhar ve dumanının solunmasıyla, akciğerler aracılığıyla kana karışır. Hava ve su insanlar için devamlı bir kurşun kaynağıdır. Gıdaların önde gelen metalik kirleticilerinden biri kurşun olup, konserve gıdalarla beslenme vücuda alınan kurşunun önemli bir kaynağını oluşturabilir. Sindirim yoluyla alınan kurşunun onda biri kana karışır, kalanı dışkı ile atılır.

Kurşunun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Kurşunun toksik etkisi ilk kez Hipocrates (M.Ö. 370) tarafından anlaşılmış ise de, bu metalin zararlı etkilerinden işçilerin korunması hususu ancak 19. yüzyılın ortalarına doğru düşünölmeye başlanmıştır (Aras ve Tarkan 1989).

Kurşun, çevre sağlığı açısından tüm dünya genelinde risk oluşturan ana elementlerdendir (Kreipcioz, Sialokowski 2005).

Kurşunun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden en çok bilineni zehirlenmedir. Önce halsizlik, iştahsızlık, baş ağrısı, adale krampı, kas, kemik ağrıları ve uykusuzluk gibi spesifik olmayan şikayetlerle başlayan etkilenme daha sonra

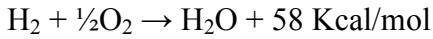
kurşunun vücutta birikimine bağlı olarak el, ayak bileklerinde şişkinlikler ve ağrılar şeklinde belirir (Özsoy 2004, Aras ve Tarkan 1989).

Kurşunun insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir (Cautate 1992). Son zamanlarda kurşunun beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu belirtilmiştir (Mertz 1987).

Kurşunun doğurganlık ve üreme üzerine de etkisi vardır. Hamile kadınlarda kurşuna maruz kalma, ölü doğurma oranını arttırmaktadır (Grandijan 1992) .

2.3. Su

Genel anlamda su; hidrojen ve oksijen elementlerinden oluşan katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilen moleküllü yapı olarak tanımlana bilinmektedir.



Bir diğer tanıma göre su; normal sıcaklık ve basınç altında sıvı halde bulunan renksiz, kokusuz ve tatsız maddedir. Bunun yanında, insanların yaşamsal aktivitelerini yerine getirebilmesi için içtikleri ve diğer gereksinimlerini karşıladıkları suya ise “içme ve kullanma suyu” denilmektedir.

Su canlıların tüm içsel tepkimeleriyle yakından ilgilidir. Suyun yardımıyla gıda maddelerinin, artıklarının çözelti şekline dönüştürülmesi ve bunların vücutta kullanılıp atılması sağlanmaktadır. Bunun yanında, O₂'nin dokulara, dokulardan ise CO₂'nin akciğerlere taşınması kanın olağan akım hızı ile ilgili olup, yine bu işlem suyun varlığına bağlanmaktadır. Canlı organizmaların %60-90'ı sudan oluşmaktadır.

Su tek hücreli mikro organizmalardan en üstün yapılı hayvan ve bitki türlerine kadar tüm canlılar için gerekli, vazgeçilmez ve yeri doldurulamaz bir maddedir. İnsan vücudunun büyük bir kısmı sudan oluşmaktadır. Bu oran çocuklarda %75, yaşlılarda ise %65 dolayındadır. Bu özelliklerinin yanında su, mikroorganizmaların gelişmesini, besinlerin ayrışmasını sağlayan kimyasal tepkimeler için de en uygun ortamı oluşturmaktadır.

Bu nedenle suyu çeşitli yöntemlerle alınmış besinler uzun süre bozulmadan saklanabilmektedir.

Ekolojik denge ile çevre, bitki, hayvan ve insan sağlığının korunmasında suyun önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Bu sebeple, suların temini ve sunulmasında kontrol ve denetim sürekli yapılmalıdır. Temiz su kullanımı teşvik edilmelidir.

Doğrudan içilebilir nitelikteki sular kayaç katmanları arasından yüzeye çıkan yer altı sularıdır. Bu tür sular “içme suları” olarak nitelendirilmektedir. Bazı su kaynaklarında kalsiyum, demir veya manganez gibi metallerin çözünmüş tuzları litrede 200 mg’nin altında olmaktadır. Bunlar yumuşak su olarak bilinmektedir. Kaynak sularının çoğu 0.6-1 gr. kadar tuz içermektedir ve en uygun içme suları arasında yer almaktadır.

2.3.1. İçme Suyunun Fiziksel Özellikleri

Su kokusuz, tatsız, renksiz ve berrak bir sıvıdır. İçme sularında fenoller, yağlar gibi kötü koku ve tat veren maddeler bulunmamalıdır. İnce katman durumunda saydam görünmesine karşın, derinliğinin artmasına bağlı olarak yeşile bakan mavi bir renk almaktadır. Suyun fiziksel özelliklerinde çeşitli sapmalar gözlenmektedir. Örneğin, 4°C sıcaklıkta suyun özgül kütlesi 1 gr/cm³ olmaktadır.

Su katı, sıvı ve gaz hale kolayca geçebilen bir sıvıdır. Celsius ölçeğine göre normal atmosfer basıncı altında (760 mm Hg) 0 °C’de donar, 100 °C’de kaynar. Suyun özgül ısısı gibi erime ve buharlaşma ısılarının da çok yüksek olması, varlığının yeryüzündeki ani sıcaklık değişimlerini engelleyen bir etken olmasına neden olmaktadır.

2.3.2. Dünya İçme Suyu Sektörü Üretim ve Tüketim

Dünyanın %70’inin sularla kaplı olmasına karşın, içilebilir su kaynakları bunun yalnızca %1’ini oluşturmaktadır. Kalan suyun büyük kısmı okyanuslar, denizler ve buzullarda bulunmaktadır. Okyanus suyu, içinde çok fazla miktarda (1 litresinde 35 gr.) çözünmüş mineral ve tuz barındırdığı için içme suyu olarak kullanılamamaktadır. Kullanılabilir suyun büyük bir kısmı da ulaşılamadığı için kullanılamamaktadır.

İçilebilecek durumda dünya üzerinde bulunan tatlı su miktarı 1.4 milyar km³ olmaktadır. Bu miktarın da ancak %8.5'i kullanılabilir (İTO 1999, Gündüz 2004).

Dünya'da şişelenmiş içme suyu tüketimi yüksek fiyatlı olmasına rağmen geçtiğimiz 30 yıl boyunca yıllık %7'lik bir büyüme oranı hızıyla artmıştır. Şişelenmiş içme suyu pazarının yıllık hacmi 89 milyar litredir. Ülkeler bazında yıllık şişelenmiş içme suyu tüketimi ise şu şekildedir:

Çizelge 2.2. Ülkeler bazında yıllık içme suyu tüketimi (bottledwater.com)

Ülkeler	1998	2003	Artış
ABD	15 611.4	24 173.1	54.8
Meksika	10 859.9	16 458.1	51.5
Brezilya	4 728.8	10 735.2	127.0
Çin	3 532.8	10 602.9	200.1
İtalya	7 703.6	10 550.0	36.9
Almanya	8 198.8	10 308.1	25.7
Fransa	6 550.7	8 886.8	35.7
Endonezya	2 729.9	7 420.1	171.8
Tayland	3 832.9	4 921.6	28.4
İspanya	3 708.6	4 585.1	23.6
10 ülke	67 457.5	108 641.0	61.1
Diğer	20 185.2	35 070.8	73.7
Toplam	87 642.7	143 711.8	64.0

2.3.3. İçme Suyu Standartları

İçme suyu standartlarında bir su fiziksel, bakteriyolojik ve kimyasal olmak üzere üç yönden ele alınır. Suyun fiziksel analizi;

a) Bulanıklık

b) Renk

c) Koku

gibi parametrelerden yararlanılarak yapılır. İçilecek su bulanık, renkli ve kokulu olmamalıdır (Gündüz 2004). Bakteriyolojik yönden incelenmesinde koliformlar, kimyasal yönden incelenmesindeyse toksik iyonlar dikkate alınmalıdır (İTO 1999).

Çizelge 2.3. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EC), Türk Standartları Enstitüsü (TSE), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (WHO 1999, EC 1998, TSE 2005/266)

Parametre	TSE 266/2005	Avrupa birliği (EC)1998	Dünya sağlık teşkilatı (WHO) 1999
Nitrat	50	50	50
Nitrit	0.5	0.5	-
Bor	1	2	2
Nikel	0.02	0.02	0.02
Arsenik	0.01	0.01	0.01
Kadmiyum	0.005	0.005	0.003
Krom	0.05	0.05	0.05
Florür	1.5	1.5	1.5
Kurşun	0.05	0.01	0.01

2.4. Analiz Yöntemleri

Kurşunun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı tespiti oldukça önemlidir. Bu nedenle kurşunun kantitatif tayini için yüksek duyarlılıklı analitik tekniklere ihtiyaç vardır (Tyson ve ark. 2000) . Bunlar; Alevsiz-AAS, ICP-AES, ICP-MS ve voltametrik metodlar kullanılmakta ise de en çok AAS ile yapılmış makaleler yayınlanmıştır. Özellikle uzman kullanıcı gerektiren GF-AAS, SEM-XRF ve benzeri metotlarla yayınlanan sonuçlar hatalar içerebilmektedir (Bal 2011).

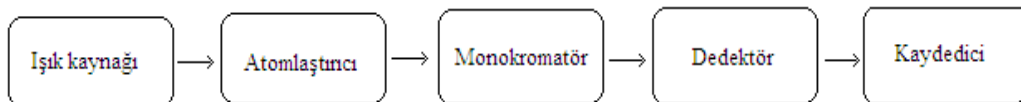
Çalışmamızda, alevli AAS kullanıldığından aşağıda alevli AAS hakkında kısaca bilgi verilecektir.

2.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrokopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometresi 60'tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir (Yıldız ve Genç 1993).

2.4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yapan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Altınışık 2004).



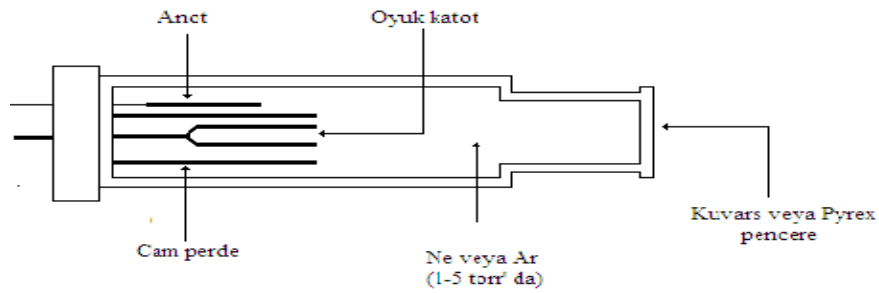
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması

2.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0.002–0.005 nm) sebebiyle oldukça seçicidir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışının yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır (Yıldız ve Genç 1993).

Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları, düşük basınçta neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir.



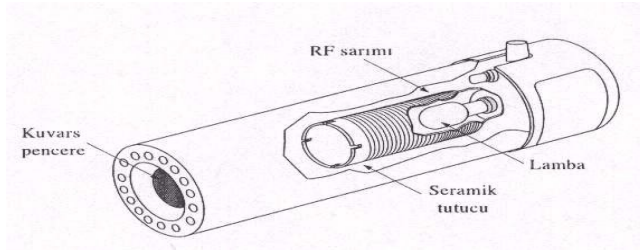
Şekil 2.2. Oyuk katot lamba

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı her elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambalarının kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından

yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkabilen en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır (Yıldız ve Genç 1993).

Elektrotsuz Boşalma Lambaları

Elektrotsuz boşalma lambaları, atomik çizgi spektrumlarının alınmasında çok kullanılan ışık kaynaklarıdır. Bunlar aynı amaç için kullanılan oyuk katotlu lambalardan yüzlerce defa daha şiddetli ışın demetleri verirler. Böyle bir lamba kapalı kuvars bir tüptür. Bu kuvars tüpün içinde birkaç tor basınçta argon gibi bir inert gaz ve çok az miktarda da tayini yapılacak metalin kendisi veya tuzu bulunur. Kuvars lamba elektrotsuzdur. İçindeki metalin uyarılması şiddetli bir radyo frekansı veya bir mikro dalga ışın vasıtasıyla gerçekleştirilir. Kullanılan bu enerjiler, kuvars tüp içindeki argon atomlarını iyonlaştırır. İyonlar da lambada bulunan metal atomlarını uyarırlar. Uyarılan atomlar metale has ışın yayarlar. Yaklaşık 15-20 element için elektrotsuz kuvars lambalar yapılabilmektedir. Ancak, böyle lambaların kesinlik ölçüleri, oyuk katot lambalarınınkindi kadar iyi değildir (Gündüz 2005).



Şekil 2.3. Elektrotsuz boşalım lambası

2.4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır.

AAS de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5'e ayrılır:

1. Alevli Atomlaştırıcı

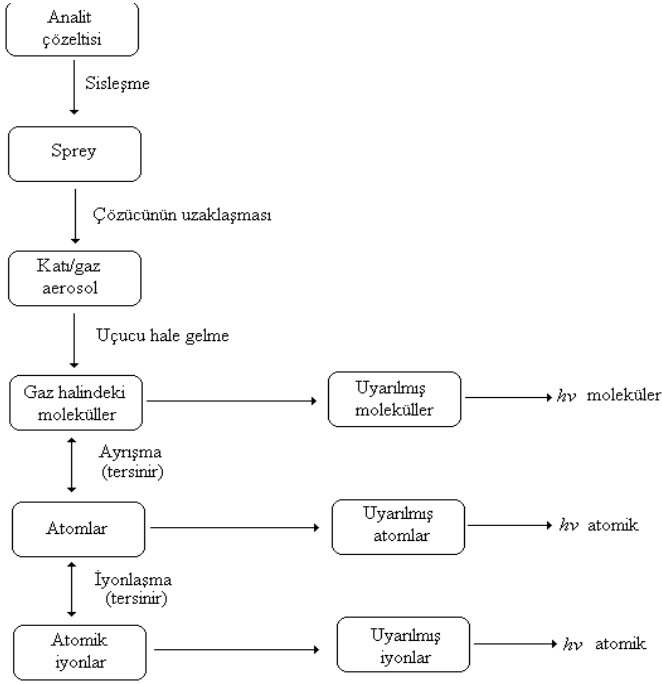
2. Alevsiz Atomlaştırıcı
3. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
4. Hidrür Atomlaştırma
5. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür.

Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır.

Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.4’de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler.



Şekil 2.4. AAS’de atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları

Alev Tipleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir, 230 nm’ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve ayrıca emisyonu çok düşüktür. Al, Be, Si, Va ve nadir toprak elementleri gibi çok kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için ise sadece yüksek sıcaklık veren oksijen-asetilen veya nitroz oksit-asetilen alevleri kullanılır.

Yakıcı-yanıcı gaz oranı da alevdeki atom oluşumunu etkiler. En uygun oran deneysel olarak tayin edilebilir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için yakıcı ve yanıcı gazların akış hızları denetlenmelidir (Yıldız ve Genç 1993).

AAS’de kullanılabilecek alevler çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.4. AAS’ de kullanılan alev çeşitleri (Gündüz 2005)

Yakıt	Yakıcı	Sıcaklık (°C)
Hidrojen	Hava	2050
Doğal gaz	Hava	1800
Asetilen	Hava	2250
Doğal gaz	Oksijen	2750
Hidrojen	Oksijen	2600
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	Diazot monoksit	2750

Alevsiz atomlaştırıcı

Atomik absorpsiyon spektrometresinde örneklerin atomlaştırılmasında alev en çok kullanılan ortam olmuştur. Ancak, daha iyi bir duyarlılık ve gözlenebilme sınırı tespit etme isteği, örneklerin daha ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniğinin temel sınırlamaları aleve karşı çeşitli elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrotermal atomlaştırma için grafit fırınlar, karbon çubuk ve filamanlar, örnek kayıkçılar ve metal filamanlar kullanılmaktadır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır, daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık, en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar aleve göre birçok üstünlükler sunarlar.

- 1) Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.(5-50 µL)
- 2) Alevde sisleştirilmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.

- 3) Vakum UV bölgeye düşen örneklerin analizi, oksijenin şiddetli absorpsiyonundan dolayı alevde önlenmesine rağmen, elektrotermal atomlaştırıcılarla mümkündür.
- 4) Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha iyi gözlenebilme sınırı elde edilir.
- 5) Atomik buharın fiziksel ve kimyasal çevresi daha iyi denetlenebilir.
- 6) Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
- 7) Yukarıdaki karakteristikler ve atomik buharın analitik hacim içerisinde daha fazla kalması nedeniyle duyarlılıkta 10^4 - 10^5 mertebesinde artma olur.
- 8) Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.
- 9) Alev ve elektrotermal tekniklerde analiz hızı benzerdir.

2.4.5. Monokromatör

Analitik yöntemler için aletin kalitesi, genellikle doğrudan monokromatörün spektral band genişliğine bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyonda, iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarı genişliği (0.002 nm) ile absorpsiyon hatlarının yarı genişliğine (0.004 nm) bağlıdır.

Monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin rezonans hattını, ışık kaynağını yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. Deneyler, 0.2 nm'lik band genişliğinin pratik olarak bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir.

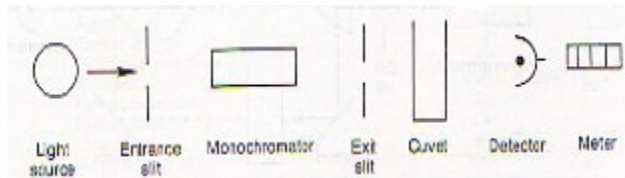
2.4.6. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır.

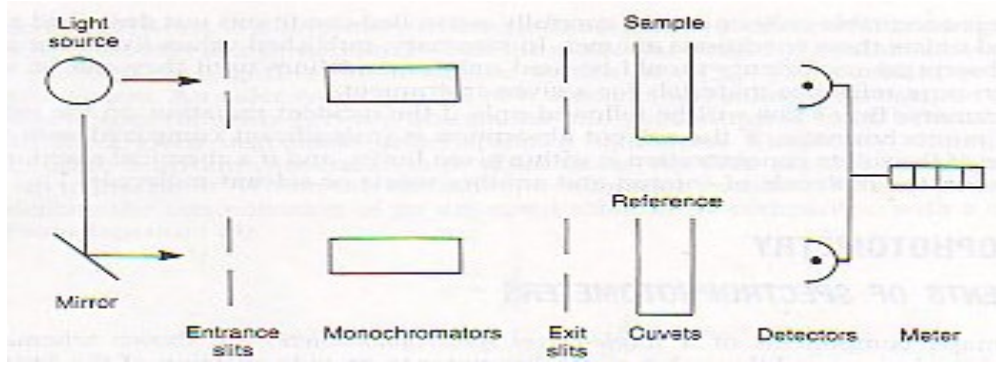
Atomik absorpsiyonun incelendiği tüm spektral aralıkta yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak çok zordur. Fotoçoğaltıcılarda çoğunlukla, UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise katot kullanılır (Yıldız ve Genç 1993).

2.4.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kullanılan Cihazlar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlar tek veya çift ışın yollu olabilir. İster tek, isterse çift ışın yollu olsun, bir cihazdan beklenen özellik, yeterince dar ışın bandı vermesidir. Böyle dar ışın bantları hem birbirlerinden kolayca ayrılırlar hem de birbirlerini etkilemezler. Böylece ölçümlerin hassaslığı ve kesinliği artmış olur. Alkali metaller tayin edilecekse bantların birbirinden ayrılmasını sağlamak için bir cam filtre kullanılır. Cam filtreler kolaylıkla değiştirilebilir. Bilindiği gibi alkali metalleri görünür alanda rezonans ışınları verirler. Böyle basit cam filtreler kullanılarak bu metotla 20 kadar element tayin edilebilmektedir. Ancak, daha iyi cihazlarda cam filtreler yerine ultraviyole ve görünür alanda çalışılabilen monokromatörler kullanılır. Bunlar genel olarak bant genişliği 10^{-4} A kadar olan demetler verirler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan dedektörler, ultraviyole ve görünür alan moleküler spektroskopisinde kullanılan moleküler dedektörlerin aynısıdır. Böyle cihazların çoğunda fotomultipliye dedektörler kullanılır. Atomik absorpsiyon cihazlarında elektronik olarak modüle edilmiş ışıktan meydana gelen alternatif akım sinyalini, modüle edilmemiş ışıktan meydana gelen doğru akım sinyalinden ayıran bir de elektronik sistem veya elektronik filtre bulunur. Bunlardan başka yeni imal edilen cihazların büyük çoğunluğu bir de küçük bir bilgisayar ihtiva eder. Böyle bir bilgisayarla, hem cihazın parametreleri kontrol edilir, hem de dedektör verileri değerlendirilir (Gündüz 2005).



Şekil 2.5. Tek ışın yollu spektrofotometre



Şekil 2.6. Çift ışın yollu spektrofotometre (Altınışik 2004)

2.4.8. Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açacaktır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak

- Kimyasal girişim
- Fiziksel girişim
- İyonlaşma girişimi
- Zemin girişimi
- Spektral girişim olarak gruplandırılabilir.

Zemin ve spektral girişimler spesifik olmayan sinyal ölçümüne dayandığı halde, kimyasal ve fiziksel girişimler birim hacimde oluşan atom sayısını etkiler.

Kimyasal Girişim

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz yada serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Fiziksel Girişim

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

İyonlaşma Girişimi

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise,



dengeğini, alevde aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmaktır. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır.

Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynağı, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda varolabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu zemin absorpsiyon etkileri, absorbans okumalarında gerçek olmayan artmalara neden olarak yanlış analizlere yol açarlar.

Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp, girişimden doğan absorbans bundan çıkarılmalıdır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde kullanılan üç yöntem, çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanılması ve Zeeman hat yarılmasına dayanan yöntemlerdir.

Spektral girişim

Spektral girişim, tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenden dolayı spektral girişim olabilir. Eğer katodu uygun olmayan element bileşiminden yapılmış çok elementli bir lamba kullanılırsa, incelenen elementle beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir veya yine çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa birden fazla elementin rezonans hattı alıcıya düşebilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır (Yıldız ve Genç 1993).

2.4.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışın şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışın şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS’de nicel analiz yapılırken;

I. Kalibrasyon (çalışma) eğrilerinden,

II. Standart ilave yönteminden faydalanılır.

Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorbands ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorbandsı ölçülmelidir.

Standart ilave yöntemi

Standart ilave metodu atomik absorpsiyon spektroskopisinde de çok başvurulan bir yoldur. Hatta bazı bakımlardan kalibrasyon grafiği çizmekten daha da etkili ve kısadır.

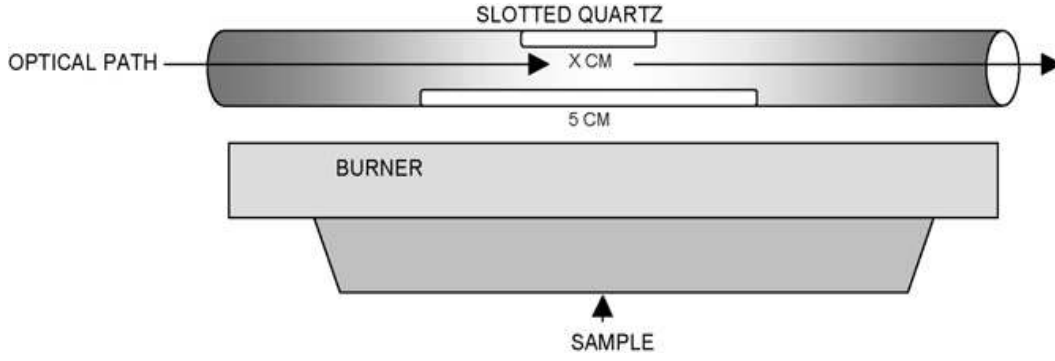
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları kesinlikle bilinmelidir. Başka bir deyişle kalibrasyon standartlarının primer standart kalitede olmaları gerekir. Bundan başka böyle standartlar matriks elementleri yönünden de numuneye çok yakın olmalıdır. Ancak buna nadiren ulaşılır (Gündüz 2005).

2.5. Yarıklı Kuvars Tüp (SQT)

Alevli atomlaştırıcılarda duyarlılığı geliştirmek için ekstraksiyon tekniği, platin halka tekniği ve hidrür oluşturma sistemi gibi değişik teknikleri kullanmak mümkündür. Bu tekniklerin yanı sıra çift yarıklı tüp olan SQT'nın kullanımı ile de duyarlılığın önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir (Bakırdere 2003). Kuvarsın yüksek sıcaklığa dayanıklı olması kuvars tüplerin bu amaçla kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Alevli AAS de aspire edilen çözeltinin sadece %10'unun alev ortamına taşınması ve atomların ışık yolundan hızla ayrılmaları duyarlılığı olumsuz etkileyen 2 önemli faktördür.

Atomların ışık yolunda daha uzun süre kalmaları SQT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlılıklarının arttırılabileceği belirtilmiştir (Matusiewicz 1997, Yaman ve Akdeniz 2004). Bu çalışmaları Matusiewicz (Matusiewicz 1997) yakın zamanda incelemiştir. Şekil 2.7'de gösterilen SQT aksesuarı kuvarstan yapılmış olup, 5 cm giriş yarıklı ve daha kısa çıkış yarıklı kuvars bir tüptür. SQT standart başlık üzerine yerleştirilerek kullanılır ve bu şekilde tüpün kullanılmadığı zamanlarda ışık yolundan ve alevden uzaklaştırılması mümkündür.



Şekil 2.7. SQT'nın sistematik diyagramı (Yaman 2001)

Atom tutucu yarıklı tüpün çalışma prensibi; tüpün altında bulunan yarık, direk olarak alevin üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpteki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir (Bal.2011) .Çizelge 2.5.'de alev AAS ile SQT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın SQT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

SQT'nün diğer avantajları aşağıdaki gibidir.

- 1- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır. (Serumda Cu/Zn).
- 2- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.
- 3- Hızlıdır, saatte 300 numunedan fazla analiz yapılabilir.
- 4- Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur.

Çizelge 2.5. Alev AAS ve SQT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması (Bakırdere 2003)

Element	Alev çeşidi	SAT Duy.	Alev AAS duy.	Gelişme
As	Ar/H ₂	0.06	0.3	x5.0
Se	Ar/H ₂	0.08	0.26	x3.3
Sn	Ar/H ₂	0.010	0.35	x3.5
Cd	Ar/H ₂	0.004	0.010	x2.5
Cu	Ar/H ₂	0.015	0.035	x2.3
Pb	Ar/H ₂	0.03	0.10	x3.3
Hg	Ar/H ₂	0.5	2.30	x4.6
Pt	Ar/H ₂	0.9	1.2	x1.3
Au	Ar/H ₂	0.05	0.12	x2.4
Ag	Ar/H ₂	0.011	0.030	x2.7
Tl	Ar/H ₂	0.10	0.28	x2.8
Te	Ar/H ₂	0.08	0.20	x2.5

2.6. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler

Gözlenebilme Sınırları

Gözlenebilme sınırı; kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilir. Çizelge 2.6.'nın ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı elementlerin farklı metotlarla gözlenebilme sınırları (ng/mL)

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.2	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	-
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.005	2	0.2

Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak Hata

Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer olarak kabul edilen değeridir.

Bağıl Hata

Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür.

Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum derişim değeridir.

Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir.

Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır (Yıldız ve Genç 1993, Kılıç ve Köseoğlu 1996).

2.7. Önceki Çalışmalar

Osmanbaşıoğlu (2011), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) benzer birçok metoda göre daha düşük duyarlılığa sahip olmasına rağmen hala önemli bir analiz metodudur; çünkü bu teknik, özellikle metal tayininde kolaylıkla ve ekonomik bir şekilde uygulanabilmektedir. FAAS metodunun gözlenebilme sınırını mg/L düzeyinden ng/mL düzeyine indirebilmek amacıyla son yıllarda atom tuzakları kullanılmaya başlanmıştır. Bu atom tuzaklarından bir tanesi olan ve uçucu element tayininde kullanılmasının yanı sıra basit ve ekonomik olan yarıklı kuvars tüp (SQT), bu çalışmada, Te un FAAS yöntemi ile tayininde kullanılmış ve daha duyarlı bir analitik metot önerilmiştir. SQT kullanarak tayin yaparken üç farklı modül üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak, Te atomlarının ölçüm yapılan bölgedeki kalma süresini artırmaya yönelik sadece SQT kullanılarak ölçümler yapılmış olup bunun sonucunda hem Te (VI) hem de Te (IV) için 3.2 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkinci olarak, SQT'nin Te'un ön-zenginleştirilmelerinde kullanılmasına yönelik olarak düşük yakıtlı aleve gönderilen analit SQT'nin iç yüzeyinde belli bir süre biriktirilmiştir. Daha sonra, aleve düşük hacimde (10-50 µL) metil etil keton (MEK) gibi organik çözücü püskürtülmesi ile tuzaklanmış analit türleri buharlaşıp hızla atomlaşmaktadır. Bu tuzaklama yönteminde, 5 dakikalık toplama süresi ve 6 mL/dk analit çekiş hızında Te (VI) için 143 kat, Te (IV) için ise 142 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son uygulamada ise, ikinci uygulamadan farklı olarak SQT'nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmış ve en yüksek duyarlılık artışı, Tantalyum (Ta) kaplı SQT kullanılması sonucunda Te (VI) için 252 kat ve Te (IV) için ise 246 kat olarak hesaplanmıştır. Duyarlılık artışları alevli AAS'de elde edilen sinyallere göre hesaplanmıştır. Te ile yapılan kalibrasyon çalışmalarında hem Te (IV) hem de Te (VI) için ayrı değerler hesaplanmıştır.

Bal (2011), bu çalışmada çocukların çok tükettikleri jelibon, bonibon ve lolitop gibi renkli şekerlemelerde Pb, Cu ve Cd gibi toksik metallerin tayini yapılmıştır. Eser elementlerin tayini için SQT-AAS kullanılmıştır. Duyarlılığın artırılması için kuvars tüp vanadyum ve molibden ile işleme sokulmuştur. Analizi yapılan örneklerden, bonibonda Cu 0.16-6.4 mg/L arası, Pb 0.5-1.4 mg/L arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Jelibonda ise Cu 0.2-0.5 mg/L arası, Pb 1.4 mg/L arası, Cd ise

tain sınırının altında bulunmuştur. Renkli şekerlemelerde sırasıyla Cu tain sınırının altında, Pb 0.6-1.8 mg/L arası, Cd ise tain sınırının altında bulunmuştur. Çikolatada ise Cu 3.2-4.05 mg/L arası, Pb tain sınırının altında, Cd ise 0.6 mg/L olarak bulunmuştur. Böylece yapılan çalışma ile şekerlemelerdeki bazı değerlerin izin verilen değerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilerden, bazı şekerleme türlerinde Pb ve Cu konsantrasyonlarının Türk Gıda Kodeksi'nce müsaade edilen sınır değerlerinin üzerinde olduğu bulunduğundan, çocukların renkli şeker türlerini aşırı tüketmemeleri sonucuna varılmıştır.

Gurbetlioğlu (2010), bu çalışma, SQT atom tuzağı kullanılarak kadmiyum elementinin taininde kullanılan bir metot geliştirmeyi hedeflemektedir. Bu çalışmada SQT, iki farklı amaç için kullanılmıştır. İlki, analit atomlarını ışın yolu üzerinde daha fazla tutmak, bir başka deyişle; analit atomlarının ölçüm bölgesindeki kalma sürelerini artırmak için kullanılmıştır. Bu uygulamada, geleneksel FAAS yöntemine göre 2.9 kat iyileştirme sağlanmıştır. SQT ikinci olarak, kadmiyum elementinin ön zenginleştirme işlemini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Düşük asetilen akış hızındaki aleve gönderilen analit, SQT'nin iç yüzeyinde birkaç dakika içinde toplanır. Daha sonra aleve düşük hacimde (10-50 µL) metil izobütilketon (MIBK) püskürtülür ve bu püskürtme aynı zamanda alevin kompozisyonunu anlık olarak değiştirir ve analit atomları yarıklı kuvars tüp yüzeyinden kolayca ayrılırlar. Bu yöntem ile, geleneksel FAAS ye göre 2065 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. Bu tür atom yakalama tekniklerine başka bir bakış açısı getirmek için, son olarak SQT bazı kolay uçmayan geçiş metalleriyle kaplanmıştır. En iyi sonucu Zirkonyum elementi vermiştir. Bu yöntem ile de FAAS ye göre 3368 kat duyarlılık kazanılmıştır. Cd için gözlenebilme sınırı ve C_0 değerleri sırasıyla 8 pg/mL ve 19 pg/mL olarak bulunmuştur.

Demirtaş (2010), bu çalışmada kurşunun FAAS yöntemi ile taininde SQT kullanılarak duyarlı bir analitik metot geliştirilmiştir. Yarıklar arasındaki açının 120° ve 180° olduğu durumlarda SQT sonuçları kıyaslanmıştır. SQT'nin üç farklı modu kullanılmıştır; bunlardan ilki analit atomlarının ölçüm bölgesinde kalma süresini artırma amaçlıdır; 3 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisi; SQT nin kurşunun amaçlıdır; 3 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisi; SQT'nin kurşunun önzenginleştirilmesinde kullanılmasıdır. Düşük asetilen akış hızındaki aleve gönderilen analit SQT'nin iç yüzeyinde birkaç dakika toplanır. Daha sonra aleve düşük hacimde (10-50 µL)

MIBK püskürtülmesi ile tuzaklanmış analit atomları buharlaşır ve hızla atomlaşır. Bu çeşit tuzaklama yöntemi ile AAS ye göre, 5 dakikalık toplama süresi, 3.9 mL/dak çekiş hızında 574 kat; 7.4 mL/dak çekiş hızında ise 1320 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son uygulamada ise SQT'nin iç yüzeyi Ta, Zr, Ir, W, Mo, Os ve Pd ile kaplanmıştır. En fazla duyarlılık Ta kaplı SQT ile elde edilmiştir. Ta kaplı SQT ile 1650 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir.

Arı (2009), bu çalışma, SQT yaklaşımının diğer tekniklerle birlikte talyumun alevli AAS ile tayininde uygulanmasını içermektedir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, yaygın olarak kullanılan, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) tekniğinde sisleştirme veriminin artırılması için yarıklı kuvars tüpün kullanıldığı ve kullanılmadığı deneyler verilmektedir. Sisleştirme verimindeki artışın sağlanması için 100 µL propanol ile 500 µL Tl standart çözeltisi karıştırılarak aleve gönderilmiştir. Bu yöntem ile Propanol-SQT-FAAS, yaygın olarak kullanılan ve karakterisitik derişimi, C₀, 894 ng/mL olarak bulunan FAAS yöntemine göre 4.49 kat duyarlılık artışı sağlanmıştır. İkinci aşamada ise talyum tayini için yarıklı kuvars tüp atom tuzağı, AT, olarak önzenginleştirme amaçlı kullanılmıştır. Benzer yaklaşım, daha önceki çalışmalarda Pb, Cd, Bi ve Au gibi bazı geçiş elementlerinde başarılı ile kullanılmış, ng/mL düzeyinde gözlenebilme değerleri elde edilmiştir. Bu teknikte, analit atomlar birkaç dakika süre ile düşük asetilen akışındaki alevde SQT'nin iç yüzeyinde toplanmaktadır. Toplama basamağından sonra alev yapısında kısa bir süre için değişiklik olmasını ve analit türlerinin buharlaşmasını sağlayan 10-50 µL hacminde, metil izobutil keton, MIBK sisleştirme yoluyla aleve gönderilir. Bu basamakta tuzaklanan atomlar buharlaştıktan sonra hızlı bir atomlaşma sürecine girerler. Bu atomlaşma ile birlikte tepe şeklinde bir sinyal elde edilir. Bu çalışmaya ek olarak yeni bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada SQT'nin iç yüzeyi uçuculuğu az bir metalle kaplanarak değiştirilmiştir. Bu amaçla tungsten, paladyum, molibden, altın, tantalum, zirkonyum, titanyum ve osmiyum olarak sekiz farklı metal denenmiş olup; en uygun kaplama elementi osmiyum olarak bulunduğu için çalışmanın geriye kalan kısmı osmiyum kaplı SQT-AT ile tamamlanmıştır. Bu kaplama, kuvars yüzeyden daha yüksek bir verimle analit atomlarının tutulmasını ve sonraki aşamada bırakılmasını sağlamıştır. Os-Kaplı-SQT-AT-FAAS yönteminin çalışma ilkeleri SQT-AT-FAAS ile aynı olmasına karşın SQT-AT-FAAS ve Os-Kaplı SQT-AT-FAAS yöntemleri birbirinden bağımsız olarak

optimize edilmiştir. Bu yöntemler için gözlenebilme sınırları, 3s/m, SQT-AT-FAAS için 38 ng/mL olarak bulunurken, Os-Kaplı-SQT-FAAS için 3.5 ng/mL olarak hesaplanmıştır. FAAS tekniğine göre SQT-AT-FAAS metodu 92 kat duyarlılıkta artışı sağlarken, Os-Kaplı-SQT-FAAS metodu 319 kat artış sağlamıştır.

Kaya (2007), bu çalışmada, kuvarstan yapılmış atom tutucu yarıklı tüp (SQT) kullanılarak Cd, Pb ve Cu'ın tayini için AAS (atomik absorpsiyon spektrometresi) nin duyarlılığındaki artış çalışılmıştır. Bu amaçla; tüp çapı, üst yarık uzunluğu, tüp et kalınlığı ve tüp uzunluğu gibi parametreler incelenmiştir. 1.5 mm'lik tüp et kalınlığı 12 cm'lik tüp uzunluğu, 1 cm'lik üst yarık uzunluğu ve 6 mm'lik tüp çapının kullanılmasıyla kadmiyum için 13 kat, kurşun için 7 kat ve bakır için ise 3 katlık bir duyarlılık artışı elde edilmiştir.

Dahiya ve ark. (2005), Hindistan civarındaki yerel marketlerde satılan 69 farklı şeker ve çikolata ürünlerinde Ni, Pb ve Cd elementlerini tayin etmişlerdir. Alevli AAS ile yapılan bu çalışmada, kakao temelli çikolatada ortalama 1.915 mg/L Pb ve 0.244 mg/L Cd, süt temelli çikolatada ortalama 0.613 mg/L Pb ve 0.071 mg/L Cd, ve şeker temelli şekerleme türlerinde ortalama 0.269 mg/L Pb ve 0.005 mg/L Cd bulunmuştur. Görüldüğü gibi, kakaolu çikolatada, sütlü çikolata ve meyve aromalı çikolatadan daha yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunmuştur.

Özmez (2002), bu çalışmada tekstil ürünlerinden çözeltiye geçebilen Pb, Cd ve Sb derişimleri tayin edilmiştir. Analizler için atom tuzaklı AAS kullanılmıştır. Öko-tex standardlarında yapay ter çözeltisine daldırılan tekstil ürünlerinden çözeltiye geçen ağır metallerin sınır değerleri verilmiştir. Bu değerler Cd, Pb ve Sb için sırasıyla 0.1 mg/kg, 1.0 mg/kg ve 30.0 mg/kg'dır. Yapay ter çözeltilerine (50.0 mL) 100 ng Cd, 1000 ng Pb ve 30000 ng Sb katıldıktan sonra bu çözeltiler mikro kolonlardan geçirilip, kolondan sıyrılan çözeltide atom tuzaklı AAS ile analizleri yapılmıştır. Cd, Pb ve Sb için geri kazanma düzeyi yaklaşık olarak %100 olarak bulunmuştur. Bu tayinler genellikle ET-AAS ile yapılmasına rağmen laboratuvarlarında geliştirmiş oldukları atom tuzaklı AAS yöntemi bu analizlerin yeterince duyarlı bir biçimde alevli AAS ile de yapılabilir olduğu anlaşılmıştır. Yapay ter çözeltisi yüksek oranda NaCl içerir. Bu derişimde NaCl yarıklı kuvars tüpe çok zarar verir. Bu nedenle, merkaptosilica reçineden yapılmış mikrokolon kullanılarak çözeltiden bu yüksek orandaki NaCl ayrılmıştır. Tekstil sanayiisi için gerekli olan bu önemli analizlerin alevli AAS ve basit bir atom tuzağı ile yapılabilmesi,

bu tayinlerin her laboratuvarında kolayca ve ekonomik olarak yapılmasını sağlayacaktır.

Yaman (2001), bu çalışmada içme, baraj ve göl sularındaki kurşun, kadmiyum, nikel ve alüminyum alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. Ancak kurşun ve kadmiyum tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrometresine aksesuar olarak yarıklı kuvars tüp (SQT) takılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Her bir element için ayrı ayrı; dalga boyu, lambda akımı, asetilen akış hızı, hava akış hızı parametreleri optimize edilmiştir. Ayrıca önzenginleştirme işlemi için aktif karbon kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda bütün sularda kurşun 1.1-6.0 µg/L; nikel 1-15 µg/L; alüminyum 20-30 µg/L, kurşun ise 0.06-0.22 µg/L arasında bulunmuştur.

Karadeniz (1998), bu çalışmada, yeni önerilen bir atom tuzağı olan yarıklı kuvars tüp koşulları Cd, Pb ve In tayini için optimize edilmiştir. Atomlaşmayı sağlamak için Alev Değiştirme ve Organik Çözücü Atomlaştırması olmak üzere iki farklı teknik kullanılmıştır. Organik çözücü olarak metil izobütilketon (MIBK) seçilmiştir. Alevli AAS ile karşılaştırıldığında, 2.0 dakika toplama süresi ve 6.0 mL/dakika emiş hızı için, Organik Çözücü Atomlaştırması Tekniği Pb, Cd ve İn için sırasıyla 90, 137, 181 kat duyarlılık artışı sağlamıştır. Aynı koşullar için Alev Değiştirme Tekniği kullanılarak Pb, Cd ve İn için duyarlılıkta 99, 99 ve 179 kat artış elde edilmiştir. Alev Değiştirme ve Organik Çözücü Atomlaştırması teknikleri için kapsamlı bir girişim çalışması yapılmıştır. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ve NO_3^- iyonlarının Cd, Pb ve İn ile katı fazda ve/veya gaz fazında yaptıkları girişim incelenmiştir. Uygulama için Ankara Mamak'ta bulunan katı atık boşaltım bölgesinden toplanan kirli su örnekleri analiz edilmiştir. Grafit Fırınli AAS kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olan sonuçlar bulunmuştur. Sistemin doğruluğu QCS-19 Spektrometrik Standart Çözeltileri ile kontrol edilmiştir.

Mahmut (1998), bu çalışmada Bi ve Sb tayini için kullanılan, yarıklı kuvars borulu atom tuzaklı AAS sistemi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Alev başlığına göre yarıklı borunun yüksekliği, tuzaklama süresi, toplayıcı boruda ışın demetinin yeri ve emiş hızı parametreleri, en iyi tuzaklama verimi için optimize edilmiştir. Buna göre yarıklı boru yüksekliğinin optimum değeri Bi için 7 mm, Sb için 9 mm olarak belirlenmiştir. Tuzaklama süresinin optimum değeri ise hem Bi hem de Sb için 2 dakika, optimum emiş hızı 6 mL/dakika, optimum MIBK hacmi Bi için 8 µL, Sb için ise 15 µL olarak bulunmuştur. 2 dakika toplama süresinde Bi için 144, Sb için 256 kez

duyarlılık artışı elde edilmiştir. 3s gözlenebilirlik sınırları ise Bi ve Sb için 60 ve 160 kez daha düşük bulunmuştur. Atomlaştırma alev değiştirme tekniği ile yapılmıştır. Buna alternatif olarak küçük miktarda organik çözücü (MIBK) püskürtülerek atomlaşma sağlanmıştır. Alev değiştirme ve organik çözücü püskürtmesi ile eşdeğer duyarlılıklar bulunmuştur.

Wen ve ark. (1996), bu çalışmada üredeki kadmiyum ve kurşunu tespit etmek için atom tuzaklı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Küçük bir topluluktan toplanan üre örnekleri analiz edilmiştir. 1 dakikalık toplama süresinde kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları 0.028 ve 1.4 µg/mL olarak bulunmuştur. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre basit, hızlı, risksiz ve düşük maliyetli olduğu sonucuna varılmıştır.

Ertaş (1990), bu çalışmada alev atomlaştırmalı AAS'nin ucuz ve duyarlı bir şekli olan atom tuzaklı atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemini geliştirmek için araştırmalar yapılmıştır. Su soğutmalı silika, metal tüple ön-zenginleştirme ve atomlaştırma aşamalarında farklı tür alevlerin kullanılması ilkesine dayalı yeni bir atomlaştırma tekniği olan alev değiştirme (AD) yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmada analit çözeltisinin emme hızı parametresi optimize edilmiştir. AD-AT-AAS kullanılarak 6 dakika toplama süresi ve 6 mL/dakika emme hızı ile Cd ve Pb için duyarlılık değerleri sırasıyla 0.31 ve 3.15 ng/mL olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

Çalışma kapsamında kullanılan ana materyal kurşun stok çözeltisidir.

3.1. Kullanılan çözeltiler, kimyasal ve standart maddeler

Kurşun stok çözeltisi: 1000 ppm'lik Pb^{2+} çözeltisi, 1.598 gr $Pb(NO_3)_2$ (Riedel-de haen marka) katısından alındı, 1000 mL'lik balon jojede saf su ile çözüldü ve hacmi 1000 mL'ye tamamlandı. Analizi yapılan kurşun çözeltileri ise bu stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı. Stok kurşun çözeltisi buzdolabında muhafaza edildi.

Nitrik asit çözeltisi: Sigma-Aldrich marka % 65'lik nitrik asit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılan asit çözeltileri hazırlandı.

Kullanılan organik çözücüler (Merck marka); metil alkol, etil alkol, asetonitril, 2-propan, metil izobütil keton (MIBK), metil etil keton dur.

Kaplama materyali olarak kullanılan metal çözeltilerinin hazırlanışı ise şu şekildedir.

Tungsten çözeltisi: 1000 ppm'lik tungsten stok çözeltisinden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm'lik çözelti hazırlandı.

Molibden çözeltisi: 1000 ppm'lik molibden stok çözeltisinden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm'lik çözelti hazırlandı.

Bor çözeltisi: 1000 ppm'lik bor stok çözeltisinden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm'lik çözelti hazırlandı.

Zirkonyum çözeltisi: 0.35 gr $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ katısından alındı ve 100 mL'lik balon jojede saf su ile çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

Titan çözeltisi: 1000 ppm'lik titan stok çözeltisinden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm'lik çözelti hazırlandı.

3.2. Ölçümlerde Kullanılan Alet ve Ekipmanlar

Bu çalışmada, Perkin-Elmer Model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve bu cihaza takılan Pb oyuk katot lambası ile birlikte kullanıldı.



Şekil 3.1. Analizlerde kullanılan Perkin-Elmer model AAS

Analiz edilen Pb elementinin Alevli AAS ile ilgili parametreler Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ölçümlerle ilgili parametreler

Element	Pb
Dalga boyu (nm)	283.3 nm
Alev tipi	Hava-Asetilen
Ortama uygulanan akım şiddeti (mA)	10 mA
Zemin düzeltmeleri	Döteryum lambası
Slit aralığı	2.7/1.05

Ayrıca kurşun tayininde duyarlılığı artıran yarıklı kuvars tüp (SQT) AAS'ye aksesuar olarak takıldı. Kullanılan SQT nin özellikleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yarıklı kuvars tüpün özellikleri

Alev yüksekliği	2 cm
Alt yarık uzunluğu	10 cm
Üst yarık uzunluğu	7 cm
Et kalınlığı	0.2 mm
İç çap	2 cm
Tüp uzunluğu	15 cm
Açı	180 ⁰

Kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır:

- a) Elektronik terazi (Gec Avery)
- b) Etüv (Herauz marka)
- c) Saf su cihazı (Millipore marka Direct-Q model)
- d) Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balonjoje, cam malzeme v.s.
- e) Mikro pipet (Eppendorf marka)

3.3. Metot

Bu çalışma 4 adımdan oluşmaktadır. Bunlar;

3.3.1. Birinci adım: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz

Bu adımda ilk olarak, SQT kullanılmadan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile direk analizler gerçekleştirildi. Asetilen akış hızı, asit konsantrasyonu ve numune çekiş hızı parametreleri optimize edildi.

3.3.2. İkinci adım: SQT-FAAS ile analiz

Bu adımda alevli atomik absorpsiyon spektrometresine SQT aparatı monte edilerek analizler gerçekleştirildi. Asetilen akış hızı, asit konsantrasyonu, numune çekiş hızı parametreleri optimize edildi.

3.3.3. Üçüncü adım: SQT-AT-FAAS ile analiz

Bu adımda SQT bir atom tuzak olarak kullanıldı. Bunun için SQT, FAAS'ye aksesuar olarak takıldı, daha sonra analiz edilecek çözelti SQT'nin iç yüzeyinde birkaç dakika toplandı. Aleve düşük hacimde organik çözücülerin püskürtülmesi ile tuzaklanmış analit atomları buharlaştı. Organik çözücünün seçimi, organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, numune çekiş süresi, asit konsantrasyonu ve toplama süresi parametreleri optimize edildi.

3.3.4. Dördüncü adım: Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile analiz

Bu adımda daha iyi tayin limiti elde etmek için SQT çeşitli kaplama materyalleri ile kaplanarak modifiye edildi. En iyi kaplama materyali seçildikten sonra diğer adımlarda yapılan optimizasyon çalışmalarına başlandı. Organik çözücünün seçimi, organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, numune çekiş süresi, asit konsantrasyonu ve toplama süresi parametreleri optimize edildi.

3.4. Optimize edilen koşulların gerçek numunelere ve standart referans maddeye uygulanması

Yapılan deneyler sonucunda optimize edilen koşullarda, Diyarbakır ilindeki marketlerden, Türkiye genelinde yaygın olarak tüketilen markalar tercihli seçilerek, ticari olarak satılan içme sularının ve standart referans materyalinin (1643 National Institute of Standart & Technology, NIST) analizi gerçekleştirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada örneklerdeki kurşun tayini için dört adımlı duyarlı bir yöntem geliştirildi. İlk adımda bazı ön parametreler belirlenerek, kurşunun FAAS ile tayini yapıldı. 2. adımda yarıklı kuvars tüp (SQT) kullanıldı ve ölçüm noktasında analit atomlarının daha fazla kalması sağlanarak hassaslık artırıldı. SQT daha kararlı bir kimyasal ortam sağladığı için SQT-FAAS ile bu adımda çalışmalar gerçekleştirildi. 3. adımda SQT ile atom tuzaklı çalışmalar yapıldı ve kuvars tüpte toplanan Pb^{+2} iyonları organik çözücü yardımıyla ışın yoluna gönderildi. Burada SQT-AT-FAAS sistemi ile Pb^{+2} iyonları ng/mL düzeyinde analiz edildi. 4. ve son adımda farklı geçiş metal çözeltilerinin denenmesi ile kaplamaların etkinliği ve hassasiyet artışı araştırıldı. En uygun olarak seçilen Mo çözeltisi kullanımı ile yarıklı kuvars tüpün (SQT) içi kaplandı ve hassaslık daha da artırıldı. Bu yöntem “kaplamalı SQT-AT-FAAS” olarak adlandırılır.

Bu çalışmanın analitik performansı için C_0 , m_0 , LOD ve LOQ değerleri aşağıdaki gibi hesaplandı.

C_0 : Karakteristik konsantrasyon

$$C_0 = 0.00436 \times (\text{Analit konsantrasyonu/Absorbans})$$

0.00436, %1’lik absorpsiyonun log değeridir.

m_0 : Analitin kütlesi

$$m_0 = C_0 \times \text{tuzak sistemindeki analit hacmi}$$

LOD: Gözlenebilme sınırı

$$LOD = 3 s/m \text{ (s: standart sapma, m: eğim)}$$

LOQ: Tespit sınırı

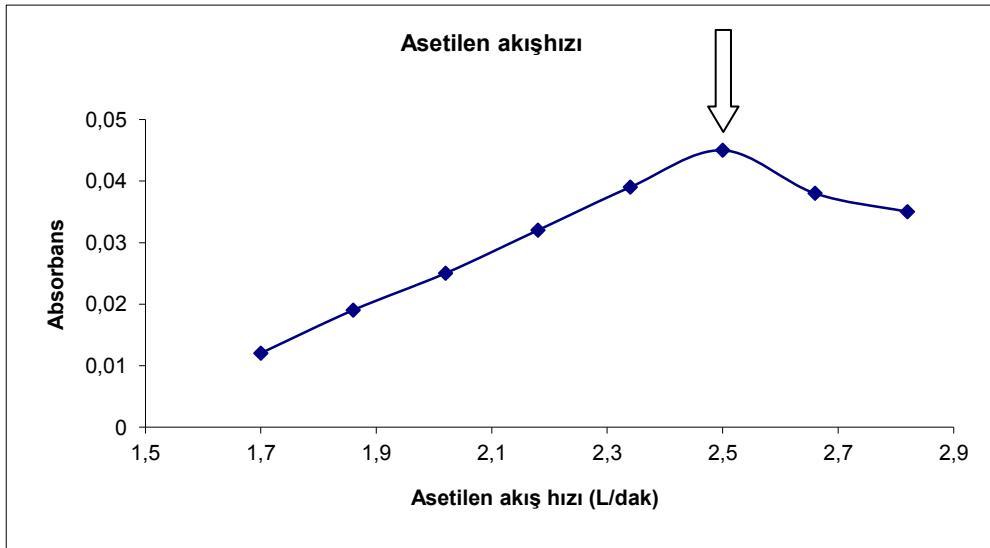
$$LOQ = 10 s/m$$

4.1. FAAS ile yapılan çalışmalar

FAAS ile yapılan 1.adım çalışmalarında, Pb^{2+} analizini en iyi şekilde yapabilmek için bazı parametreler optimize edildi. Bunlar; asetilenin akış hızı, numune çekiş hızı ve asit (HNO_3) konsantrasyonudur.

4.1.1. FAAS metodu ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda 2 mg/L lik Pb^{2+} çözeltisi FAAS ye sürekli gönderilirken asetilen akış hızı değiştirilerek absorbans değerleri okundu. Asetilen akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.1’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, en yüksek absorbansın okunduğu 2.5 L/dak değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlendi.

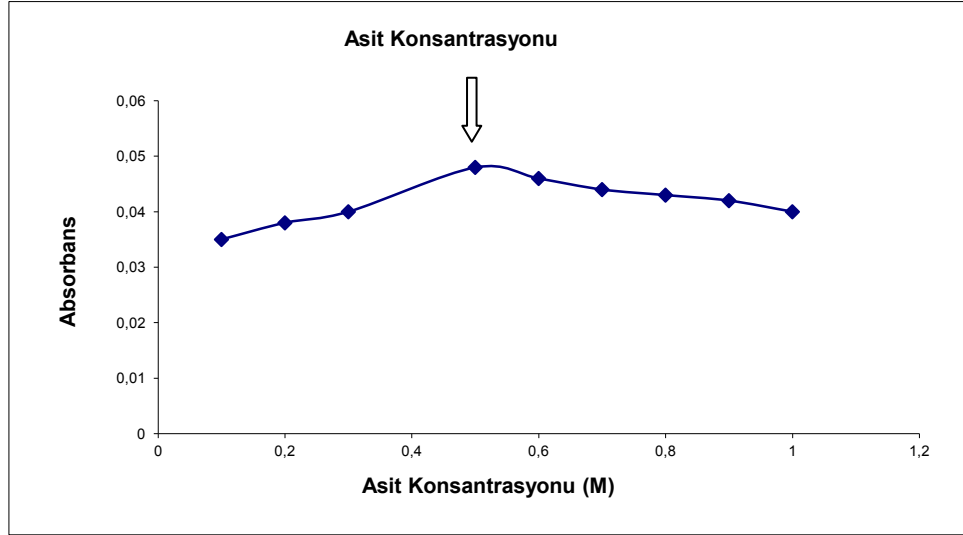


Şekil 4.1. FAAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Numune: 2 mg/L Pb^{+2} çözeltisi, Hava akış hızı: 10 L/dak, Numune çekiş hızı: 8.0 mL/dak, Asit konsantrasyonu: 1 M HNO_3

4.1.2. FAAS metodu ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

2 mg/L'lik Pb^{2+} çözeltileri farklı asit (HNO_3) konsantrasyonlarında hazırlandı ve absorbens değerleri okundu. Optimum asit konsantrasyonu 0.5 M olarak tespit edildi.

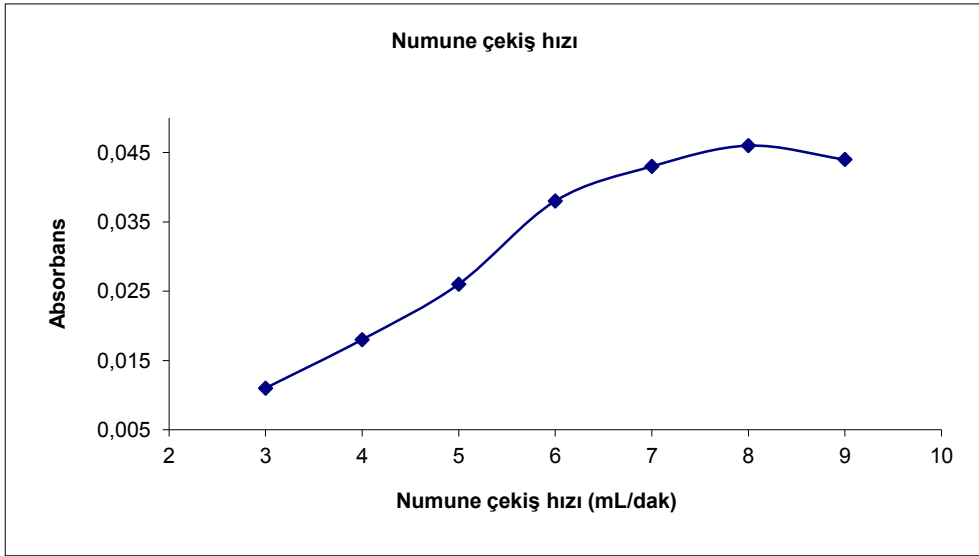


Şekil 4.2. FAAS ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

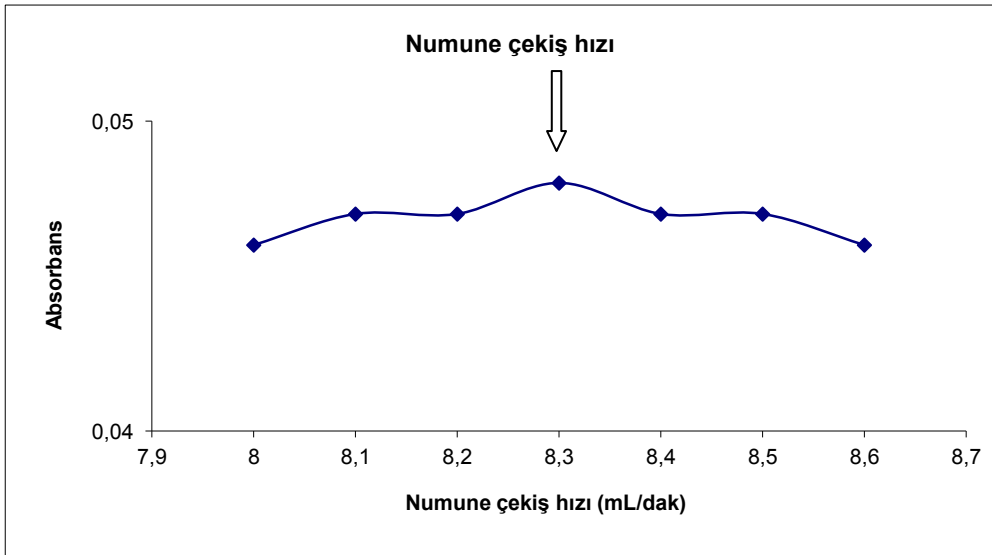
Numune: 2 mg/L Pb^{+2} çözeltisi, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L/dak, Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak

4.1.2. FAAS metodu ile numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune çekiş hızı optimizasyonu 2 mg/L'lik Pb^{2+} çözeltisi kullanılarak yapıldı. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.3'de görülmektedir. Daha detaylı taramanın sonuçları ise Şekil 4.4'te görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, en yüksek absorbensin okunduğu 8.3 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edildi.



Şekil 4.3. FAAS ile numune çekiş hızı optimizasyonu

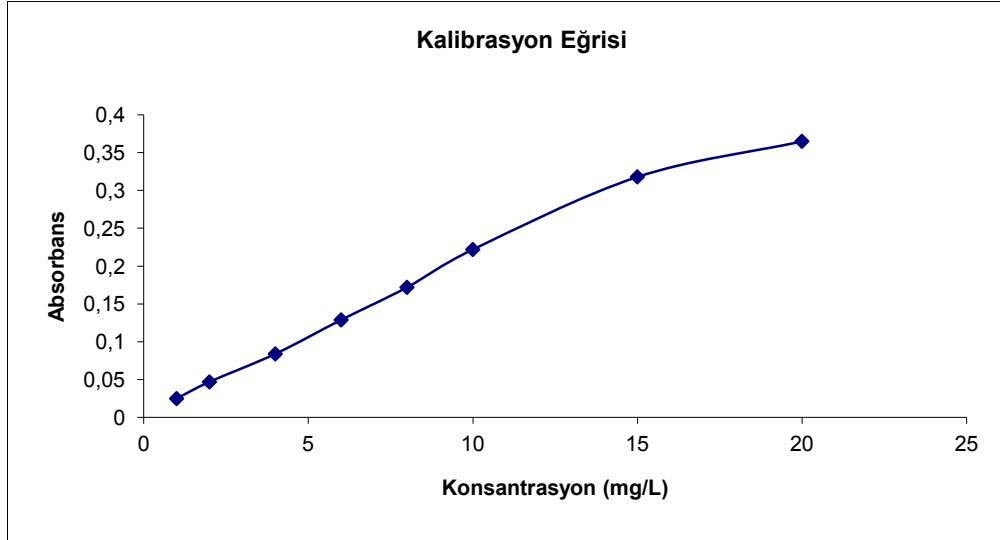


Şekil 4.4. FAAS ile ayrıntılı numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune: 2 mg/L Pb^{+2} çözeltisi, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L /dak,
Asit konsantrasyonu: 0,5 M HNO_3

4.1.4. FAAS metodu ile kalibrasyon

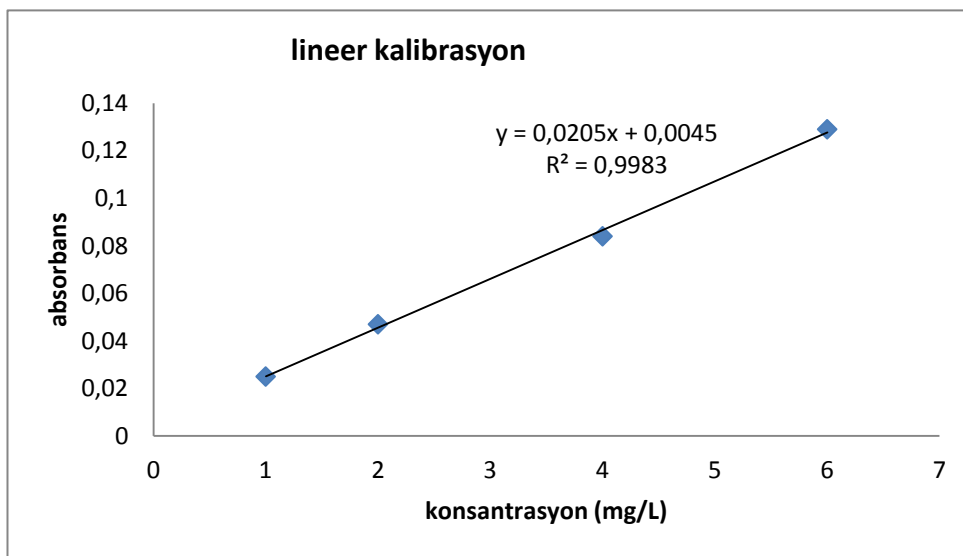
FAAS metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 1-20 mg/L'lik Pb^{2+} çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Şekil 4.5. de A-C grafiği görülmektedir.



Şekil 4.5. FAAS ile kalibrasyon grafiği

Numune: 1-20 mg/L'lik Pb^{2+} çöz., Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L/dak, Asit konsantrasyonu: 0.5 M HNO_3 , Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak

1-5 mg/L değerleri arasında grafiğin lineer olduğu, Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. FAAS ile lineer kalibrasyon eğrisi

Ölçülen en düşük konsantrasyon olan 1 mg/L Pb⁺² çözeltisi 11 kere ölçülüp hesaplama yapıldığında, LOD 580 ng/mL, LOQ 1930 ng/mL, karakteristik konsantrasyon olan Co ise 202 ng/mL olarak bulundu .

Çizelge 4.1. FAAS ile yapılan çalışmanın analitiksel performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL	580
Tespit Sınırı (LOQ), ng/mL	1930
Karakteristik Konsantrasyon (Co), ng/mL	202
Analit kütlesi (m ₀), ng	-

4.2. SQT-FAAS ile yapılan çalışmalar

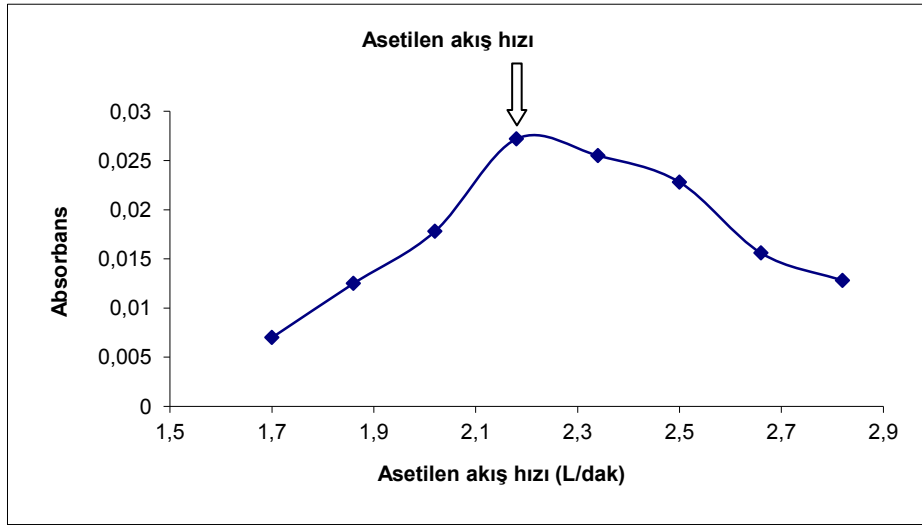
Bu adımda analit atomlarının SQT aparatında daha çok tutunması ile hassaslığın artırılması amaçlanmıştır. Bunun için Şekil 4.7’de görülen SQT aparatı FAAS sisteminde kurularak, optimum koşullar araştırılmıştır.



Şekil 4.7. FAAS ye monte edilmiş SQT aparatı

4.2.1. SQT-FAAS'de asetilen akış hızı optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda 2 mg/L'lik Pb^{+2} çözeltisi SQT-FAAS ye sürekli gönderilirken asetilen akış hızı değiştirilerek absorbens değerleri okundu. Asetilen akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.8'de görülmektedir. Şekil 4.8. den de görüldüğü üzere en yüksek absorbensin okunduğu 2.18 L/dak değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlendi.

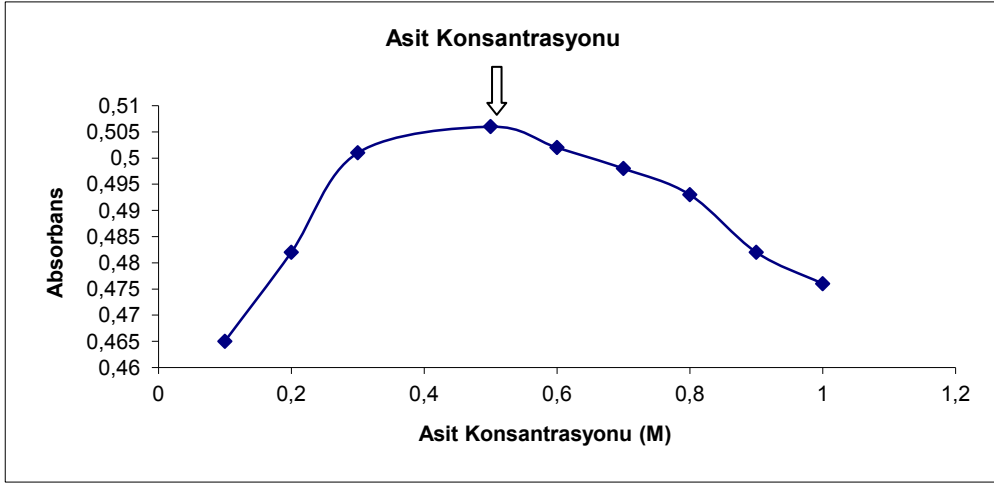


Şekil 4.8. SQT-FAAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Numune: 2 mg/L Pb^{+2} çözeltisi, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L/dak, Asit konsantrasyonu: 0.5 M HNO_3 , Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak, SQT'nin alevden uzaklığı: 2cm

4.2.1. SQT-FAAS ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

2 mg/L'lik Pb^{+2} çözeltileri farklı asit (HNO_3) konsantrasyonlarında hazırlandı ve SQT-FAAS ile analizler gerçekleştirildi. Asit konsantrasyonu optimizasyonu sonuçları Şekil 4.9'da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere en yüksek absorbensin okunduğu 0.5 M değeri optimum asit konsantrasyonu olarak belirlendi.

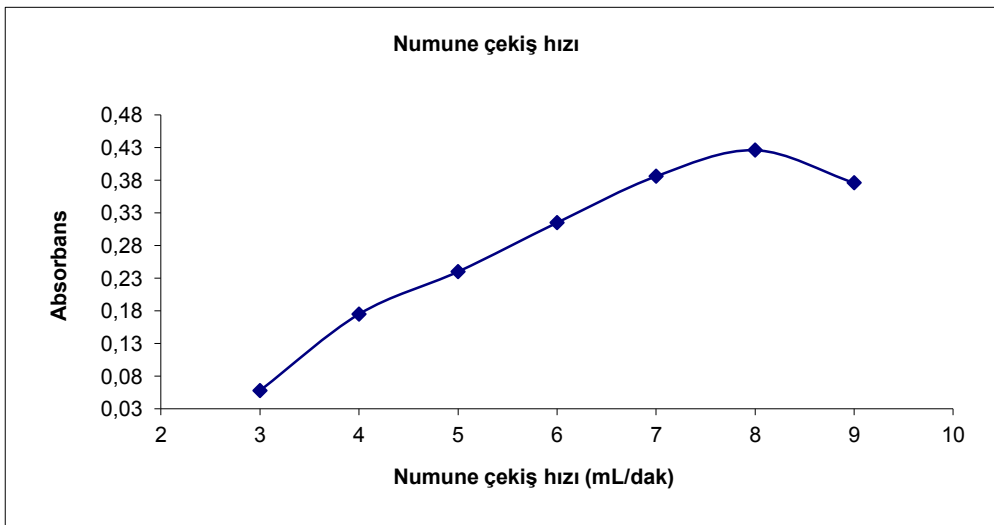


Şekil 4.9. SQT-FAAS ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

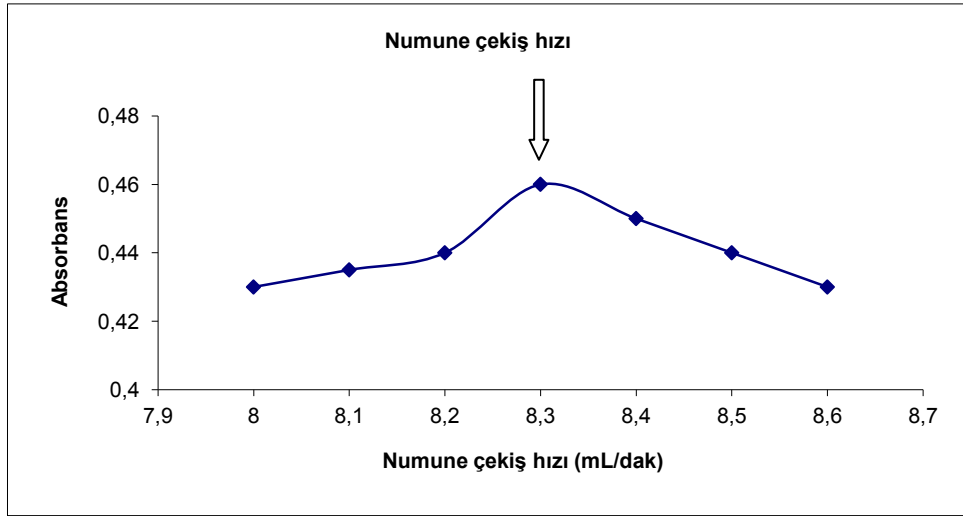
Numune: 2 mg/L Pb²⁺ çözeltisi, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L/dak, Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak, SQT'nin alevden uzaklığı: 2cm

4.2.3 SQT-FAAS ile numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune çekiş hızı optimizasyonu 2 mg/L'lik Pb²⁺ çözeltisi kullanılarak yapıldı. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.10'da görülmektedir. Daha detaylı taramanın sonuçları ise Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 8.3 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edildi.



Şekil.4.10. SQT-FAAS ile numune çekiş hızı optimizasyonu

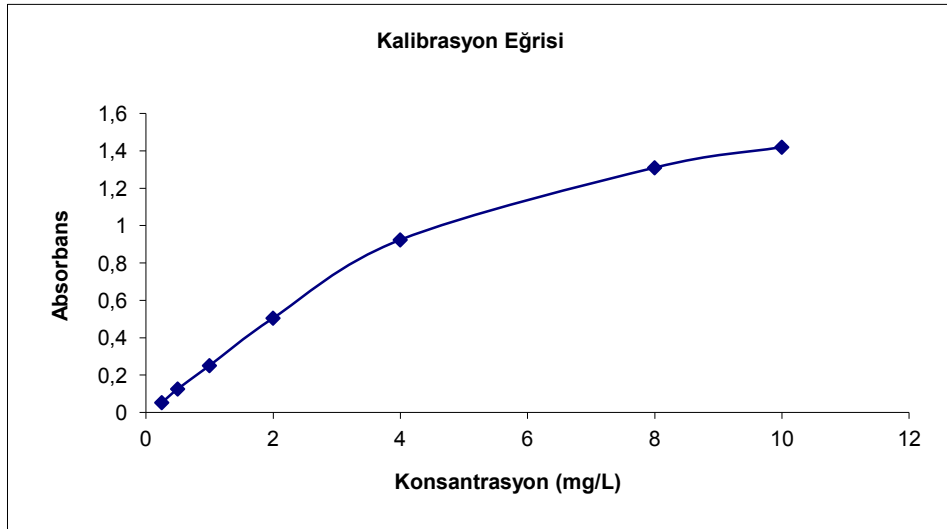


Şekil 4.11. SQT-FAAS ile ayrıntılı numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune: 2 mg/L Pb^{+2} çözeltisi, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L/dak, Asit konsantrasyonu: 0.5 M HNO_3 , SQT'nin alevden uzaklığı: 2cm

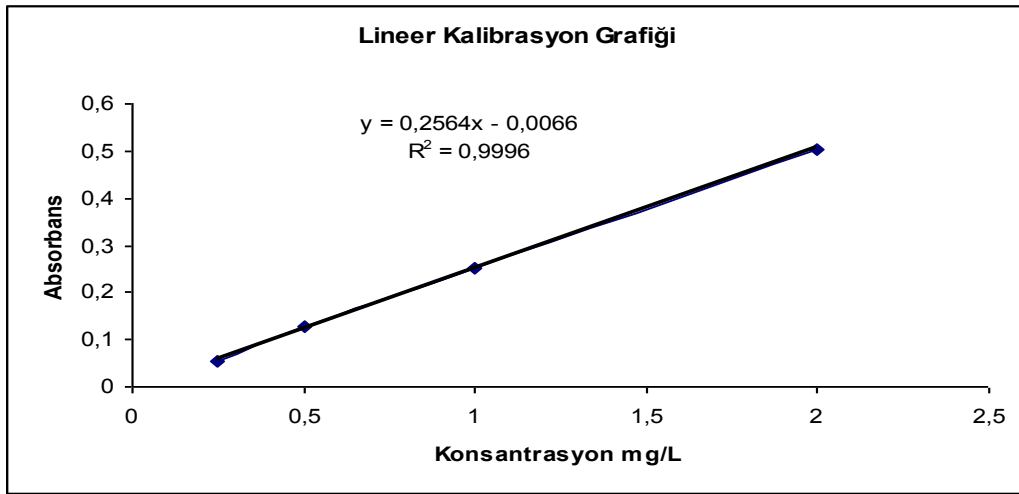
4.2.4. SQT-FAAS metodu ile kalibrasyon

SQT-FAAS metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 0.25-10 mg/L Pb^{2+} çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Şekil 4.12'de SQT-FAAS kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.12. SQT-FAAS kalibrasyon eğrisi

Şekil 4.13 den de görüldüğü üzere 0.25-2 mg/L arasında grafik lineerdir.



Şekil 4.13. SQT- FAAS ile lineer kalibrasyon eğrisi

Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.5 L/dak, Asit konsantrasyonu: 0.5 M HNO₃, Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak

0.25 mg/L Pb ²⁺ alınıp 11 kere ölçülüp gerekli hesaplamalar yapıldığında LOD 49 ng/mL, LOQ 160 ng/mL, karakteristik konsantrasyon Co 17 ng/mL olarak bulundu.

Yapılan SQT-FAAS çalışması göstermektedir ki, SQT'siz FAAS ile yapılan çalışmaya göre yaklaşık 11 kat bir zenginleştirme olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. SQT-FAAS'nin analitik performansı

Gözlenebilme sınırı (LOD), ng/mL	49
Tayin sınırı (LOQ), ng/mL	160
Karakteristik konsantrasyon (Co), ng/mL	17
Analit kütlesi (mo), ng	-

4.3. SQT-AT-FAAS ile yapılan çalışmalar

Bu adımdaki çalışmalarda, duyarlılığın daha da artırılması için SQT-FAAS sisteminde yarıklı kuvars tüpte toplanan analit atomları ortamına organik çözücü püskürtüldü. Böylece analit atomlarının serbest hale geçerek ışın yoluna gönderilmeleri sağlandı. Organik çözücünün seçimi, organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, numune çekiş süresi, asit konsantrasyonu ve toplama süresi parametreleri optimize edildi.

4.3.1. SQT-AT-FAAS ile organik çözücü seçimi

Organik çözücülerin kullanılmasıyla SQT üzerinde toplanmış olan analitin daha kolay atomlaşması sağlanır. Bunun sonucu tayin edilebilecek konsantrasyondan daha düşük konsantrasyonlar tayin edilmiş olur. Organik maddelerde yüzey gerilimi düşük olduğu için atomlaşma daha iyi olur (Gündüz 2005).

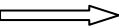
SQT-AT-FAAS’de ideal organik çözücü seçmek için birçok çözücü kullanıldı. Bunlar; metil alkol, etil alkol, asetonitril, 2-propan, metil izobütilketon (MIBK), metil etil keton (MEK) dur. Bu organik çözücülerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Organik çözücülerin molekül formülleri ve kaynama noktaları (cdc.gov.tr)

Organik Çözücü	Molekül Formülü	Kaynama Noktası
Metil alkol	CH ₄ O	11°C
Etil alkol	C ₂ H ₆ O	13°C
asetonitril	C ₂ H ₃ N	2°C
2-propan	C ₃ H ₈ O	11°C
MIBK(metil izobütilketon)	C ₆ H ₁₂ O	14°C
MEK(metil etilketon)	C ₄ H ₈ O	-9°C

Organik solvent seçimini yapmak için farklı organik çözücülerin absorbans değerleri okundu. Bu değerler Çizelge 4.4’de görülmektedir. Bu okumalarda konsantrasyonu 5.0 ng/mL olan Pb^{+2} çözeltisi 5 dakika boyunca SQT yüzeyinde toplandıktan sonra her seferinde her bir organik çözücünden 30 μ L gönderilerek gerçekleştirildi.

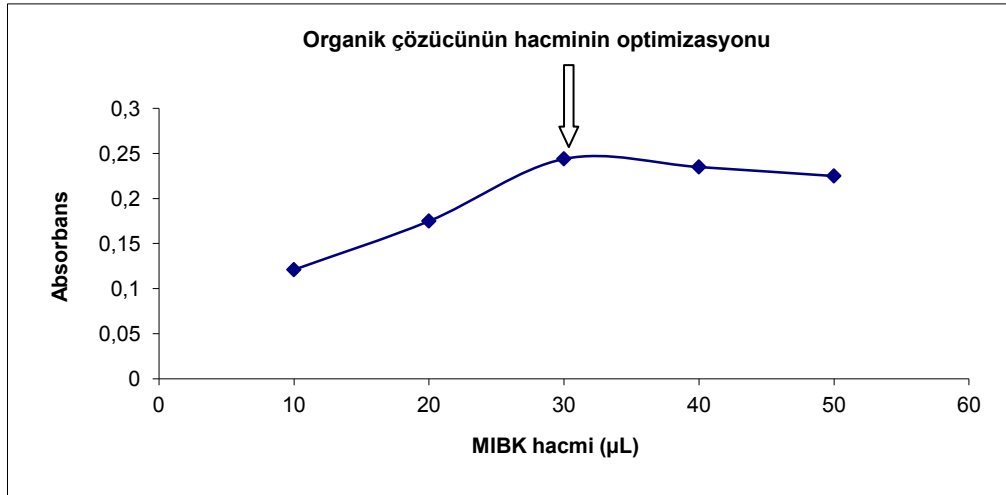
Çizelge 4.4. Organik çözücülerin absorbans değerleri

Organik solvent türü	Absorbans
Metil alkol	Sinyal alınamadı
Etil alkol	Sinyal alınamadı
Asetonitril	0.0020
2-propan	0.0029
MIBK 	0.0554
Metil etilketon	0.0376

Bu çizelgedende görüldüğü üzere en yüksek absorbans değerini veren MIBK, ideal organik çözücü olarak belirlenmiş oldu.

4.3.2. SQT-AT-FAAS ile organik çözücünün hacminin optimizasyonu

Organik çözücünün hacminin optimizasyonu için 5 ng/mL Pb^{2+} çözeltisi 5 dakika boyunca ortama verildikten sonra 10-50 μ l MIBK ortama gönderildi ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.14’te de görüldüğü üzere en yüksek absorbans veren 30 μ L MIBK hacmi ideal hacim olarak belirlendi.

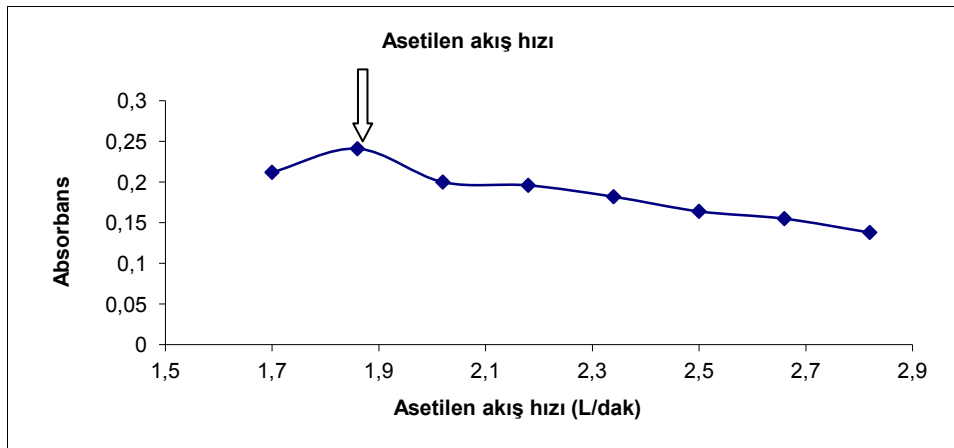


Şekil 4.14. SQT-AT-FAAS ile organik çözücünün hacminin optimizasyonu

Numune: 5.0 ng/mL, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.18 L /dak, Asit konsantrasyonu: 0.5 M HNO₃, SQT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak, Numune toplama süresi: 5.0 dakika

4.3.3. SQT-AT-FAAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda farklı asetilen akış hızlarında 5.0 ng/mL'lik Pb⁺² çözeltisi SQT-FAAS'ye 5 dakika boyunca sürekli gönderildi, daha sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Asetilen akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.15'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 1.86 L/dak değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlendi.

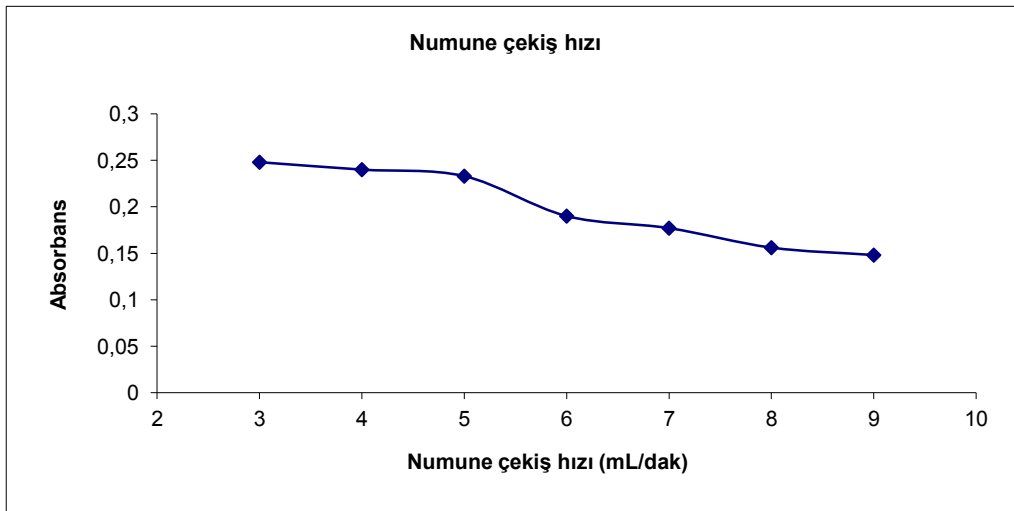


Şekil 4.15. SQT-AT-FAAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Numune: 5.0 ng/mL Pb⁺², Hava akış hızı: 10 L/dak, Asit konsantrasyonu: 0.5 M HNO₃, SQT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune çekiş hızı: 8.3 mL/dak, Organik çözücü hacmi 30 µL MIBK, Numune toplama süresi: 5.0 dakika

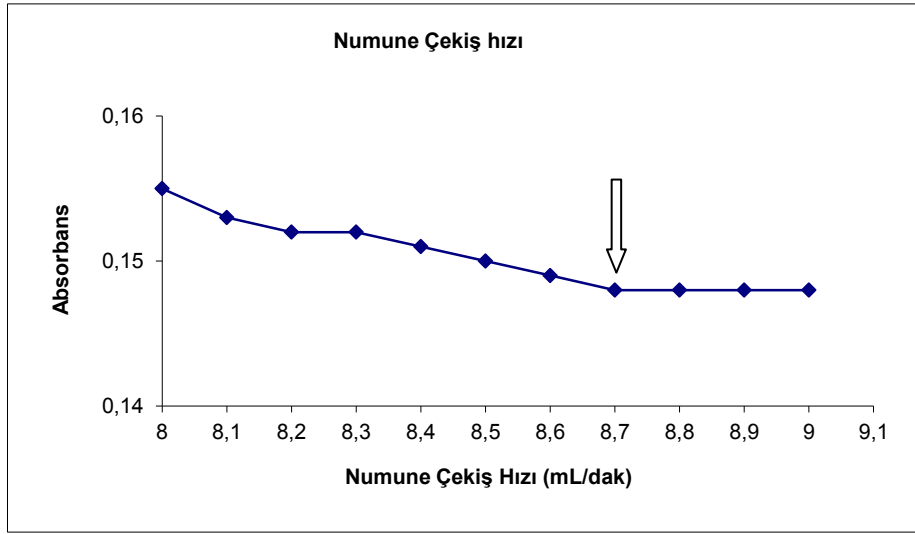
4.3.4. SQT-AT-FAAS ile numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune çekiş hızı optimizasyonunda farklı zamanlarda (3-9 dakika) 5 ng/mL'lik Pb²⁺ çözeltisi ortama gönderildikten sonra her seferinde 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbens değerleri okundu. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.16'da daha detaylı taramanın sonuçları ise Şekil 4.17'de görülmektedir, şekildende açıkça görüldüğü üzere 8.7 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edildi. Burada tuzaklı sistemde daha fazla madde birikmesi için absorbensin düşük olduğu miktar seçildi.



Şekil.4.16. SQT-AT-FAAS ile numune çekiş hızı optimizasyonu

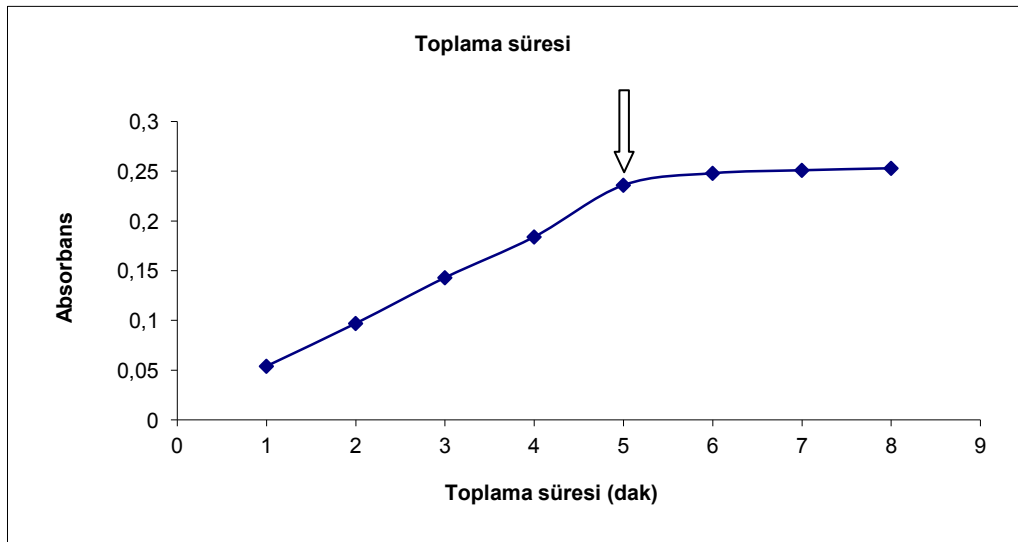
Numune: 5.0 ng/mL Pb⁺² Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, SQT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi: 30 µL MIBK, Numune toplama süresi: 5.0 dakika, Asit konsantrasyonu: 0.7 M



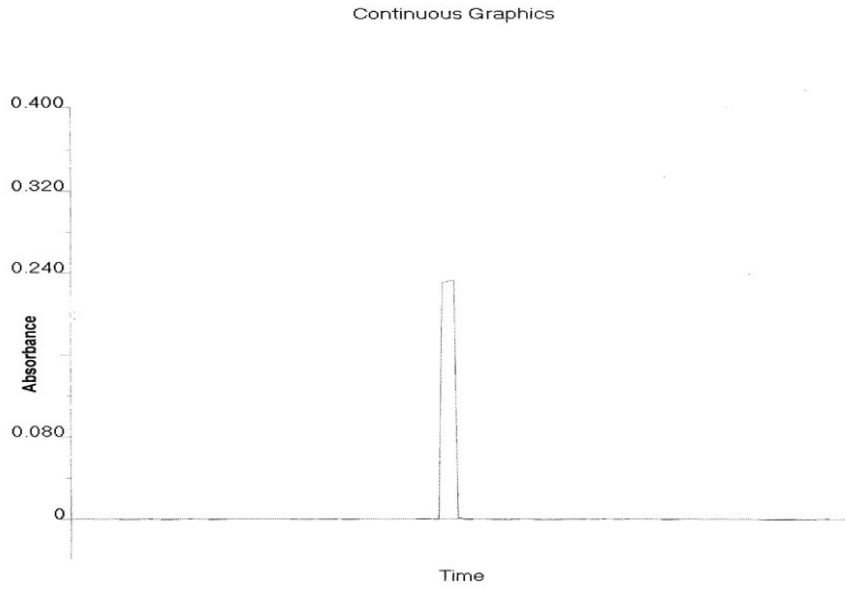
Şekil.4.17. SQT-AT-FAAS ile ayrıntılı numune çekiş hızı optimizasyonu

4.3.5. SQT-AT-FAAS ile toplama süresi optimizasyonu

Toplama süresi optimizasyonu için 5.0 ng/mL Pb²⁺ çözeltisi farklı süreler boyunca SQT ortamına gönderildi (1-8 dak.) daha sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.18. de görüldüğü üzere optimum toplama süresi değeri 5 dak olarak tespit edildi. Ayrıca okunan sinyal piki de Şekil.4.19’da görülmektedir.



Şekil.4.18. SQT-AT-FAAS ile toplama süresi optimizasyonu

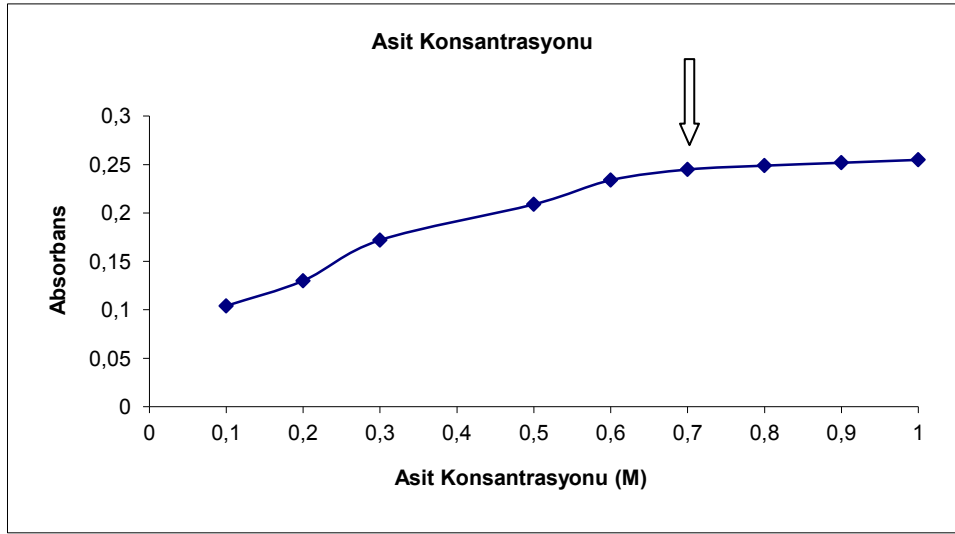


Şekil.4.19. SQT-AT-FAAS’de 5 ng/mL Pb⁺² çöz. sinyali

Numune: 5.0 ng/mL Pb⁺², Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, Asit konsantrasyonu: 0,5 M HNO₃, SQT nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi: 30 µL MIBK

4.3.6. SQT-AT-FAAS ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

Asit konsantrasyonu optimizasyonunda farklı asit konsantrasyonları ile hazırlanan 5.0 ng/mL’lik Pb²⁺ çözeltileri 5 dakika boyunca ortama gönderildi, daha sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorban değerleri okundu. Şekil 4.20’den de görüldüğü üzere optimum asit konsantrasyonu 0.7 M dir.

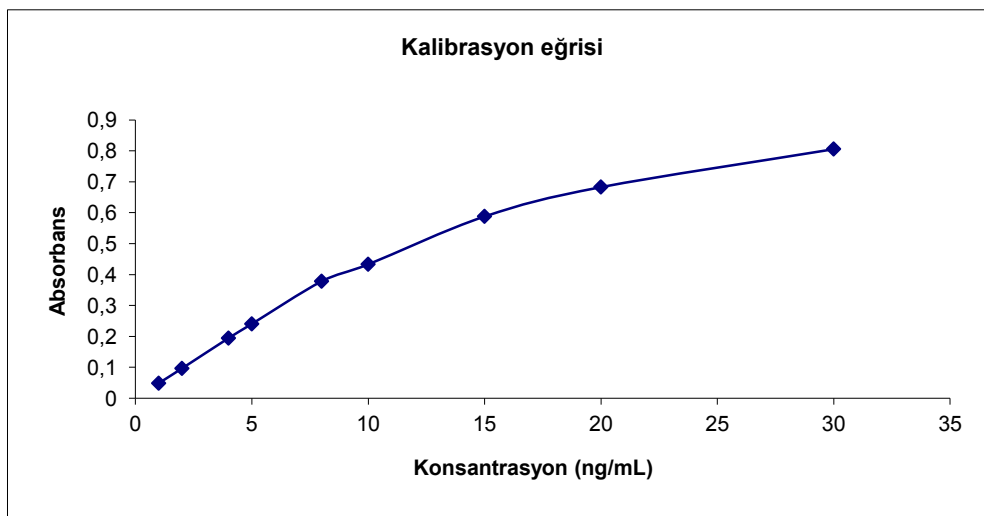


Şekil 4.20. SQT-AT-FAAS ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

Numune: 5.0 ng/mL Pb^{+2} Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, SQT nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi: 30 μ L MIBK, Numune toplama süresi: 5.0 dakika, Numune çekiş hızı: 8.7 mL/dak.

4.3.7. SQT-AT-FAAS ile kalibrasyon

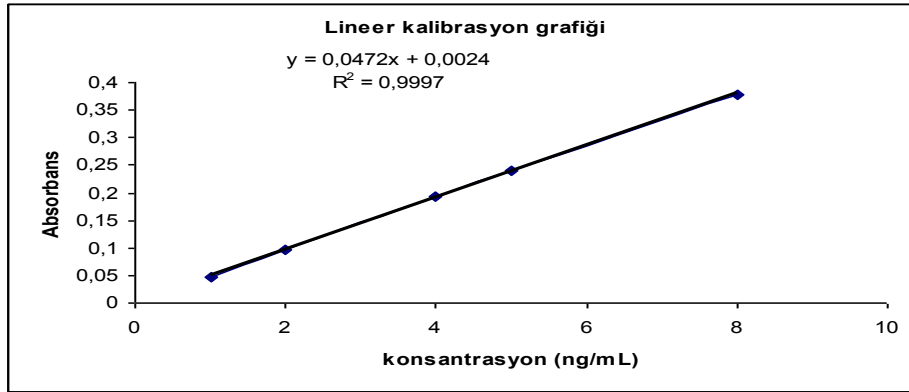
SQT-AT-FAAS metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 1-30 ng/mL Pb^{2+} çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. SQT-AT-FAAS basamağının kalibrasyon eğrisi Şekil 4.21’de verildi.



Şekil 4.21. SQT-AT-FAAS kalibrasyon eğrisi

Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, SQT nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi: 30 µL MIBK, Numune toplama süresi: 5.0 dakika, Numune Çekiş Hızı: 8.7 mL/dak, Asit konsantrasyonu: 0.7 M

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi 1-8 ng/mL arasında grafik lineerdir.



Şekil 4.22. SQT-AT-FAAS lineer kalibrasyon eğrisi

Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, SQT’nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi: 30 µL MIBK, Numune toplama süresi: 5.0 dakika, Numune Çekiş Hızı: 8.7 mL/dak, Asit konsantrasyonu: 0.7 M

SQT-AT-FAAS ile yukarıda yapılan çalışmaların kısa özeti Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. SQT-AT-FAAS şartları;

Parametreler	SQT-AT-FAAS Metodunun Şartları
Organik Çözücü	MIBK
Organik Çözücünün Hacmi	30 µL
Asetilen Akış Hızı	1.86 L/dak
Toplama Süresi	5.0 dakika
Numune Çekiş Hızı	8.7 mL/dak
Kuvars Yüksekliği	2 cm

1 ng/mL Pb²⁺ alınıp 11 kere ölçülüp gerekli hesaplamalar yapıldığında LOD 0.12 ng/mL, LOQ 0.41 ng/mL, karakteristik konsantrasyon Co 0.09 ng/mL, m_o ise 1.56 ng olarak bulundu. Değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. SQT-AT-FAAS’nin analitik performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL	0.12
Tespit Sınırı (LOQ), ng/mL	0.41
Karakteristik Konsantrasyon (Co), ng/mL	0.09
Analit kütlesi (m _o), ng	1.56

Yapılan çalışmanın doğruluğu Trace Elements in Water Standart Reference Material 1643’e (National Institute of Standart & Technology) SRM ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. SQT-AT-FAAS Metodunun Doğruluğu

Trace Elements in Water Standart Reference Material 1643’e (National Institute of Standart & Technology)	Sertifika Değeri, µg/L	Bulunan Değer, µg/L
	19.63 ± 0.21	19.49 ± 0.54

4.4. Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile yapılan çalışmalar

Bu adımda daha iyi tayin limiti elde etmek için SQT çeşitli kaplama materyalleri ile kaplanarak modifiye edildi. Geçiş metalleri içinden, en iyi kaplama materyali seçildikten sonra diğer adımlarda yapılan optimizasyon çalışmalarına başlandı.

4.4.1. Kaplama materyalinin seçimi

Kaplama materyalinin seçiminde en önemli nokta kaplama materyalinin kaynama noktasının, analizi yapılacak elementin kaynama noktasından daha yüksek olmasıdır. Kaplama materyallerinin kaynama noktaları Çizelge 4.8. da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kaplama materyallerinin kaynama noktaları (wikipedia.org)

Kaplama materyali	Kaynama Noktası (°C)
Tungsten çöz.	5657
Molibden çöz.	4639
Zirkonyum çöz.	4409
Bor çöz.	3927
Titan çöz.	3287

Kaplama materyali seçiminde 100 mg/L'lik kaplama çözeltileri SQT'nin yüzeyini kaplamak amacıyla yarım saat boyunca ortama gönderildi, sonra 8.0 ng/mL Pb²⁺ çözeltisi 5 dakika boyunca SQT yüzeyinde toplandıktan sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Çizelge 4.9'da görüldüğü üzere ideal kaplama materyali molibden olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Kaplama materyallerinin absorbans değerleri

Kaplama Materyali (100 mg/L)	Absorbans	% RSD (N=3)
Mo $\Rightarrow$	0.669	0.8
Ti	0.345	1.3
Zr	0.597	0.9
B	0.467	1.4
W	0.612	1.5

4.4.2. Kaplamalı SQT-AT-FAAS’de organik çözücünün seçimi

Organik solvent seçimini yapmak için farklı organik çözücülerin absorbans değerleri okundu. Bu okumalarda konsantrasyonu 4.0 ng/mL olan Pb^{+2} çözeltisi 5 dakika boyunca Mo kaplamalı SQT yüzeyinde toplandıktan sonra her seferinde her bir organik çözücünden 30 μ L gönderilerek gerçekleştirildi. Absorbans değerleri Çizelge 4.10’da gösterilmektedir.

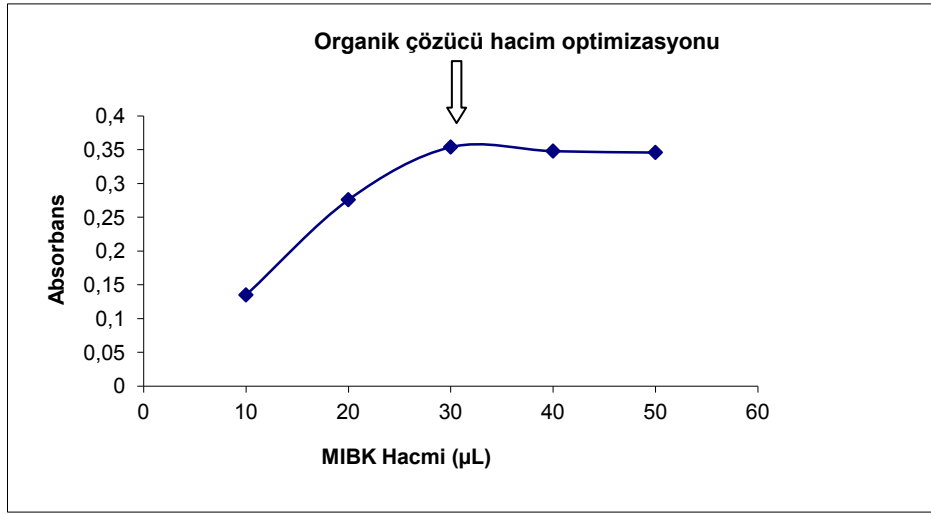
Bu adımda tekrar organik çözücü seçimi yapıldı. En ideal organik çözücü MIBK olarak bulundu.

Çizelge 4.10. Organik çözücülerin absorbands değerleri

Organik çözücü türü	Absorbans
Metil alkol	Sinyal alınamadı
Etil alkol	Sinyal alınamadı
asetonitril	0.0080
2-propan	0.0097
MIBK(metil izobütilketon) $\Rightarrow$	0.547
MEK(metil etilketon)	0.279

4.4.3. Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile organik çözücü hacminin optimizasyonu

Organik çözücünün hacminin optimizasyonu için 4 ng/mL Pb^{2+} çözeltisi 5 dakika boyunca ortama verildikten sonra 10-50 μ l MIBK ortama gönderildi ve absorbands değerleri okundu. Şekil 4.23'den de görüldüğü üzere en yüksek absorbandsı veren 30 μ l ideal hacim olarak belirlendi. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere optimum organik çözücü hacmi 30 μ L dir.

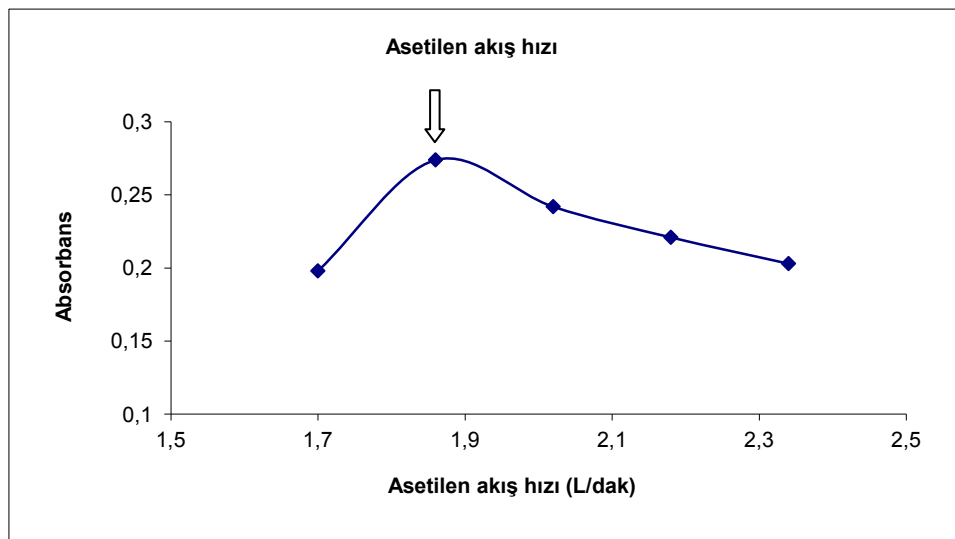


Şekil 4.23. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS’de organik çözücünün hacmi optimizasyonu

Numune: 4 ng/mL Pb^{+2} . Asetilen akış hızı: 1.86 mL/dak, Hava akış hızı: 10 L/dak, Numune toplama süresi: 5 dak, SQT nin alevden yüksekliği: 2 cm, Asit konsantrasyonu: 0.7 M

4.4.4. Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile asetilen akış hızı optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda 4.0 ng/mL’lik Pb^{2+} çözeltisi kullanıldı. Asetilen akış hızı (1.7-2.34) arasında değiştirilerek absorbans değerleri okundu. Şekil 4.24’den de görüldüğü üzere optimum asetilen akış hızı 1.86 L/dak olarak bulundu.

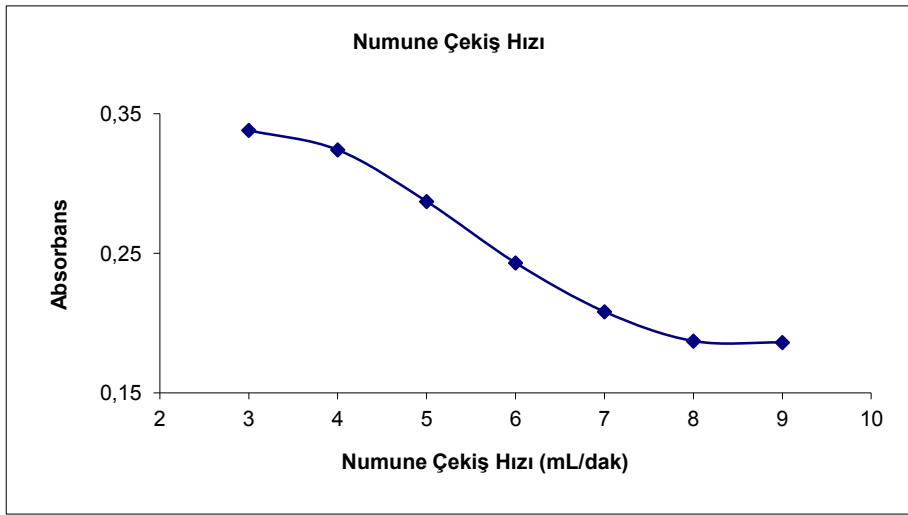


Şekil 4.24. Mo kaplamalı SQT AT-FAAS asetilen akış hızı optimizasyonu

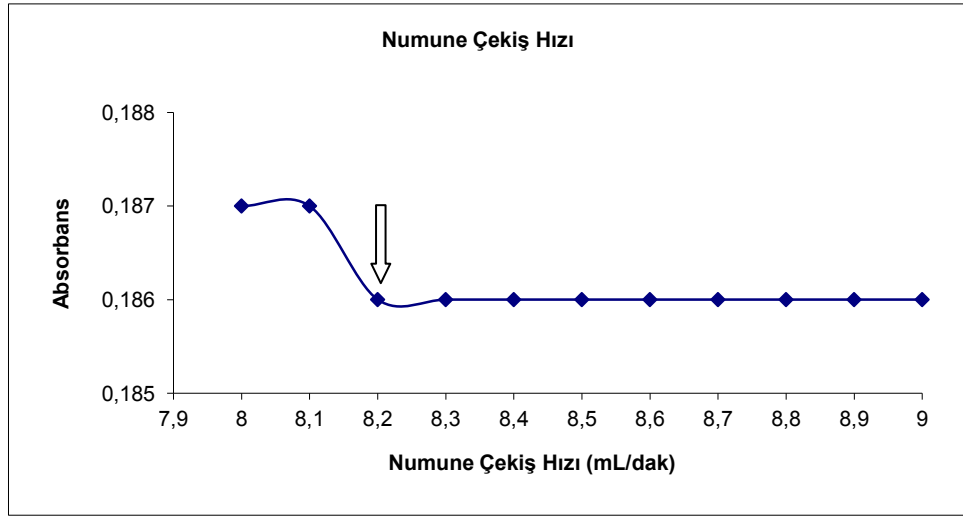
Numune: 4 ng/mL Pb²⁺ Hava akış hızı: 10 L/dak, MIBK hacmi: 30 µL, Numune toplama süresi: 5 dak, SQT nin alevden yüksekliği: 2 cm, Asit konsantrasyonu: 0.7 M

4.4.5. Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune çekiş hızı optimizasyonunda farklı zamanlarda (3-9 dakika) 4 ng/mL'lik Pb²⁺ çözeltisi molibden ile kaplamalı SQT ye gönderildikten sonra her seferinde 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbands değerleri okundu. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.25'de daha detaylı taramanın sonuçları ise Şekil 4.26'da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere 8.2 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edildi



Şekil.4.25. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS numune çekiş hızı optimizasyonu

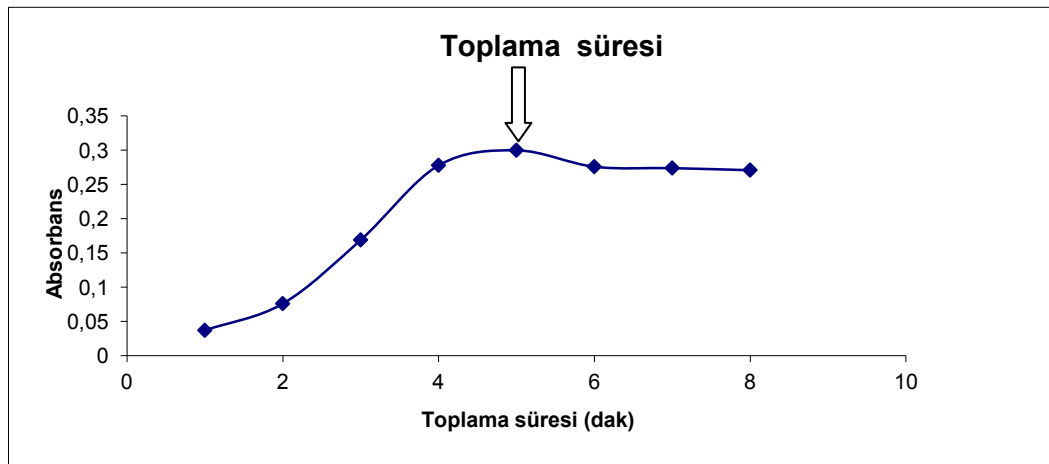


Şekil 4.26. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de numune çekiş hızı optimizasyonu

Numune: 4 ng/mL Pb²⁺. Asetilen akış hızı: 1.86 mL/dak, Hava akış hızı: 10 L/dak, MIBK hacmi: 30 µL, Numune toplama süresi: 5 dak, SQT'nin alevden yüksekliği: 2 cm Asit konsantrasyonu: 0.7 M

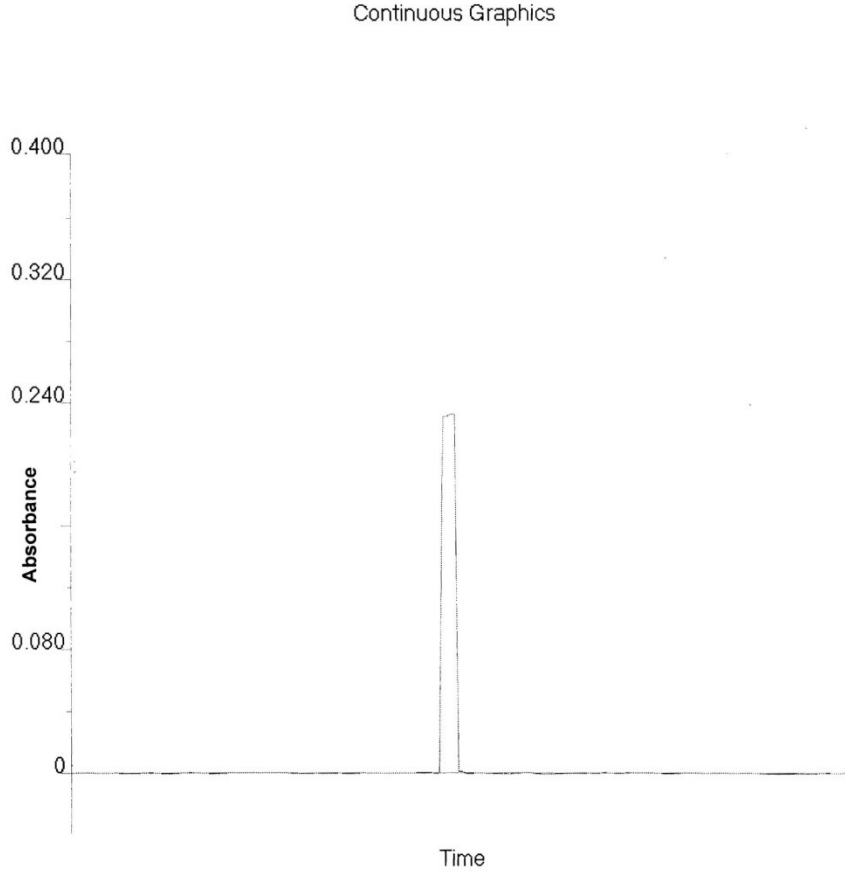
4.4.6. Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile toplama süresi optimizasyonu

Toplama süresi optimizasyonu için 4.0 ng/mL Pb²⁺ çözeltisi farklı süreler boyunca Mo kaplamalı SQT ortamına gönderildi (1-8 dak.) daha sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.27'de görüldüğü üzere optimum toplama süresi değeri 5 dak olarak tespit edildi.



Şekil 4.27. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de toplama süresi optimizasyonu

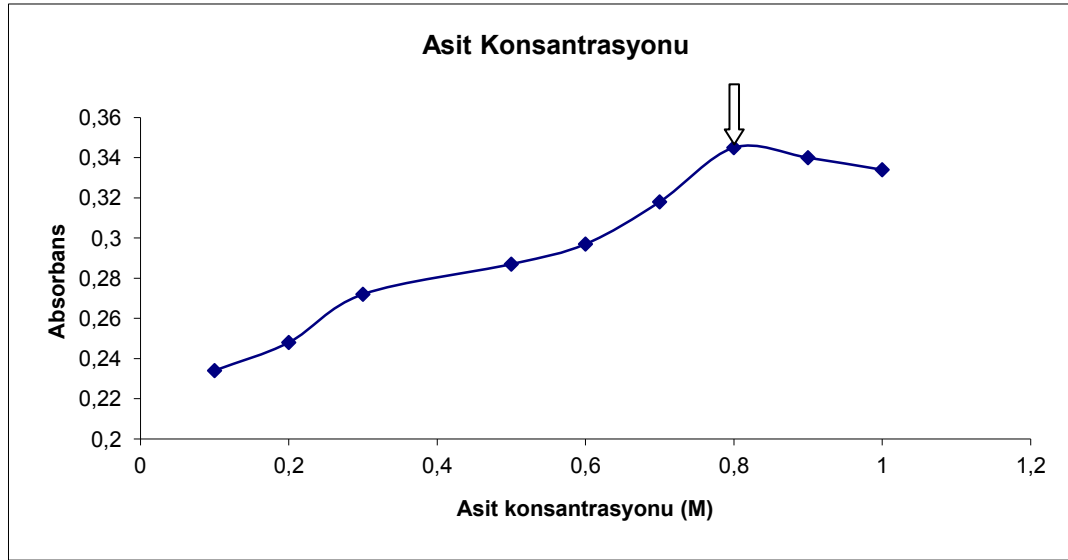
Numune: 4 ng/mL Pb^{+2} , Asetilen akış hızı: 1.86 mL/dak, Hava akış hızı: 10 L/dak, MIBK hacmi: 30 µL, Numune toplama süresi: 5 dak, SQT nin alevden yüksekliği: 2 cm Asit konsantrasyonu: 0.7 M, Numune Çekiş Hızı: 8.2 mL/dak



Şekil.4.28. Kaplı SQT-AT-FAAS de 4 ng/mL'lik Pb^{+2} çöz. sinyali

4.4.7. Kaplamalı SQT-AT-FAAS ile asit konsantrasyonu optimizasyonu

Asit konsantrasyonu optimizasyonunda farklı asit konsantrasyonları (0.1-1 M) ile hazırlanan 4.0 ng/mL'lik Pb^{2+} çözeltileri 5 dakika boyunca Mo kaplamalı SQT ortamına gönderildi, daha sonra 30 μ L MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.29'danda görüldüğü üzere optimum asit konsantrasyonu 0.8 M dır.

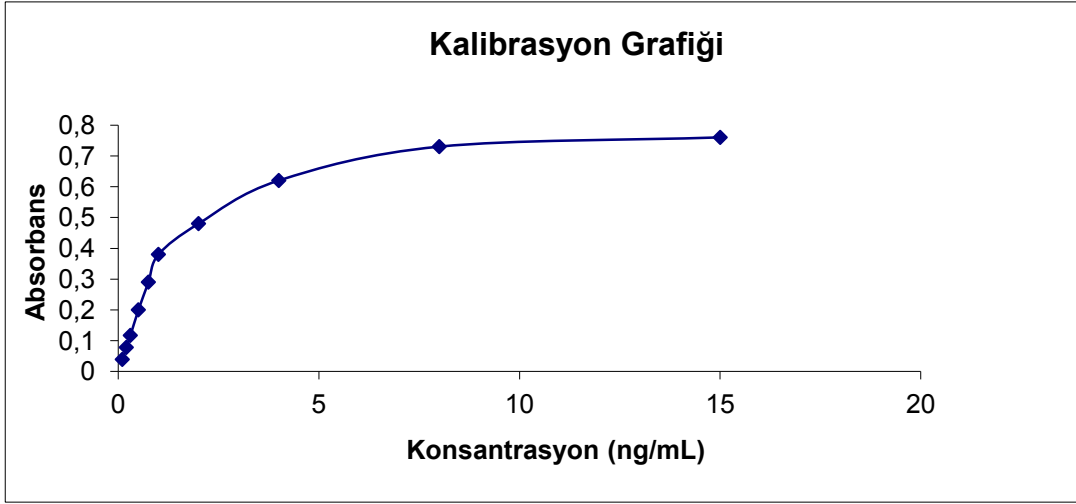


Şekil 4.29. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS de asit konsantrasyonu optimizasyonu

Numune: 4 ng/mL Pb^{+2} , Asetilen akış hızı: 1.86 mL/dak, Hava akış hızı: 10 L/dak, MIBK hacmi: 30 μ L, SQT'nin alevden yüksekliği: 2 cm Numune Çekiş Hızı: 8.2 mL/dak.

4.4.8. Kaplamalı SQT-AT-FAAS için kalibrasyon

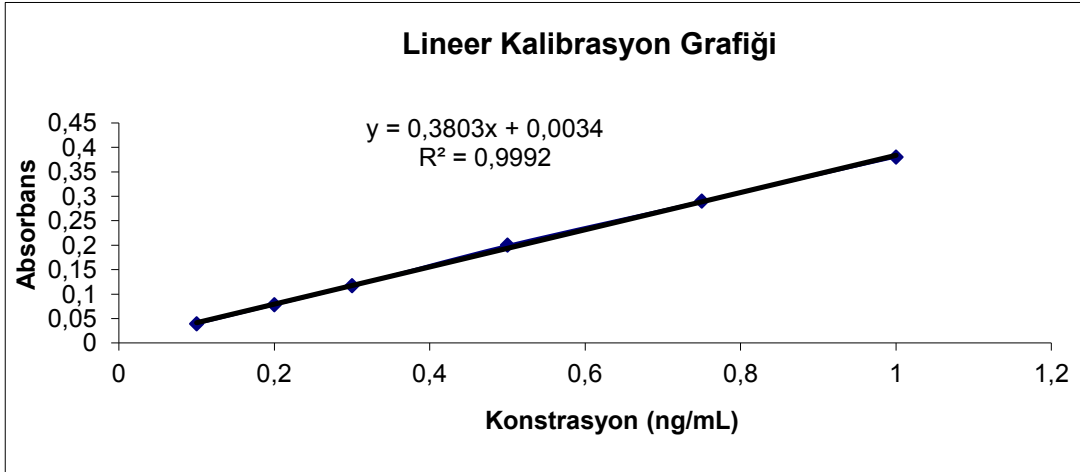
Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 0.1-15 ng/mL Pb^{2+} çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Kalibrasyon eğrisi Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Mo kaplı SQT-AT-FAAS kalibrasyon eğrisi

Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 1.86 L /dak, Asit konsantrasyonu: 0,8 M HNO₃ SQT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune çekiş hızı: 8.2 mL/dak, organik çözücü hacmi: 30 µL MIBK, Toplama süresi: 5 dak.

Şekil 4.30'da görüldüğü üzere 0.1-1 ng/mL arasında grafik lineerdir.



Şekil 4.31. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS lineer kalibrasyon grafiği

Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS ile yukarıda yapılan çalışmaların kısa özeti Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun şartları

Parametreler	SQT-AT-FAAS Metodunun Şartları
Organik Çözücü	MIBK
Organik Çözücünün Hacmi	30 µL
Asetilen Akış Hızı	1.86 L/dak
Toplama Süresi	5.0 dakika
Numune Çekiş hızı	8.2 mL/dak
Kuvars Yüksekliği	2 cm
Kaplama materyali	Molibden

0.1 ng/mL Pb²⁺ alınıp 11 kere ölçülüp gerekli hesaplamalar yapıldığında LOD 0.012 ng/mL, LOQ 0.039 ng/mL, karakteristik konsantrasyon Co 0.011 ng/mL, m₀ ise 0.18 ng olarak bulundu. Değerler Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL	0.012
Tespit Sınırı (LOQ), ng/mL	0.039
Karakteristik Konsantrasyon (Co), ng/mL	0.011
Analit kütlesi (m ₀), ng	0.18

Yapılan çalışmanın doğruluğu Trace Elements in Water Standart Reference Material 1643’e (National Institute of Standart &Technology) SRM ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun doğruluğu

Trace Elements in Water Standart Reference Material 1643e National Institute of Standart & Technology	Sertifika Değeri, µg/L	Bulunan Değer, µg/L
	19.63 ± 0.21	19.69 ± 0.07

4.5. SQT-AT-FAAS metodunun gerçek numunelere uygulanması

Türkiye’de çıkan kaynak içme suyu örneklerinden en yaygın tüketime sahip 10 farklı marka, Diyarbakır’daki yerel marketlerden satın alındı. Bu sulardaki kurşun konsantrasyonu, SQT-AT-FAAS ile analiz edildi. Her bir örnek 10 kez SQT-AT-FAAS de okundu, bulunan kurşun konsantrasyonları Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.14. SQT-AT-FAAS yöntemi ile farklı markalar ait içme sularında bulunan kurşun konsantrasyonları

İçme suyu markası	En Düşük Değer (ng/mL)	En Yüksek Değer (ng/mL)	Ortalama Değer (ng/mL)	% RSD
A marka	1.93	3.23	2.58	0.14
B marka	2.12	3.86	2.99	0.25
C marka	3.57	3.95	3.76	0.54
D marka	4.32	5.04	4.68	0.67
E marka	0.76	1.78	1.27	0.09
F marka	1.93	2.41	2.17	0.58
H marka	3.80	4.16	3.98	0.65
I marka	4.41	5.57	4.99	0.79
J marka	4.94	5.42	5.18	0.81
K marka	1.59	2.17	1.88	0.32

4.6. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS metodunun gerçek numunelere uygulanması

Yaptığımız bu çalışmada ise, kaplamalı SQT-AT-FAAS ile ticari olarak alınan içme suyu örneklerinin analizleri gerçekleştirildi. Her bir örnek için bulunan kurşun konsantrasyonları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Mo kaplamalı SQT-AT-FAAS ile farklı markalara ait içme sularında bulunan kurşun konsantrasyonları

İçme suyu markası	En Düşük Değer (ng/mL)	En Yüksek Değer (ng/mL)	Ortalama Değer (ng/mL)	% RSD
A marka	1.89	3.31	2.60	0.08
B marka	2.15	3.79	2.97	0.11
C marka	3.61	3.89	3.75	0.23
D marka	4.27	5.15	4.71	0.39
E marka	0.79	1.71	1.25	0.04
F marka	1.91	2.37	2.14	0.21
H marka	3.81	4.11	3.96	0.42
I marka	4.37	5.69	5.03	0.51
J marka	4.91	5.39	5.15	0.60
K marka	1.55	2.27	1.91	0.16

Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere hiçbir markada kurşun konsantrasyonu WHO (1999) 0.01 µg/mL ve TSE 2005/266 yönetmeliğinde belirtilen 0.05 µg/mL değerinin üstünde değildir. Ayrıca içme suyunun sağlandığı kaynağın bulunduğu bölgeye göre de kurşun konsantrasyonunda farklılıklar görüldü.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

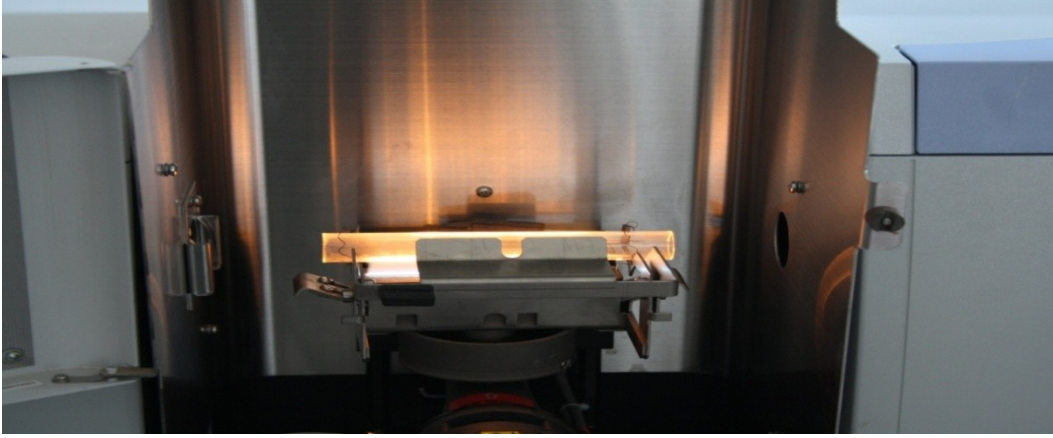
Teknoloji ve endüstriyel alandaki hızlı gelişmeler, çevre ve gıdalardaki toksik metallerin miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu da canlıların sağlığı için büyük önem taşımaktadır. Yapılan analizlerle, toksik metallerin miktarlarının kontrol edilmesi ihtiyacı, analiz metotları alanında olağanüstü hızlı gelişmelere neden olmaktadır. Günümüzde, çok az derişimlerle ve numune miktarlarının az olduğu durumlarla giderek daha fazla karşı karşıya kalınmaktadır. Artık bu durumlarda da, bu sıkıntıların giderek aşıldığı; hızlı, ardışık ve ekonomik tayinlerle sonuç alınmaktadır. Bu amaçla spektroskopik yöntemler içinde hâlihazırda en ekonomik, hızlı ve güvenilir analizlerde FAAS daha fazla tercih edilmektedir. Ancak ppm miktar analizinin çok rahat yapılabildiği FAAS'ler ile, önderiştirme metotları kullanılarak artık ultraeser miktarların (ppb) tayini de mümkün olmaktadır.

Bu çalışma alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile toksik bir metal olan kurşun tayini için duyarlı bir yöntem geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bunun için ilk olarak, analizler FAAS ile gerçekleştirilmiştir. FAAS ile yapılan çalışmalarda, Pb^{2+} analizini en iyi şekilde yapabilmek için bazı parametreler optimize edildi. Bunlar; asetilenin akış hızı, numune çekiş hızı ve asit (HNO_3) konsantrasyonudur. Bu parametrelerde en iyi adım belirlenerek, FAAS yönteminde analitiksel parametreler hesaplandı.

İkinci adımda, yarıklı kuvars tüp kullanılarak (SQT-FAAS) sistem daha duyarlı hale getirilmeye çalışıldı. Kurulan bu sistemde, asetilen akış hızı, asit konsantrasyonu ve numune çekiş hızı gibi parametreler optimize edildi. Lineer kalibrasyon eğrisi çizilerek, analitiksel parametreler belirlendi. Analit atomlarının ölçüm noktasında kalma süresini arttırmak amacıyla kullanılan yarıklı kuvars tüplerle FAAS'ye göre yaklaşık 11 kat zenginleştirme yapıldı.

Üçüncü adımda, kurulan SQT-AT-FAAS sistemi ile, duyarlılık daha fazla arttırılmaya çalışıldı. Bu adımda kurşun atomları 5 dak. boyunca SQT yüzeyi üzerinde toplandıktan sonra, ortama Çizelge 4.3'te görülen organik çözücüler püskürtülerek bunların etkileri incelendi. En yüksek absorbansı MIBK verdiği için ideal organik

çözücü olarak belirlendi. Organik çözücülerin kullanılmasıyla SQT üzerinde toplanmış olan analitin daha kolay atomlaşması sağlandı. Bunun sonucu tayin edilebilecek konsantrasyondan daha düşük konsantrasyonlar (ppb mertebesinde) tayin edilmiş oldu. Organik maddelerde yüzey gerilimi düşük olduğu için atomlaşmanın daha iyi olduğu sonucuna varıldı. Ortama MIBK püskürtüldükten sonra alev şiddetinin arttığı gözlemlendi ve buda aşağıdaki fotoğraflardan da açıkça görülmektedir.



Şekil.5.1. MIBK püskürtülmeden önceki alev



Şekil.5.2. MIBK püskürtüldükten sonraki alev

SQT-AT-FAAS yöntemi ile organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, toplama süresi ve asit konsantrasyonu parametreleri optimize edildi ve lineer kalibrasyon eğrisi çizildi. Burada FAAS'ye göre yaklaşık 2000 kat, SQT'ye göre de yaklaşık 190 kat bir zenginleştirme gerçekleştirildiği belirlendi.

Dördüncü adımda analizler, kaplamalı SQT-AT-FAAS ile gerçekleştirildi. İlk olarak SQT'nin iç yüzeyi bazı geçiş metalleri ile kaplandı. Bu metaller ve özellikleri Çizelge 4.8 de görülmektedir. Bunun için kaynama noktası, analitin kaynama noktasından çok yüksek olan metaller seçilerek, aralarında kolay iyonlaşmayan ve analiti ortama kolay bırakan metal kaplama malzemeleri tercih edildi. Tungsten, Zirkonyum, Molibden, Titan ve Bor kaplama materyalleri olarak denendi ve bu metaller arasında Mo hassaslık artışı için en ideal kaplama materyali olarak belirlendi. Üçüncü adımda yapılan optimizasyonlar bu adımda da tekrarlandı. Burada FAAS'ye göre 100 ng/mL Pb²⁺ analizi SQT-AT-FAAS sisteminde rahatlıkla okundu.

Analizlerin ve cihazın doğruluğunu belirlemek için, SQT-AT-FAAS ve kaplamalı SQT-AT-FAAS metodları ile 1643'e National Institute of Standart & Technology standart referans maddesinin analizleri gerçekleştirildi (Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.13). Sonuçlardan görüldüğü üzere, metodların doğruluğu oldukça yüksektir.

Diyarbakır ilindeki marketlerden ticari olarak satın alınan ve Türkiye'nin farklı illerindeki kaynaklardan çıkarılarak, en yaygın satışı sahip olan değişik markalara ait içme sularının analizleri, SQT-AT-FAAS ve kaplamalı SQT-AT-FAAS ile gerçekleştirildi. Bu analizlerden elde edilen değerler WHO 1999 ve TSE 2005/266 yönetmeliğine göre içme sularında izin verilen maksimum kurşun konsantrasyonları ile kıyaslandı. Analizleri yapılan içme sularının hiçbirinde kurşun izin verilen değerin üzerinde çıkmadı. Yalnız kurşun konsantrasyonunun sanayinin daha gelişmiş olduğu illerde dolumu yapılan sularda diğerlerine göre daha yüksek çıktığı belirlendi.

6. KAYNAKLAR

Altınışıık, M., 2004. Spektroskopik analiz yöntemleri, Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı Ders Notları.

Aras, N.K., Tarkan, N. 1989. Kurşundan etkilenmenin denetlenmesi Ankara milli prodüktivite merkezi yayınları, 44.

Arı, B., 2009 .Development of sensitive analytical methods for thallium determination by atomic absorption spectrometry. M.S. Department of chemistry METU, Ankara, 4

Bakırdere, S. 2003. Elazığ çevre yolu kenarındaki toprak örneklerinde kurşun tayini, Yüksek lisans tezi, Fırat üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, Elazığ.

Bal, T., 2011. Renkli şekerlemelerde eser metallerin atom tutucu yarıklı tüp atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, Yüksek lisans tezi Fırat üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü .Elazığ.

Erişim: (<http://www.bottledwater.org>) Erişim tarihi: 10.08.1999

Erişim: (<http://www.cdc.gov/niosh/nps/0326.html>) accessed in 26.07.2009

Coutate, T.P., 1992 .Food, the chemistry of its components, 2nd ed. Royal society Chemistry .

Cortes, T., 1994 .Toxic heavy metals and other trace elements in foodstuffs from 12 different countries. Page: 383-388

Dahiya, S., Karpe, R., Hegde, A.G., and Sharma, R.M., 2005. Lead ,cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India, Journal of Food Composition and Analysis, 18, 517-522.

Dean, J., 1997 .Atomic absorption and plazma spectroscopy John Wiley & Sons, England

Demirtaş, İ., 2009. Lead determination by flame atomic absorption spectrometry using a slotted quartz tube atom traps and metal coatings. M.S. Department of chemistry METU, Ankara.

Ertuş. N., 1990 . Atom trapping atomic absorption spectrometry using silica and metal tubes . Faculty of Arts and Sciences M.S. In chemistry. Ankara .Page: 20-36

Grandijan, P., 1992. Health significanse of metals –lead, Maxy Rosenau –last public health and proventive –medicine .Ed. last JM, Wollace RB. 13nd bed. Page: 389-391.

Gurbetlioğlu, P., 2010. Determination of cadium using slotted quarts tube atom trap absorption spectrometry and metal coatings . M.S. Department of chemistry METU, Ankara.

Gündüz, T., 2004. Çevre Sorunları 3. Baskı Ankara .Sayfa : 105, 106,141.

Gündüz, T., 2005 . İnrümental Analiz .9. baskı. Ankara. Sayfa :553-580

Gündüz, T., 1999. Yarı Mikro Kalitatif Analiz .7.baskı. Sayfa :28.

Erişim: www.halksağlığı.com. Erişim tarihi: 12.12.2011. Hazırlayan: İsmail Hakkı Kan., Dicle Üniversitesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı 2004.

İTO Yayın No: 56 (Eylül 1999) Türkiye’de içme suyu sektörü sorunları ve çözüm önerileri.

Karadeniz, D.,1998. Atom trapping atomic absorption spectrometry using slotted quartz tube M.S., Department of Chemistry METU, Ankara.

Kaya, G., 2007. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile bazı metallerin duyarlılığının artırılmasında STAT ın kullanılması ve biyomonitör bitkilerin belirlenmesinde uygulanması . Doktora tezi. Fırat Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü . Elazığ.

Kılıç, I., ve Köseoğlu. F., 1996 . Analitik kimya . Ankara . Sayfa :1-15

Erişim: (<http://www.kimyaevi.com>) Erişim tarihi: 11.12.2012 ve 03.01.2012

Kreipcioz .S., 2005. Safety of fresh fruits and juices available on the polis market as determined by heavy metal residues (eski 8)

Kumser, S., 1996. Atom trapping atomic absorption spectrometry using organii solvent optimization. M.S. Department of chemistry METU ,Ankara.

Erişim: <http://www.lentech.com/heavy-metals.htm>. Erişim tarihi: 11.01.2000

Mahmut, M., 1998 . Determination of Bi and Sb by atom trapping atomic absortion spectrometry using quartz slotted quartz tube. M.S. Department of chemistry METU, Ankara.

Matusiewicz, .H., 1997 . Atom trapping and situ precontration technigues for flame atomic absorption technigues for flame atomic absorption spectrometry. Spectrochim ActaB 52 . Page: 1711-1736

Mertz, A., 1987. Trace elements in human and animal nutritiza fifth Ed. Academic Press. Newyork.

Mizuike, A., 1983. Enrichment technigues for inorganic trace eement analysis .Spring-verby. Newyork.

Osmanbařođlu, M., 2011. Tellurium determination by flame atomic absorption spectrometry using a slotted quartz tube atom trap and metal coating. M.S. Department of chemistry METU, Ankara

Özmen, D., 2002. Atom tuzaklı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tekstil ürünlerinde kadmiyum, kurşun ve antimon tayini. Yüksek lisans tezi. ODTÜ, Ankara.

Özsoy, M., 2004. İki farklı balık türünde civa, kurşun, kadmiyum ve bakır kalıntılarının ICP hidrür tekniği ile saptanması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü . Ankara.

Soylak, M., 2009. Bazı eser ağır metal iyonlarının membran filtreler üzerinde zenginleştirilmesi YİBO çalıştayı TUSSİDE –Gebze.

Yaman, M., 2001. Simultaneous enrichment of Cd, Pb, Ni, Al and their determination in water by STAT-FAAS. Page: 763-772

Yaman, M., and Akdeniz. I,. 2004. Sensitivity enhancement in flame atomic absorption spectrometry for determination of copper in human thyroid tissues . Anal. Sci. 20,1363-1388.

Walsh. A,. 1955. The application of atomic absorption spectrometry to chemical analysis, spectrochim, Acta 7, page: 108-117.

World Health Organization 2000. Fifty-third report series 896. Geneva, Switzerland.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Neval TANRIVERDİ

Doğum Yeri ve Tarihi : Diyarbakır – 01/10/1983

Mesleği : Kimyager

Yabancı dili : İngilizce

Adres : Diclekent bulvarı sağlık yapı kooperatifi 251. Sok. No: 23

Telefon : 531 866 29 30

e-mail adresi : neval.tanriverdi@mynet.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lise : Fatih lisesi

Lisans : Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümü