

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YARIKLI KUVAR S TÖP VE METAL KAPLAMA KULLANILARAK ALEVİLİ
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ İLE METAL TAYİNİ

A. İNANÇ ŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

2011

Tezin Başlığı: Yarıkli Kuvars Tüp ve Metal Kaplama Kullanılarak Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Metal Tayini

Tezi Hazırlayan: A. İnanç ŞIK

Sınav Tarihi: 21/07/2011

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Serap TİTRETİR

Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN

Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yarıklı Kuvars Tüp ve Metal Kaplama Kullanılarak Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Metal Tayini” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

A. İnanç ŞİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ahmet İnanç ŞIK

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2011

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Serap TİTRETİR

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri, AAAS, ile yarıklı kuvars tüpün, YKT, kullanımı, analit atomlarının ışın yolu üzerinde kalma süresinin artmasını sağlar. Bu teknik basittir, her laboratuarda kolaylıkla uygulanabilir. Bu tez çalışması YKT yaklaşımının diğer tekniklerle birlikte selenyum ve antimonun AAAS ile tayininde uygulanmasını içermektedir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, yaygın olarak kullanılan AAS tekniğinde YKT'nin kullanıldığı ve kullanılmadığı deneyler verilmektedir. YKT-AAAS tekniği ile AAAS'ye göre Sb ve Se için sırasıyla 2.2 ve 3.65 kat duyarlık artışı sağlanmış olup, tekniğin karakteristik derişimi C_0 ; Sb için 3.9×10^2 ng/mL, Se için 2.9×10^2 ng/mL'dir. İkinci aşamada selenyum ve antimon tayini için YKT atom tuzak, AT, olarak önderiştirme amaçlı kullanılmıştır. Benzer teknik, daha önceki çalışmalarda Pb, Cd, Bi, Au ve Tl gibi bazı geçiş elementlerinde başarıyla uygulanmış, ng/mL düzeyinde gözlenebilme sınırları elde edilmiştir. Bu teknikte analit atomları birkaç dakika süre ile düşük asetilen akış hızındaki alevde YKT'nin iç yüzeyinde toplanmaktadır. Toplama aşamasından sonra alev yapısında kısa bir süre değişiklik olmasını ve analit atomlarının buharlaşmasını sağlayan 10-50 μ L hacimde, antimon için metil izobütil keton, MIBK, selenyum için ise asetonitril sisleştirme yoluyla alevde gönderilir. Bu aşamada tuzaklanan atomlar buharlaştıktan sonra hızlı bir atomlaşma

sürecine girerler. Bu atomlaşma ile birlikte tepe şeklinde bir sinyal elde edilir. Bu teknik ile selenyum tayini için duyarlıkta bir artış sağlanamamıştır. YKT-AT-AAAS ile antimon için tayin sınırı 3.85 ng/mL olarak bulunurken, AAAS tekniğine göre YKT-AT-AAAS metodu 369 kat duyarlık artışı sağlamıştır. Bu sonuç için 25 mL analit çözeltisi ve 6.25 mL/min çözelti emiş hızı kullanılmıştır. Antimon için YKT-AT-AAAS tekniği başarılı olduktan sonra, bu teknik balata örneğinde antimon tayini için uygulanmıştır. Uygulama sonucunda balata örneklerinde antimonun $\mu\text{g/g}$ düzeyinde olduğu gözlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında yeni bir metot uygulanmıştır; bu aşamada YKT'nin iç yüzeyi uçuculuğu az bir metalle kaplanmıştır. Kaplama amacıyla farklı materyaller denenmiş olup hem selenyum hem antimon için duyarlıkta bir artış sağlanamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Antimon, Selenyum, AAS, YKT-AAAS, YKT-AT-AAAS, Önderiştirme, Kaplama, Tuzak.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Ahmet İnanç ŞIK

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2011

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Serap TİTRETİR

The use of slotted quartz tube (SQT) in flame atomic absorption spectrometry (FAAS) provides increased the residence times of the analyte atoms in the light path. This technique is simple and easily applicable in any laboratory. This thesis investigates the application of SQT as well as FAAS determination of selenium and antimony. The first stages involve experiments with and without SQT in conventional flame atomic absorption spectrometry. By SQT-FAAS method, 3.65 and 2.2 times enhancement in sensitivity has been obtained with respect to conventional FAAS, and the characteristic concentration of the method was calculated as 2.9×10^2 ng/mL and 3.9×10^2 ng/mL for selenium and antimony, respectively. The second stage of investigation is about the use of SQT as an atom trap, AT, a preconcentration device for selenium and antimony determination. The similar technique has been successfully applied to some other analytes such as Pb, Tl, Cd, Bi and Au. In the present work, the analyte atoms are trapped on the inner surface of SQT in the presence of a lean air-acetylene flame for a few minutes. After this collection step, acetonitrile and methyl isobutyl ketone (MIBK) were used for determination of selenium and antimony, respectively. The organic solvent in the range of 10-60 μ L was introduced via conventional nebulization, which caused a momentary alteration in the flame composition and thus results in the release

of trapped analyte atoms from the quartz surface. This revolatilization step is followed by a rapid atomization and a transient signal was obtained. With method no sensitivity enhancement is obtained in determination of selenium. The limit of detection for antimony with SQT-AT-FAAS was 3.85 ng/mL, which was about 369 times more sensitive compared to FAAS technique. 25 mL were used with a suction rate of 6.25 mL/min. Given the succes of SQT-AT-FAAS technique for antimony determination, this technique was also utilized for determination of antimony in samples of brake. As a result of application of this technique, antimony in the samples of brake linning has been found to be at levels of $\mu\text{g/g}$.

At the final phase of the study, an novel method for coating the inner surface of SQT with metal of low volatility was applied. Various materials have been utilized for coating, but no increase in sensitivity was recorded for either selenium or antimony.

Keywords: Antimony, Selenium, AAS, SQT-FAAS, SQT-AT-FAAS, Preconcentration, Coating, Trap.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren, maddi ve manevi olarak daima yanımda olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Serap TİTRETİR'e;

Bilgi ve tecrübeleriyle bu çalışmaya destek veren başta Sayın Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN'a, Sayın Dr. Yasin ARSLAN'a ve ODTÜ Ataman Araştırma Grubu üyelerine;

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde 2009/26 No'lu proje ile tüm maddi imkanları sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine; Kimya Bölüm Başkanlığına; analitik cihazlar konusunda yardımcı olan bölümümüz öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAKAPLAN'a; bölümümüz öğrencilerinden Funda ALIŞIK'a;

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi destek veren değerli AİLEM'e, amcalarım Mustafa ŞIK ve Recep ŞIK'a; halalarım Bahriye Çelik ve Mine ÖZDEMİR'e, kuzenlerime, tez çalışmalarım boyunca benden manevi desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Ebru ALGUR'a

Teşekkür ederim.

Ahmet İnanç ŞIK

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	3
2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAAS).....	3
2.3. Selenyum.....	4
2.3.1. Selenyumun önemi.....	4
2.3.2. Selenyum tayini.....	4
2.4. Antimon	5
2.4.1. Antimonun önemi.....	5
2.4.2. Antimon tayini.....	5
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atom Tuzak Teknikleri.....	6
2.5.1. Su soğutmalı U-tüp atom tuzak.....	6
2.5.2. Yarıklı kuvars tüp atom tuzak (YKT-AT).....	8
2.5.3. Entegre atom tuzak (EAT).....	9
2.5.4. T-tüp atom tuzak.....	10
2.5.5. Multi atomlaştırıcı atom tuzak (MAAT).....	12
2.5.6. W-Sarmal atom tuzak.....	13
2.6. YKT-AT-AAAS’de Atomlaşma.....	14
2.6.1. Alev değişim tekniği.....	14
2.6.2. Organik çözgen aspirasyon tekniği	15

2.7.	YKT–AT Tekniğinin Avantajları ve Çalışma Prensipleri.....	15
2.8.	Metal Kaplamalı YKT-AT.....	16
2.9.	Atom Tuzak Teknikleri ve Bu Tekniklerle Tayini Yapılan Elementler.....	17
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1.	Aparatlar ve Materyaller.....	17
3.2.	Kimyasallar.....	17
3.3.	Analitik Cihazlar.....	19
3.4.	YKT için Kaplama Prosedürü.....	21
3.5.	Balata Örneklerinde Sb Tayini için Örnek Hazırlama Prosedürü.....	21
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	22
4.1.	Sb Tayini için Optimizasyonlar.....	22
4.1.1.	AAAS metodunun optimizasyonları.....	22
4.1.2.	YKT-AAS metodunun optimizasyonları.....	26
4.1.3.	YKT-AT-AAAS metodunun optimizasyonları.....	31
4.1.4.	YKT-AT-AAAS metodu ile balata örneklerinde Sb tayini sonuçları.....	38
4.1.5.	Kaplanmış YKT-AT-AAAS metodunun optimizasyonları.....	38
4.1.6.	İncelenen metotların değerlendirilmesi ve doğruluk test sonuçları.....	39
4.2.	Se Tayini için Optimizasyonlar.....	41
4.2.1.	AAAS metodunun optimizasyonları.....	41
4.2.2.	YKT-AAS metodunun optimizasyonları.....	44
4.2.3.	YKT-AT-AAAS metodunun optimizasyonları.....	47
4.2.4.	Se tayini için incelenen metotların değerlendirilmesi.....	52
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
6.	KAYNAKLAR.....	56
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Su soğutmalı U-tüp atom tuzak.....	7
Şekil 2.2.	Yarıklı kuvars tüp atom tuzak.....	8
Şekil 2.3.	Entegre atom tuzak.....	9
Şekil 2.4.	T-tüp atom tuzak.....	10
Şekil 2.5.	Multi atomlaştırıcı atom tuzak.....	12
Şekil 2.6.	W-sarmal atom tuzak.....	13
Şekil 4.1.	AAAS’de 0.10 M HCl ortamında 20 µg/mL Sb kullanımı ile yakıt akış hızının optimizasyonu	22
Şekil 4.2.	AAAS’de 0.10 M HCl ortamında 20 µg/mL Sb kullanımı ile bek yüksekliğinin optimizasyonu.....	23
Şekil 4.3.	AAAS’de 20 µg/mL Sb kullanımı ile asitlik optimizasyonu.....	23
Şekil 4.4.	AAAS metodu için kalibrasyon grafiği.....	24
Şekil 4.5.	AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği.....	25
Şekil 4.6.	0.1 M HCl içinde 20 µg/mL Sb çözeltisi için AAAS’nin absorbans sinyali.....	25
Şekil 4.7.	YKT-AAAS’de 0.10 M HCl içindeki 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu.....	26
Şekil 4.8.	YKT-AAAS’de 0.10 M HCl içindeki 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu.....	27
Şekil 4.9.	YKT-AAAS’de 0.10 M HCl içindeki 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu.....	28
Şekil 4.10.	YKT-AAAS’de 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak çözelti asitliğinin optimizasyonu.....	28
Şekil 4.11.	YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 4.12.	YKT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 4.13.	0.10 M HCl içinde 20 µg/mL Sb çözeltisi için YKT-AAAS’nin absorbans sinyali.....	30
Şekil 4.14.	YKT-AT-AAAS’de 0.1 M HCl’de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu.....	32

Şekil 4.15.	YKT-AT-AAAS'de 0.1 M HCl'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu.....	32
Şekil 4.16.	YKT-AT-AAAS'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu.....	33
Şekil 4.17.	YKT-AT-AAAS'de 0.10 M HCl'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak organik çözgen hacminin optimizasyonu.....	34
Şekil 4.18.	YKT-AT-AAAS'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak çözelti asitliğinin optimizasyonu.....	35
Şekil 4.19.	YKT-AT-AAAS'de 1.0 M HNO ₃ 'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak tuzaklama süresinin optimizasyonu.....	36
Şekil 4.20.	YKT-AT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği.....	37
Şekil 4.21.	YKT-AT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği.....	37
Şekil 4.22.	1.0 M HCl içinde 40 ng/mL Sb çözeltisi için YKT-AT-AAAS'nin absorbans sinyali.....	38
Şekil 4.23.	AAAS'de 0.10 M HCl ortamında 20 µg/mL Se kullanımı ile yakıt akış hızının optimizasyonu.....	41
Şekil 4.24.	AAAS'de 20 µg/mL Se kullanımı ile bek yüksekliğinin optimizasyonu.....	42
Şekil 4.25.	AAAS metodu için kalibrasyon grafiği.....	42
Şekil 4.26.	AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği.....	43
Şekil 4.27.	0.1 M HCl içinde 10 µg/mL Se çözeltisi için AAAS'nin absorbans sinyali.....	43
Şekil 4.28.	YKT-AAAS'de 5.0 µg/mL Se çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu.....	44
Şekil 4.29.	YKT-AAAS'de 5 µg/mL Se kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğinin optimizasyonu.....	45
Şekil 4.30.	YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği.....	46
Şekil 4.31.	YKT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği.....	46
Şekil 4.32.	0.1 M HCl içinde 10 µg/mL Se çözeltisi için YKT-AAAS'nin absorbans sinyali.....	47
Şekil 4.33.	YKT-AT-AAAS'de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu.....	48
Şekil 4.34.	YKT-AT-AAAS'de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak organik çözgen hacminin optimizasyonu.....	50

Şekil 4.35.	YKT-AT-AAAS’de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu.....	50
Şekil 4.36.	YKT-AT-AAAS’de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak tuzaklama süresinin optimizasyonu.....	51

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı elementler için AAS’de kullanılan tuzak teknikleri.....	17
Tablo 3.1.	SCP Science EnviroMAT Waste Water Low (EU-L-2) için sertifikalı değerler.....	19
Tablo 3.2.	Se tayini için kullanılan AAAS için çalışma şartları.....	20
Tablo 3.3.	Sb tayini için kullanılan AAAS için çalışma şartları.....	20
Tablo 3.4.	Balata örneklerinin çözünürleştirilmesi için kullanılan mikrodalga programı.....	21
Tablo 4.1.	Sb tayininde AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar.....	24
Tablo 4.2.	Sb tayini için AAAS’nin analitik değerlendirmesi.....	26
Tablo 4.3.	Sb tayininde YKT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar.....	29
Tablo 4.4.	Sb tayini için YKT-AAAS’nin analitik değerlendirmesi.....	31
Tablo 4.5.	YKT-AT-AAAS metodu için Sb sinyalleri üzerinde organik çözümlerin etkisi.....	34
Tablo 4.6.	Sb tayininde YKT-AT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar.	36
Tablo 4.7.	Sb tayini için YKT-AT-AAAS metodunun analitik değerlendirmesi	37
Tablo 4.8.	YKT-AT-AAAS metodu ile balata örneklerinde Sb tayini sonuçları	38
Tablo 4.9.	YKT-AT-AAAS metodu için 100 ng/mL Sb sinyalleri üzerinde kaplama maddesinin etkisi.....	39
Tablo 4.10.	Sb tayini için çalışılan yöntemlerin kıyaslanması.....	40
Tablo 4.11.	YKT-AT-AAAS metodu için doğruluk test sonuçları.....	40
Tablo 4.12.	Se tayininde AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar.....	42
Tablo 4.13.	Se tayininde AAAS’nin analitik değerlendirmesi.....	44
Tablo 4.14.	Se tayininde YKT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar.....	45
Tablo 4.15.	Se tayininde YKT-AAAS’nin analitik değerlendirmesi.....	47
Tablo 4.16.	YKT-AT-AAAS metodu için Se sinyalleri üzerinde organik çözümlerin etkisi.....	49
Tablo 4.17.	Se tayininde YKT-AT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar.	51
Tablo 4.18.	Se tayini için çalışılan yöntemlerin kıyaslanması.....	52
Tablo 5.1 .	Sb ve Se tayini için kullanılan metodların analitik değerlendirmesi...	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AFS	Atomik Floresans Spektrometrisi
AT	Atom Tuzak
BO-AAS	Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
EAT	Entegre Atom Tuzak
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
İNAA	Enstrümental Nötron Aktivasyon Analizi
MAAT	Multi Atomlaştırıcı Atom Tuzak
MCL	Maksimum Kontaminasyon Düzeyi
MCLG	Maksimum Kontaminasyon Hedef Düzeyi
MEK	Metil Etil Keton
MIBK	Metil İzobütil Keton
PET	Polietilen tereftalat
PTFE	Politetrafloroetilen
SB-AAS	Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
SRM	Standart Referans Materyal
USEPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü
YKT	Yarıklı Kuvars Tüp
YKT-AT	Yarıklı Kuvars Tüp Atom Tuzak

1. GİRİŞ

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri, AAAS, duyarlılığı düşük olmasına rağmen hala basit ve ekonomik olmasından dolayı metal tayininde yaygın olarak kullanılan ve de en çok bilinen bir yöntemdir. Basit alevli AAS'den yarıklı kuvars tüp atom tuzak, YKT-AT, aygıtına giden yol üzerinde, adı geçen bazı kilometre taşları vardır. *Uzun-yollu absorpsiyon tüpü* ve *Fuwa'nın tüpü* olarak adlandırılan bir aygıt bir metre kadar olabilmekteydi. Duyarlılığı geliştirmek için, alevin üst ucu tübüler bir silikaya veya ışın kaynağından geçen vikor tüpe yönlendirilmişti. İyi bilinen başka bir yaklaşım, hızlı bir atomlaşmanın olduğu yerde geçici bir sinyalin üretilerek, alev içine mekanik olarak itilen örneği içeren kaşık gibi nikel bir kap olan *Delves'in mikro örnekleme kap yaklaşımı*'dır. Alt yüzeyinde bir yarığa sahip olan kuvars bir tüp duyarlılığı geliştirmek için yerleştirilen kabın üzerinde konumlandırılmıştır. Aygıt arıtılmamış örneğin 10 µL'sinin kullanımı ile insan kanındaki kurşunun tayini için kullanılmıştır. Delves kabı, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri, ET-AAS, tekniği erişilebilir ve popüler olduktan sonra bile birkaç yıl pek çok laboratuarda kullanılmıştır. Delves kabı, AAAS'nin duyarlılığını geliştirmek için kullanılan ilk tekniklerden biridir. Ardından, *grafit fırın atomlaştırıcı*, *tantal örnekleme kayıkçıkları*, *yarıklı kuvars tüp* ve *Pt örnek atomlaştırıcıları*, AAAS'nin duyarlılığını arttırmak için uygun teknikler olarak verilmiştir [1].

AAAS'nin tayin sınırı mg/L düzeyinde iken, atom tuzaklarının kullanımı ile µg/L'ye ulaşabilmektedir. Tayin sınırını iyileştirmek için atomlaşma ortamı olarak farklı tuzaklar kullanılmıştır. Bu tuzaklardan biri de yarıklı kuvars tüp, YKT, tür. Bu tüpün iç yüzeyinde analit atomlarının önderiştirilmesi sağlanmıştır [2]. YKT İlk kez 1977'de Watling tarafından Hg, As, Se and Sb gibi elementlerin AAS ile analizinde analitik duyarlılığı artırmak amacıyla kullanılmıştır [3]. Belirtilen bu YKT tekniği hidrür oluşturma metotlarıyla birlikte de kullanılabilir. Burns vd., Cu esaslı alaşım içindeki Bi tayini için bu iki yöntemin birleşimini kullanmış ve sonuçta YKT kullanılarak yapılan tayinde kesinlik ve karakteristik konsantrasyonun, YKT kullanılmaksızın yapılarına göre, iki kat daha iyi olduğunu gözlemiştir [4]. Kumser'in yüksek lisans tez çalışmasında, kaplanmamış YKT-AAAS kullanarak Bi, Au ve Mn tayini gerçekleştirilmiş, AAAS ile karşılaştırıldığında, duyarlılıkta Bi, Au ve Mn için sırasıyla 94, 180 ve 6.6 kat iyileşme elde edilmiştir [5]. YKT'nin iç yüzeyinden farklı bir yüzey elde etmek için farklı kaplama materyalleri kullanılarak Tl [6] ve Pb [7] elementleri için tayin yöntemleri de

geliştirilmiştir. Bu tuzakların modifiye edilmesiyle yapılan çalışmalara literatürde oldukça yaygın olarak yer verilmekte ve genellikle tuzak olarak kuvars materyallerden yararlanılmaktadır. Kuvarsın yüksek sıcaklıklara göstermiş olduğu direnç ve de inert oluşu kullanılmasında oldukça büyük avantajlar sağlamaktadır. Tek dezavantajı çok sert ve kırılğan olmasından dolayı işlenme güçlüğüdür. Buna rağmen kuvarsın gözenekli yapısı atomların ön zenginleştirilmesi için uygun bir ortam sağlamaktadır. Düşük asetilen akış hızındaki aleve gönderilen analit, atomlaştırıcı tuzak olarak kullanılan YKT içinden geçerken tutuklanarak bir ön zenginleştirmeye uğramaktadır. YKT'nin bu özelliğinden dolayı düşük derişimli ortamlardaki metal tayinleri mümkün olabilmektedir.

Eser düzeydeki elementlerin tayini analitik kimyanın en önemli konularından biri olmaya devam etmektedir. Sağlık, teknoloji ve çevre alanlarındaki pek çok tartışmalı konularla alakalı eser elementlerin düşük derişimleriyle ilişkili problemleri çözmek için doğru ve duyarlı tekniklere ihtiyaç duyulur. Bu alanda en sık kullanılan aletler AAS, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi, ICP-OES, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi, ICP-MS, ve diğerlerinden daha az sıklıkta kullanılan atomik floresans spektrometresi, AFS'dir. ICP-OES ve ICP-MS gibi duyarlı plazma teknikleri batıdaki çoğu laboratuarda baskın olmasına rağmen, AAS geliştirmekte olan ülkelerde hala önemini korumaktadır [2]. Bezerra vd. bu metodun düşük kurulum ve kullanım maliyetine sahip olmasının yanı sıra memnuniyet verici özelliklerinden bazılarının; laboratuvarların çoğu için kolay bulunabilen, güvenilir, element-seçici bir metot olması, iyi bilinen spektral girişim etkileri, basitliği ve kararlılığı olduğunu bildirmişlerdir [8].

Bu tezin amacı, yukarıda bazı özellikleri belirtilen, klasik AAAS yöntemi kullanılarak kaplanmamış ve uygun kaplama materyalleri ile kaplanmış YKT ile eser elementler için kesinlik ve duyarlılığı daha yüksek, kolay uygulanabilen ve düşük maliyetli yeni tayin yöntemleri geliştirmektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

AAS, bir atomlaştırıcı ile oluşturulan temel düzeydeki nötral atomlar tarafından elektromanyetik ışının absorplanması temeline dayanır [9]. Atomik absorpsiyon atomik emisyonla birlikte ilk olarak 1859 ve 1860'da Robert Bunsen ve Gustav Kirchhoff tarafından atomların nitel tayini için kullanılmıştır. Atomik emisyon analitik bir teknik olarak gelişmeye devam etmesine rağmen, atomik absorpsiyon neredeyse bir yüzyıl boyunca ilerleme kaydetmemiştir. Modern atomik absorpsiyon spektroskopisi A. Walsh ve C. T. J. Alkemade'nin bağımsız çalışmalarının sonucu olarak 1955'de başlamıştır. Ticari cihazlar 1960'lı yılların başlarında üretilmeye başlamış ve analitik bir teknik olarak atomik absorpsiyonun önemi yakın zamanlarda kanıtlanmıştır [9].

AAS teknikleri, örnek giriş yöntemleri ve/veya atomlaşma üzerine bağlı olarak pek çok kategoriye ayrılarak sınıflandırılabilir. Bunlar; alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, AAAS, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ET-AAS, buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi, BO-AAS ve bu tekniklerin bir veya daha fazlası ile kombine olan teknikler olarak sınıflandırılabilir [6].

2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

AAAS, biyolojik, çevresel, jeolojik ve diğer matrikslerin yanı sıra gıdalardaki metaller ve yarı metallerin tayininde kullanılır. Laboratuvarların çoğunluğunda ulaşılabilen, güvenilir element-seçici bir metot olması, iyi bilinen spektral girişim etkileri, çalışma maliyetinin azlığı ve kolay kuruluma sahip olmasının yanı sıra bu metodun basitliği ve kararlılığı metodun karakteristik özelliklerinden bazılarıdır. Alevde atomlaşmada örnek ilk olarak, çözeltinin küçük damlacıklarından oluşan sise dönüştürülür. Sisleştirici yardımıyla örnek, bir veya daha fazla yanma gazından oluşan yüksek basınçlı bir akışın yardımıyla örneğe daldırılmış kapiler tüpün sonundan geçerek püskürtme odacığına aspire edilir. Yanma gazlarıyla oluşan örnek püskürtme odacığında karışır ve ardından alevin termal enerjisi sıvıyı buharlaştırarak iyonik, moleküler ve serbest atom buharlarının bek çıkışına ulaşmasını sağlar [9].

AAAS yaygın bir teknik olmasına rağmen, nebülizasyon etkinliğindeki bazı dezavantajlardan dolayı duyarlılığı geliştirilmek istenmektedir, çünkü karışımın sadece % 1-10'u alev ortamına ulaşmaktadır. AAAS'nin analitik duyarlılığı, aerosol oluşum verimi

ve onun aleve taşınma etkinliği ve atomlaşma etkinliğinin arttırılmasıyla büyük oranda iyileştirilebilir [8].

2.3. Selenyum

2.3.1. Selenyumun önemi

İzgi vd.'ne göre son yıllarda, eser düzeyde selenyum (Se) tayini, kanseri önlemesinin yanında yüksek derişimlerde toksik etkiye sahip olması ve düşük derişimlerde temel bir element olarak ikili bir rol oynamasından dolayı bilimde artan bir öneme sahip olmaktadır [10]. Selenyum vücut için antioksidan maddelerden biri olup, kurşun, cıva gibi bazı metallerin toksikliğini elimine eder ve ayrıca bazı reaksiyonları katalizleyen glutatyon peroksidaz enziminin bir bileşenidir. Selenyumun biyolojik etkileri, inorganik ve organik bileşiklerde farklı toksik etki gösteren kimyasal yapısıyla açıklanabilir. Günlük selenyum alımı, topraktaki toplam selenyum içeriği coğrafik bölgeye bağlı olan gıdalarda kontrol edilmelidir. Özellikle soğan ve sarımsak gibi bazı bitkiler yüksek miktarda selenyum depolamaktadırlar, bu bitkiler büyük oranda kükürt fraksiyonu ve türevlerini içerirler. Günlük selenyum alımı 50-200 µg/gün olmalıdır. Selenyumun günlük alımının daha az olduğu durumda Keşan hastalığının ortaya çıktığı iyi bilinir. Dolayısıyla selenyumun doğru tayini gıda maddelerinde büyük öneme sahiptir [10].

2.3.2. Selenyum tayini

Selenyumun tayini için son yıllarda birkaç metot geliştirilmiştir. Bunlar spektrofotometri, spektroflorimetri, nötron aktivasyon analizi, elektrokimyasal teknikler ve atomik absorpsiyon spektrometrisidir. Selenyumun tayini için pek çok spektrofotometrik yöntem vardır. Bu teknikler sınırlı duyarlığa ve yüksek tayin sınırına sahiptir ancak çoğunlukla µg/L düzeyinde veya daha düşük selenyum derişimi tayinine ihtiyaç duyulur. Düşük tayin sınırı, duyarlık, seçicilik ve minimum örnek miktarından dolayı ET-AAS farklı matrikslerde selenyumun tayini için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [10]. Ayrıca Kula vd. ET-AAS'ye ek olarak ICP-MS ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri gibi güçlü ve yaygın olarak kullanılan tekniklerin, çevre ve biyolojik sistemlerdeki oldukça düşük derişimlerdeki Se tayini ile ilgili yeterli duyarlığı sağlamak için kullanılabileceğinin mümkün olduğunu bildirmişlerdir [11].

2.4. Antimon

2.4.1. Antimonun önemi

Titretir vd.'ye göre yüksek toksikliğe sahip olmasından dolayı antimon ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [12]. Yer kabuğundaki Sb derişimi 0.2 – 0.5 µg/g aralığında değişmektedir. Bu elementin farklı kimyasal formları gümüş, kurşun ve bakır gibi bazı ağır metaller ve kükürt ile birleşerek kalkopil gibi yapılar oluşturmaktadır. Sb'un yükseltgenme basamağı –III, 0, III ve V olmasına rağmen, çevre örneklerinde çoğunlukla III ve V yükseltgenme basamağında bulunur. Antimon belirtilen yükseltgenme basamaklarında toksiklik ve taşınabilirlik bakımından farklı analitik davranış gösterir. İnorganik Sb bileşikleri, organik Sb bileşiklerinden daha toksiktir. Sb (III)'ün toksikliğinin Sb (V)'inkinden 10 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

Kirlenmemiş sularda toplam çözünmüş Sb derişimi ng/L ve µg/L arasında değişir. Sb ve bileşikleri Birleşik Devletler Çevre Koruma Örgütü (USEPA) ve Avrupa Birliği tarafından öncelikli kirletici olarak düşünölmektedir. Maksimum kirlilik hedef düzeyi (MCLG) ve maksimum kirlilik düzeyi (MCL) için USEPA içme suyu standartları 6 µg/L'dir [12].

Ortam havasından solunan günlük Sb alımı, günlük ortalama 20 m³ hava solunduğu düşünölerek yaklaşık olarak 0.6 µg'dır. Akciğerlerden emilim, özel antimon bileşiklerinin partiköl boyutu ve çözünürlüğüne bağlı olarak yaklaşık %15'dir.

Antimon endüstride, silgilerin sertleştirilmesinde (antimon pentasülfid), giysi ve kağıtların renklendirilmesinde, kiremit ve çömlleklerin sırlanmasında, diş minelerinin beyazlatılmasında (antimon oksit ve sodyum antimonit), ilaçlar, boyalar ve pigmentlerin yapımı gibi pek çok kullanım alanına sahiptir. Ayrıca fren balatalarında (Sb₂S₃), polietilen tereftalat, PET, üretiminde katalizör olarak, kablo kaplamalarında, cephan yapımında, yapışkan maddelerde, tekstil ürünlerinde de kullanılmaktadır [13].

2.4.2. Antimon tayini

Sb tayininin yapılabildiğı teknikler arasında, başta AAAS olmak üzere BO-AAS gibi teknikler de vardır. BO-AAS kimyasal analizler için güçlü ve en popüler teknikler arasındadır. Bilinen AAAS'ye bazı eklentiler yapılarak da çalışılabilmektedir. Uexköll vd. fren balatalarında Sb tayini için X ışınları difraktometresi kullanmışlardır [14]. Antimon tayini için en son teknikler; atomik floresans spektroskopisi, AFS, ET-AAS, ICP-MS, instrümantal nötron aktivasyon analizi, İNAA, ve sıyırma voltametrisidir [12].

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kullanılan Atom Tuzak Teknikleri

AAS'nin ilk günlerinden bu yana, iki önemli negatif etki araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Birincisi örnek giriş veriminin nispeten düşük olmasıdır; nebülizasyon etkinliğinin sadece % 1–10 aralığında olmasından dolayı örneğin büyük bir kısmı alev gazlarıyla seyrelmekte ve atomlaştırıcıya taşınamamaktadır. Ölçüm bölgesindeki analit derişimi ışın yolu üzerinde düşüktür. İkincisi, ölçüm bölgesinde analit atomlarının kalma süresinin kısa olmasıdır. Bu eksikliklerin her ikisi de alevli AAS tekniğinin duyarlılığını sınırlar.

Analitik problemlerin baskınlığı gıda, sağlık ve çevre ile ilgili konulara bağılı olarak değıştığından dolayı, daha yüksek duyarlılığın önemi artmaktadır. Grafit fırın veya elektrotermal atomlaşma, soğuk buhar ve hidrür oluşturma gibi buhar oluşum teknikleri alevli AAS üzerinde 100-1000 kat duyarlık iyileştirmesi sağlamıştır.

Duyarlık problemi yukarıda sözü geçen pek çok teknik kullanılarak çözülmesine rağmen, AAAS, araştırmacıların alevli atomlaşma ile yeni duyarlı sistemler üzerinde çalışmayı denediğı diğer atomlaşma teknikleri ile kıyaslandığında oldukça basit ve kolay bir tekniktir. Bu sistemlerin çoğı analit atomlarının ışın yolunda daha uzun kalmasını sağlamak için tasarlanmıştır; böylece bazı durumlarda “tuzak” terimi ölçüm bölgesindeki atomik türler için çoğunlukla gecikme anlamına gelmesinden dolayı kullanılmıştır. Atom tuzakların daha sonraki versiyonlarında analit türleri uygun bir materyal üzerinde tutulmuş ve bunun sonucunda artmış bir sinyal elde etmek için “yeniden buharlaşma” ve “yeniden atomlaşma” süreçlerinden önce bir biriktirme periyodunda önderiştirme meydana gelmiştir [1].

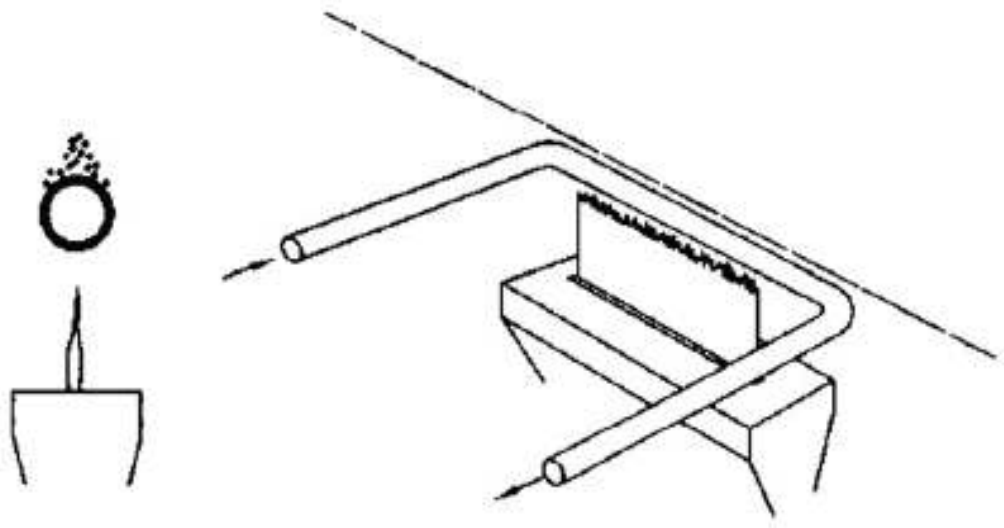
2.5.1. Su soğutmalı U-tüp atom tuzak

Su soğutmalı U-tüp atom tuzak ilk olarak Kanadalı araştırmacılar tarafından önerilmiştir [15]. Bu teknik atom tuzaklama ve önderiştirme adımlarını içerir. Bu teknikte kuvars U-tüp alt kısmı alev ile temas edecek şekilde bek başlığının üzerine belirli bir mesafede yerleştirilmiş, ışık kaynağı bu tüpe paralel ve tüpün üst kısmından geçecek şekilde ayarlanmıştır. Tuzaklayıcı tüp optik eksene paralel ve uç kısımları su veya hava giriş-çıkışına izin vermek için U şeklinde yapılmıştır.

Teknik aşağıdaki adımlar üzerine oturtulmuştur;

- I. Kuvars U-tüpün bir ucundan diğer ucuna su geçişi sağlanmış, böylece U-tüpün yüzeyi alev sıcaklığından daha düşük olmuştur.
- II. Soğutma suyu U-tüp'ten geçerken geleneksel nebulizör yoluyla örneğin püskürtülmesi sağlanmıştır, bu aşamaya “*birikme aşaması*” denir. Analit türleri kuvars tüpün nispeten soğuk yüzeyinde toplanmıştır.
- III. Birikme aşamasının sonunda, soğutma suyu manüel bir destekle sürekli olarak basınçlı hava ile yer değiştirmiş bu da hızlı ısınmaya ve analit türlerinin ölçüm bölgesine salınmasına neden olmuştur. Bu aşamaya “*yeniden buharlaşma*” aşaması denilmiştir.

Su soğutmalı U-tüp atom tuzak Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



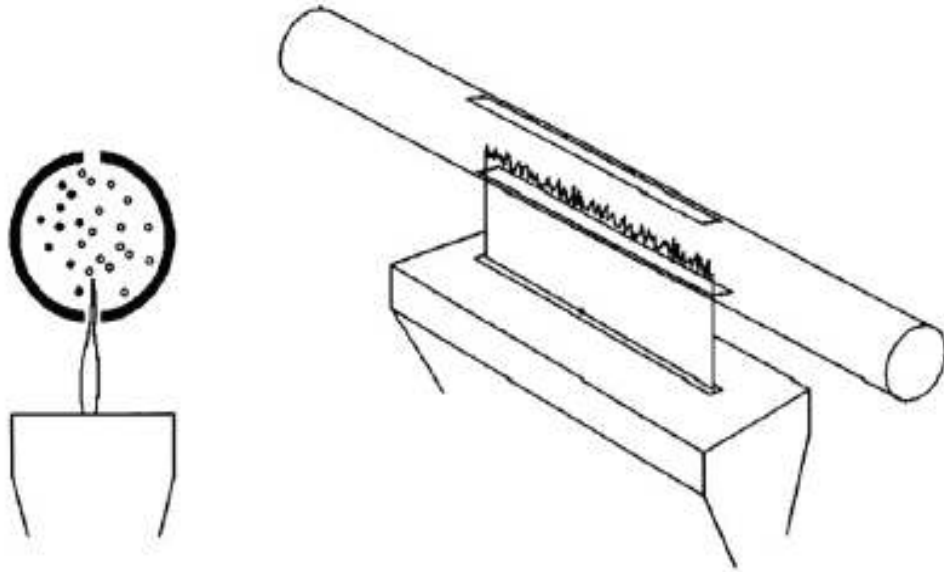
Şekil 2.1 Su soğutmalı U-tüp atom tuzak [1]

Bu tuzak element ve biriktirme süresine bağlı olarak duyarlılıkta 1-2 katlık bir artış sağlamıştır. U-tüp atom tuzak muhtemelen kuvars yüzeyi üzerinde atom tuzaklamanın ilk örneğidir [1]. Turner vd. en iyi şartları elde edebilmek için bek üzerinde silika tüpün yüksekliği, silika tüp ile ışın yolunun kapanma yüzdesi, yakıt akış hızı ve silika tüpten geçen soğutma suyunun basıncı gibi bazı parametreleri optimize etmişler. Bu çalışmalarının sonucu olarak karakteristik konsantrasyon değerlerini Pb için 2.994 ng/mL, Cd için 0.3579 ng/mL olarak bulmuşlardır [16]. Öte yandan teknik çeşitli

örneklerde As, Sb, Cu, Mn [17], idrarda Pb, Cd [18], sularda Ag [19] tayininde yeniden buharlaşmaya tuzak yüzeyinin etkisini araştırmak için kullanılmıştır.

2.5.2. Yarıklı kuvars tüp atom tuzak

YKT tekniği tatlı sularda eser elementlerin tayini için 1977 yılında Watling tarafından onun önderliğindeki bir makale ile başlamış [20], ardından iki çalışmasıyla As, Sb, Se, Hg [3] ve Pb, Zn, Cd, Bi, Co, Mn ve Ag [21] elementlerine YKT'nin uygulamaları devam etmiştir. Tuzak, alev üzerine uygun şekilde yerleştirilmiş alev alt yarıktan girsın diye oyuk kuvars bir tüptür; tüpün diğer yarığı alt yarığa göre farklı açılarda olabilmektedir. YKT ile elemente bağlı olarak duyarlıkta 2-5 kat arası bir artış sağlanmıştır. YKT temsili olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



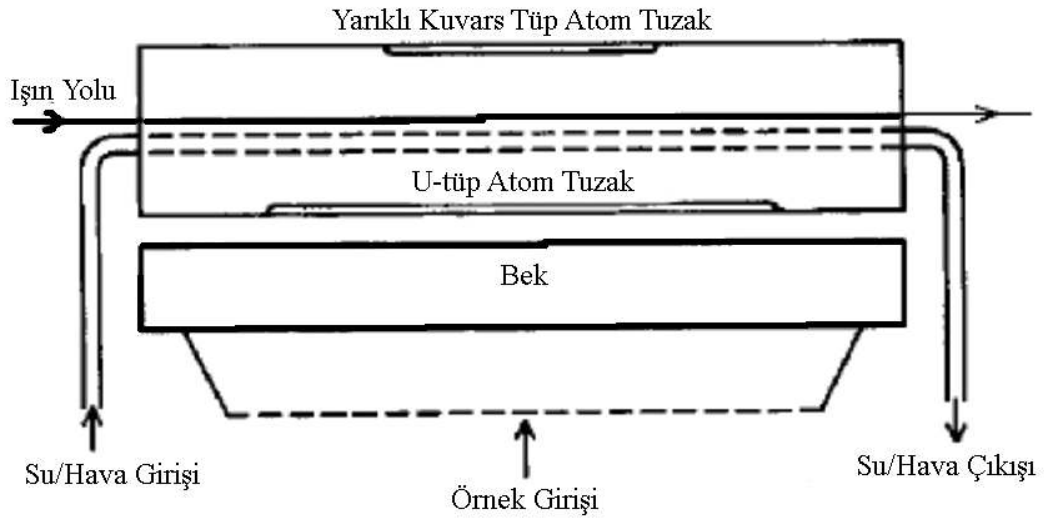
Şekil 2.2 Yarıklı kuvars tüp atom tuzak [1]

Pek çok uygulamada, analit hidrürleri YKT'yi içine alan alev sistemine dahil edilmiştir. Sn [22] ve Bi [23] tayini için bakır esaslı alaşımlar, bu yaklaşım kullanılarak analizlenmiştir. YKT için tayin sınırları sadece alev ile elde edilenden daha iyi olmasına rağmen, dıştan ısıtılmalı kuvars tüp atomlaştırıcı, kullanılan BO-AAS'den daha iyi değildir. Alevli atomlaştırıcı ile YKT'nin kullanımı son yıllardaki bilimsel çalışmalarda bile bulunmaktadır [24]. Pek çok atomik absorpsiyon spektrometre üreticisi çeşitli ticari isimler altında aksesuar listelerinde bu tuzağı bulundurmaktadır [1]. AAAS'de atom tuzaklamanın kullanımı ile online bir duyarlık artışı, ışın yolundaki analit atomlarının oyalanma süresini artırmak için araştırılmış, bu amaçla YKT üzerinde çeşitli

değişiklikler yapılarak parametreler test edilmiştir. Bu parametreler tüpün iç çapı, üst yarığın uzunluğu, kuvars tüpün et kalınlığıdır. Optimize edilmiş şartlar altında Pb, Cd, Cu elementleri için sırasıyla 7 kat, 13 kat ve 3 kat duyarlık artışı sağlanmıştır. Teknik, tekstil endüstrisi ve çimento fabrikası etrafından alınan farklı bitki örneklerinde Pb, Cd, Cu'nun derişimlerinin tayinine de uygulanmıştır [25].

2.5.3. Entegre atom tuzak

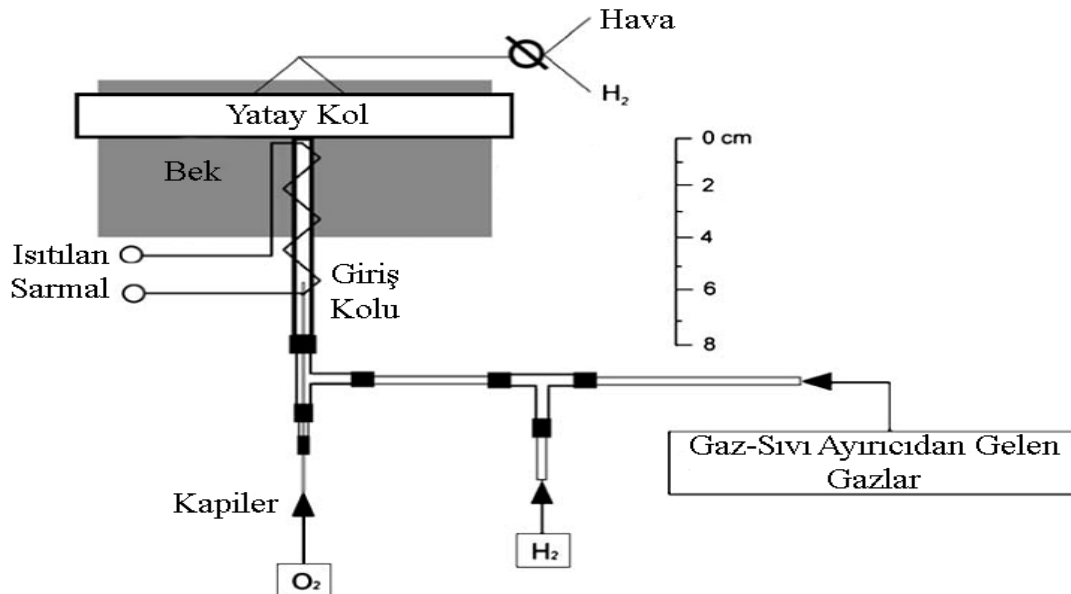
Sözü geçen YKT ve su soğutmalı U-tüp atom tuzağın avantajlarını birleştirmek için Roberts ve Turner YKT ile U-tüpü birleştirerek bu kombine sistem ile diğer iki tuzak tekniğinden daha yüksek duyarlık elde etmelerine rağmen, aşırı miktarda oluşan su buharının soğuk silika yüzeyinde yoğunlaşması yüzünden sinyalde aşırı gürültüye neden olmuştur [26]. Daha ileri iyileştirmeler ve incelemeler, YKT ile U-tüpün birleşimi Matusiewicz tarafından entegre atom tuzak, EAT, olarak adlandırılmış ve birada Ag, Cd, Fe, In, Mn, Pb, Zn ve Tl'un tayini için kullanılmıştır [27]. Bazı araştırmacılar silika yüzeyinden farklı yüzeyler ile çalışmıştır; bunlara paslanmaz çelik yüzeyinin kullanılması bir örnek olarak verilebilir [28]. Entegre atom tuzak Şekil 2.3'de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Entegre atom tuzak ([6].'dan değiştirilerek alınmıştır)

2.5.4. T-tüp atom tuzak

Analit atomlarının YKT'ün iç yüzeyinde başarılı bir şekilde tuzaklanabildiğinin gözlenmesinin akabinde, buhar oluşturma metotları kullanarak ya kuvars ya da metal atom tuzaklar ile benzer bir tuzaklamanın gerçekleştirilebileceği önerilmiştir. T tüp atom tuzak, Korkmaz vd. tarafından ilk kez ng/L düzeyinde derişimlerde kurşun tayini için BO-AAS kullanarak geliştirilmiştir [29]. Bu amaçla T şeklinde hem tuzak hem de atomlaştırıcı olarak kullanılan kuvars bir tüp tasarlanmıştır. Yani bu tüp hem analit hidrürlerinin tuzaklanması için hem de analit türlerinin atomlaşması için kullanılabilir. Şekil 2.4'de gösterilen T şeklindeki aygıt, giriş ve alev başlığı üzerindeki kısım olmak üzere iki kısımdan oluşur. Giriş kısmı dıştan bir ısıtma ile analit türlerini tuzaklanmasına olanak sağlar [30]. Bazı ön deneylerde, BO-AAS'de yaygın olarak kullanılan T-tüp üzerinde yarıklar açılmış, hidrürü oluşturulan analit sistemin giriş koluna gönderilerek belirli bir süre tuzaklama ve ardından yeniden buharlaşma basamakları antimon için uygulanmıştır. İleri bir tasarım bilinen BO-AAS kurulumundan oluşmuş; kırılarak elde edilen birkaç kuvars parçası T-tüpün giriş koluna, yatay kola yakın kısma yerleştirilmiş kuvars parçaları bu kısımda tuzak olarak rol oynamıştır. T-tüpün giriş kolunun dıştan bir telin elektriksel olarak ısıtılması ile farklı bir tasarım gerçekleştirilmiş, analit atomlarının bu kısımda önderiştirilmesi yapılmıştır.



Şekil 2.4 T-tüp atom tuzak ([30]'den değiştirilerek alınmıştır)

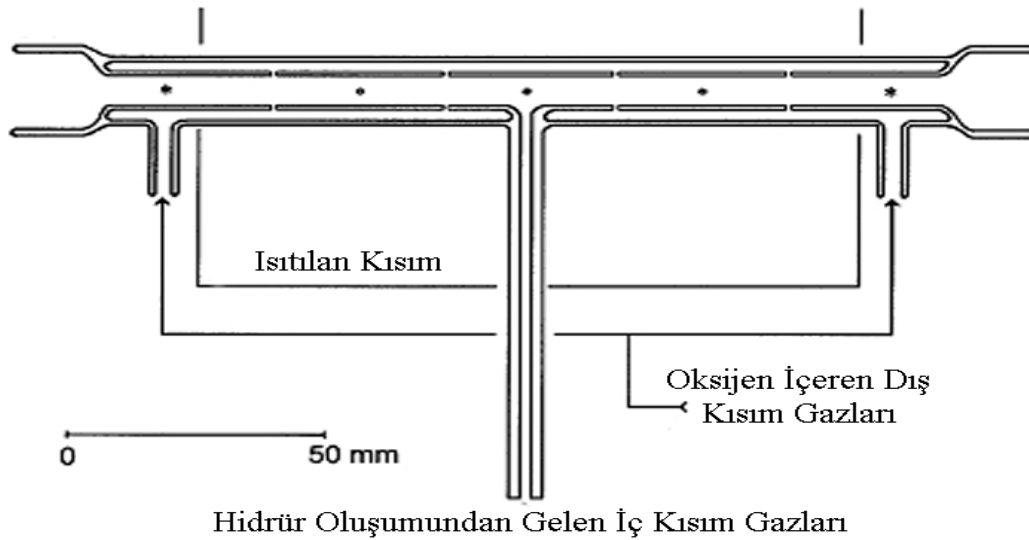
Elektrikle ısıtılan T-tüp kullanılarak Pb elementi için tuzaklama ve sinyal oluşumu aşağıdaki adımlardan oluşmuştur;

- i. Kurşun hidrür, PbH_4 , sürekli bir akış sistemindeki sodyum tetrahidroborat (III) ve analit reaksiyonu ile oluşturulur.
- ii. Sıvı akışından ayrılan analit buharı kuvars T-tüpe gider ve optimize edilmiş *biriktirme sıcaklığında* tutulan tuzaktan geçer; analitin hidrür moleküllerinin bir kısmı burada tuzaklanır.
- iii. Birikme aşamasının sonunda analit akışı durdurulur; taşıyıcı gaz akışı, en iyi yeniden buharlaşmayı sağlamak için optimize edildiği düşünülen bileşime değiştirilir.
- iv. Tuzak hızlı bir şekilde *yeniden buharlaşma sıcaklığına* ısıtılır, analit türlerinin ayrılması sağlanır ve bu uçucu türler kuvars T-tüpe taşınır.
- v. Sinyal oluşur ve ölçüm bölgesinde analit atomlaşmasının sonucu olarak kaydedilir.

Bu kısımda en kritik analitik parametreler; biriktirme ve yeniden buharlaştırma için tuzak sıcaklığı, tuzağın pozisyonu ve hem biriktirme hem de yeniden buharlaşma aşamalarında taşıyıcı gazın bileşimi olarak bulunmuştur. Asitlik, indirgen derişimi, örnek ve gaz akış hızları, reaksiyon ve sıyırma sarmallarının uzunluğu ve gaz-sıvı ayırıcının tasarımı diğer önemli parametrelerdir. Kuvars T-tüp atomlaştırıcı hem bilinen HO-AAS'de hem de tuzaklı HO-AAS'de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kurşunun tayininden sonra, kuvars yüzey üzerinde online tuzaklama hem kimyasal hem de elektrokimyasal hidrür oluşumu ile Sb elementinin tayini için kullanılmıştır. Teknik, Se, As ve Bi tayinine de uygulanmıştır. Kuvars tuzak ile SB-AAS kuvars hücre ısıtılmadan Cd elementinin tayini için kullanılmıştır [31]. Bu atom tuzak tekniği kullanılarak, Hg ve Se elementlerinin on-line buhar oluşturmali AAS'deki duyarlılığı artırılmıştır. Kuvars T-tüpün iç duvarı ışın yolundaki analit atomlarının oyalanma süresini arttırmak için nano parçacık halinde SiO_2 ile kaplanmış, böylece kalibrasyon grafiklerinin lineer aralığı Hg için 5.0 ng/mL'den 150 ng/mL'ye, Se için ise 4.5 ng/mL'den 100 ng/mL'ye artırılmıştır. Her ikisi için de tayin sınırı 2 kat iyileştirilmiştir. Teknik saç ve böcek ilacı örneklerinde Hg ve Se tayinine uygulanmıştır [31].

2.5.5. Multi atomlaştırıcı atom tuzak

Matousék vd. dıştan ısıtmalı T-tüp atom tuzağın avantajlarına rağmen, ciddi dezavantajlarının da var olduğunu belirtmişlerdir. Bu dezavantajlar, kalibrasyon grafiklerinin lineer olmaması ve atomlaşmanın girişimlere karşı düşük dirence sahip olmasıdır. Yeni bir multi atomlaştırıcı atom tuzak, MAAT, olarak bilinen kuvars tüp hidrür atomlaştırıcı kullanılarak bu dezavantajların üstesinden gelinmiştir. MAAT'nin optik tüpü, iç içe geçmiş iki konsantrik tüpten oluşur. İç tüp, diğer adıyla optik kol, uzunluğu boyunca üzerinde pek çok ince deliğe sahiptir. Oksijen içeren gaz (hava veya argon/oksijen karışımı) dış tüpün içine gönderilerek iç tüpün deliklerinden içeri girer. Deliklerde, oksijen iç tüpte var olan hidrojenle reaksiyona girer. Her delikte H radikalleri içeren mikro alev oluşur. Analit sadece serbest atomlar şeklinde bulunabilir. Böylece oluşturulan teknik kullanılarak kalibrasyon grafiğindeki doğrusallığın iyileştirilmesinin yanında, selenyum için duyarlık %10 kadar artırılmıştır [33]. Sözü geçen MAAT Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



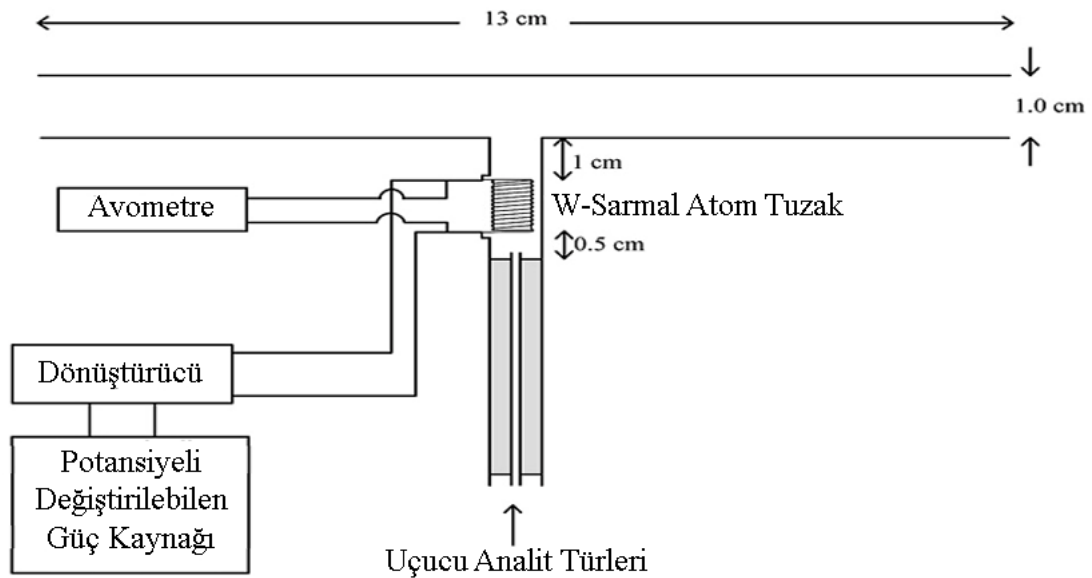
Şekil 2.5 Multi atomlaştırıcı atom tuzak ([33]'den değiştirilerek alınmıştır)

Bu atom tuzak Musil vd. tarafından Ag tayini için kullanılmıştır. Bu çalışmada uçucu gümüş türleri surfaktanların, Triton X-100 ve antifoam B, varlığında nitrik asit ortamında enjeksiyon akışı içinde oluşturulmuş, 900 °C'ye ısıtılan MAAT ile birlikte AAS atomlaşma için kullanılmıştır. Optimize edilmiş şartlar altında bağıl ve mutlak

tain sınırı (3σ , 25 μL örnek hacmi) sırasıyla 1.4 $\mu\text{g/L}$ ve 0.35 ng/L olarak ölçülmüştür [34].

2.5.6. W-Sarmal atom tuzak

Online tuzaklama ve BO-AAS için başka bir alternatif teknik, tuzak olarak kullanılan W-sarmal atom tuzaktır. Kuvars tuzak için dıştan bir ısıtma gerekirken, bu tuzakta direkt olarak W-sarmal elektrikle ısıtılır. Böylece ısıtma daha hızlı olabilir. W-sarmal ticari tungsten lambasından alınır. Bu sarmal kolay ve ekonomik bir şekilde elde edilebilir ve yenisine ihtiyaç duyulduğunda eskisiyle değiştirilerek kullanılabilir. Ticari bir lambadan alınan W-sarmalın kullanımı 1972 yılına dayanır; daha sonraki yıllarda W-sarmalın bir atomlaştırıcı olarak kullanımı geniş bir ilgi görmüştür. W-sarmalın AAS'de bir atomlaştırıcı olarak kullanımı grafit fırına bir alternatif olarak düşünülmüştür. W-sarmal atom tuzak Barbosa vd. ve Cankur vd. tarafından iki ayrı bağımsız çalışmanın sonucu olarak 2002 yılında literatüre geçmiştir. Cankur vd. bu yeni tuzak sistemini buhar faz oluşumundan Bizmut elementinin önderiştirilmesi ve tuzaklanması için, Barbosa vd. ise bu tuzak sistemini Se elementinin tayini için geliştirmişlerdir [35, 36] W-sarmal atom tuzak, kuvars atom tuzağına benzer prensiplere sahiptir. W-sarmal atom tuzak T-tüp kuvars atomlaştırıcının giriş koluna yerleştirilir. Sarmalın sıcaklığı, *biriktirme* ve *yeniden buharlaştırma* aşamaları için optimize edilerek uygun değerlere ayarlanır [35]. W-sarmal atom tuzak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 W-sarmal atom tuzak ([1]'den değiştirilerek alınmıştır.)

W-sarmal atom tuzak tekniği ilk kez Se [37], Bi [35], Sb [12] daha sonra da Te [38] elementlerinin tayininde kullanılmıştır. Kula vd. W-sarmalı Au ile kaplayarak Se tayininde, bilinen trapsız HO-AAS'ye göre, 20.1 katlık bir duyarlık artışı elde etmişlerdir [11].

2.6. YKT-AT-AAAS'de Atomlaşma

Alevli AAS kullanarak silika tuzaklarda yeniden buharlaşma mekanizmasını açıklamak için birkaç deney yapılmış ve tasarlanmıştır. Detaylı deneyler göstermiştir ki yeniden buharlaşma ile birlikte ısıtma gerekli değildir. Ancak aktif silika yüzeyi ile alev arasında doğrudan bir bağlantı olmalıdır. Kuvars yüzey üzerinde analit türlerinin birikmesi, seyreltik zeltinin aleve birkaç dakika boyunca basitçe püskürtülmesiyle yapılır. Birikmiş türleri yeniden buharlaştırmak için, direkt ısıtma su soğutmalı U tipi atom tuzaklarla yaygın olarak kullanılmasına rağmen, daha basit ve daha kolay teknikler önerilmektedir. Organik zgen aspirasyonu yeniden buharlaşma için çalışılırken su soğutmalı U tipi silika tuzak ve yarıklı silika tp tuzak kullanılmıştır. İlk olarak Ertaş vd. 2002 yılında, alev değiştirme ve organik zgen aspirasyonu olmak üzere iki yeni atomlaşma tekniği önermişler ve bu teknikleri sularda Cd ve Pb elementlerinin tayinine uygulamışlardır [39]. Daha sonra benzer çalışmalar ve ilgili mekanizma deneyleri Korkmaz vd. tarafından Bi, Au, Mn, Cd ve Pb tayinine uygulanmıştır [40]. Korkmaz vd. Bi, Cd, In, Sb ve Pb elementlerinin tayininde yarıklı kuvars tp atom tuzak kullanarak Bi, Cd, In, Pb ve Sb tayini için girişim etkilerini incelemişlerdir [41].

YKT-AT-AAAS'de bu yeni atomlaşma teknikleri iki başlık altında incelenebilir.

2.6.1. Alev değişim tekniği

Ertaş vd. tarafından alev değişim tekniği tanımlanmıştır. Alev değişim tekniğinde toplam yakıt akışını kontrol etmek için yakıt düzenleyici, asetilen akışını kontrol ederek biriktirme ve atomlaşmayı ayarlamak için de iki akış metre kullanılır. Toplam yakıt akışı, ek akış metreler tarafından ayarlanan iki akışa bölünür, biriktirme aşamasında bu kanallardan birindeki yakıt atığa gönderilir ve diğer akış ile yakıt bir vana yardımıyla alev ortamına gönderilir. Örneğin 2.0 dk gibi uygun bir analit biriktirme sresinden sonra, atığa gönderilen yakıtın yn değiştirilir ve bütün yakıt alev ortamına gönderilir.

Bu, yakıtça zengin veya stokiyometrik bir alev meydana gelmesine sebep olur. Alev bileşiminin hızlı bir şekilde değişmesinden sonra, keskin, ani bir sinyal gözlenir [39].

2.6.2. Organik çözgen aspirasyon tekniği

Ertaş vd. organik çözgen aspirasyon tekniğinin tuzaklanan türlerin atomlaşması için kullanıldığını bildirmişlerdir. Bu teknikte analit, alev değişim tekniğindeki gibi belirli şartlarda biriktirilir. Atomlaşma için düşük hacimlerde, 20-50 µL, çeşitli organik çözgenler kullanılması yeterlidir. Bu hacimlerde alınan en uygun organik çözgen nebulizör vasıtasıyla alev ortamına taşınarak keskin, ani bir sinyal gözlenir [39].

2.7. YKT–AT Tekniğinin Avantajları ve Çalışma Prensipleri

YKT, günümüzde *in-situ* ön deriştirme modunda çalışıldığında bir atom tuzak olmaktadır. Prensip, biriktirme ve yeniden buharlaşma aşamaları U-tüp atom tuzakta kullanılan yöntem ile benzerdir. YKT-AT aşağıdaki adımlar takip edilerek yapılır;

- i. Optimize edilmiş bir alev kullanarak, YKT alev üzerine yerleştirilmiş durumdayken örnek çözeltisi alev ortamına püskürtülür. Analit atomları YKT'nin iç yüzeyi üzerinde tuzaklanır. Bu aşama genellikle birkaç dakika alır ve “*biriktirme*” olarak isimlendirilir.
- ii. Biriktirme aşamasının sonunda oldukça düşük bir hacimde, 10-50 µL, organik çözgen alev ortamına gönderilir. Çok kısa bir süre alev bileşimi değişir ve bu, analit türlerinin kuvars yüzeyinden yayılması için yeterli olur; bu aşama “*yeniden buharlaşma*” olarak isimlendirilir.
- iii. Yeniden buharlaşmayı hızlı bir atomlaşma takip eder ve ardından ani bir sinyal elde edilir.

YKT-AT'in kullanımı, yeniden buharlaşmanın kolay olmasının yanında basit kurulumundan dolayı tercih edilmektedir. Bu avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- i. U tüp tasarımı ışın yolunu kararmasına sebep olduğundan dolayı sinyal-gürültü oranını olumsuz etkilemiştir. YKT-AT metodunda YKT, atomik absorpsiyon spektrometresinin ışın profili düşünülerek uygun bir şekilde tasarlanabilir. Böylece ışın yolu kapanmaz ve sinyal/gürültü oranı bilinen alevinkile benzer olur.

- ii. U-tüp atom tuzak ile, tekrar tekrar ısıtma ve soğutma yapmak tüpün yumuşamasına sebep olur ve bu ani eğilme sıfırlamayı değiştirir bu da absorpsiyon sinyalinde hatalara sebep olabilir. YKT ile alev değişimi veya organik çözgen aspirasyonunun kullanımı bu etkiyi ortadan kaldırır. Yeniden buharlaşma sadece birkaç saniye alır ve sinyal hava/su soğutmalı U-tüp sistemindekine kıyasla daha keskindir.
- iii. YKT-AT herhangi bir su veya hava akışı gerektirmez ayrıca bu akışları kontrol etmek için karmaşık vanalar gerektirmez [1]

2.8. Metal Kaplamalı YKT-AT

Yapılmış olan bir tez çalışmasında Os ile kaplanmış YKT kullanılarak Tl tayini gerçekleştirilmiş ve kaplanmamış YKT'ye kıyasla duyarlık 3.5 kat daha iyileştirilmişken, AAAS ile kıyaslandığında ise 319 kat daha iyileştirilmiştir [6].

Bir başka tez çalışmasında ise Pb tayini için Ta ile kaplanmış YKT kullanılarak kaplanmamış YKT ile karşılaştırıldığında duyarlığın yaklaşık olarak 3 kat, AAAS ile karşılaştırıldığında ise 1650 kat arttığı belirtilmiştir [7].

2.9. Atom Tuzak Teknikleri ve Bu Tekniklerle Tayini Yapılan Elementler

Bölüm 2.5’de açıklanan atom tuzak teknikleri ve bu tekniklerle tayini yapılan elementler Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı elementler için AAS’de kullanılan tuzak teknikleri

Analit	Teknik	Referans
Ag	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[19]
	<i>EAT</i>	[27]
	<i>MAAT</i>	[34]
Al	<i>YKT</i>	[42]
As	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[17]
	<i>YKT</i>	[3]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[30]
	<i>MAAT</i>	[33]
Bi	<i>YKT</i>	[4]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[43]
	<i>W-Sarmal Atom Tuzak</i>	[35]
Cd	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[16]
	<i>YKT</i>	[25]
	<i>EAT</i>	[44]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[45]
	<i>W-Sarmal Atom Tuzak</i>	[46]
Cu	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[17]
	<i>YKT</i>	[25]
Hg	<i>YKT</i>	[3]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[32]
In	<i>EAT</i>	[27]
Mn	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[17]
Ni	<i>YKT</i>	[42]
Pb	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[16]
	<i>YKT</i>	[25]
	<i>EAT</i>	[44]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[47]
Sb	<i>Su Soğutmalı U-Tüp Atom Tuzak</i>	[17]
	<i>YKT</i>	[48]
	<i>EAT</i>	[49]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[43]
	<i>MAAT</i>	[50]
	<i>W-Sarmal Atom Tuzak</i>	[12]
Se	<i>YKT</i>	[3]
	<i>T-Tüp Atom Tuzak</i>	[32]
	<i>MAAT</i>	[51]
	<i>W-Sarmal Atom Tuzak</i>	[36]
Te	<i>EAT</i>	[52]
	<i>W-Sarmal Atom Tuzak</i>	[38]
Tl	<i>EAT</i>	[27]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Aparatlar ve Materyaller

Se tayininde, uzunluğu 15.5 cm olan alt yarığı ile üst yarığı birbirine 180° açıyla kesilmiş yarıklı kuvars tüp kullanıldı. Tüpün alt yarığı 10.5 cm, üst yarığı 6 cm, iç çapı 17 mm, dış çapı 19 mm, et kalınlığı 2 mm'dir.

Sb tayininde, uzunluğu 15.0 cm olan alt yarığı ile üst yarığı birbirine 180° açıyla kesilmiş yarıklı kuvars tüp kullanıldı. Tüpün alt yarığı 10.5 cm, üst yarığı 6 cm, iç çapı 17 mm, dış çapı 20 mm, et kalınlığı 3 mm'dir. Kullanılan yarıklı kuvars tüpler, Ankara Hazer Cam tarafından hazırlandı.

Standart çözeltiler hazırlanırken 100, 50 ve 25 mL'lik balon jojeler ve 100-1000 µL, 500-5000 µL, 0-50 µL'lik Eppendorf mikro pipetler kullanıldı. Ayrıca 50-250 µL ve 100-1000 µL'lik Transferpette mikro pipetleri de kullanıldı. Standart çözeltileri buzdolabında saklamak için 100 mL hacimli polietilen kaplar kullanıldı. Organik çözügenlerin alev ortamına püskürtülmesi için 1.0 mL hacimli Eppendorf tüpleri ve ayarlanabilir mikro pipetler kullanılmıştır.

3.2. Kimyasallar

Se tayininde, 1000 µg/mL Se ICP standart stok çözeltisi (Merck) çalışma çözeltilerinin hazırlanması için kullanıldı. Bu 1000 µg/mL stok çözeltiden hazırlanan standart çözeltiler yeterli miktarda deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı. Se deneylerinde kullanılan ultra saf su Millipore (Molsheim, Fransa) Elix Advantage su saflaştırma sisteminden elde edilmiştir. Tüm standart stok çözeltiler 0.10 M HCl içerisinde hazırlandı, bu amaçla % 37 w/w HCl (Merck) kullanıldı.

Sb tayininde, 1000 µg/mL Sb standart stok çözeltisi (Fischer Scientific) çözeltilerin hazırlanması için kullanıldı. Bu 1000 µg/mL stok çözeltiden hazırlanan standart çözeltiler yeterli miktarda deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı. Sb deneylerinde kullanılan ultra saf su Millipore (Molsheim, Fransa) Elix 5 Electro deiyonizasyon sistemi tarafından beslenen Millipore Milli-Q su saflaştırma sisteminden elde edilmiştir. Analit çözeltilerinin asitlendirilmesinde analitik saflıkta % 65 (w/w) HNO₃ (Merck) ve % 37 (w/w) HCl kullanıldı.

Tüm cam ve polietilen kaplar, en az bir gece boyunca % 10 v/v HNO₃ banyosunda bekletilerek temizlendi. Temizlenen kaplar kullanılmadan önce deiyonize sudan geçirildi, ardından 35°C’de etüvde kurutuldu.

Sb ve Se tayininde Etil Alkol (Esila Alkol), 1-4 Dioksan (Labsan), DMF (Carlo Erba), 2-Propanol (Riedel De Haen), Sekonder Bütanol (Sigma Aldrich), 2-Pentanol (Merck), 1-Bütanol (Sigma Aldrich), Asetonitril (Merck), Dimetoksi Etan (Alfa Eiser), Diklor Metan (Carlo Erba), MIBK (Merck), Aseton (Merck), Etil Asetat (Carlo Erba), Benzen, Kloroform (Sigma Aldrich), Toluen (Tek Kim.), Etilen Diamin, MEK, Siklopentanol organik çözümleri kullanılmıştır.

SRM “standart referans madde” olarak SCP Science EnviroMAT Waste Water Low (EU-L-2) kullanıldı, bu materyalin içeriği Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 SCP Science EnviroMAT Waste Water Low (EU-L-2) için sertifikalı değerler

Parametre	Birim	Gerçek Değer*	Güven Aralığı	Tolerans Aralığı
Al	mg/L	0.052	0.048-0.056	0.028-0.075
As	mg/L	0.080	0.078-0.083	0.065-0.095
B	mg/L	0.113	0.100-0.125	0.046-0.180
Ba	mg/L	0.124	0.122-0.126	0.112-0.135
Be	mg/L	0.012	0.0117-0.0125	0.010-0.014
Ca	mg/L	1.74	1.70-1.78	1.53-1.95
Cd	mg/L	0.023	0.022-0.024	0.017-0.029
Co	mg/L	0.081	0.080-0.082	0.075-0.088
Cr	mg/L	0.060	0.059-0.061	0.054-0.067
Cu	mg/L	0.105	0.101-0.109	0.078-0.132
Fe	mg/L	0.051	0.048-0.054	0.034-0.069
K	mg/L	2.04	1.95-2.13	1.52-2.56
Mg	mg/L	0.86	0.83-0.90	0.68-1.05
Mn	mg/L	0.12	0.117-0.122	0.10-0.13
Mo	mg/L	0.040	0.037-0.042	0.027-0.052
Na	mg/L	4.46	4.32-4.60	3.70-5.22
Ni	mg/L	0.082	0.080-0.084	0.068-0.096
P	mg/L	1.05	1.03-1.07	0.93-1.16
Pb	mg/L	0.041	0.040-0.043	0.032-0.051
Sb	mg/L	0.019	0.018-0.020	0.014-0.025
Se	mg/L	0.027	0.026-0.028	0.023-0.032
Sr	mg/L	0.14	0.139-0.147	0.12-0.16
Tl	mg/L	0.080	0.076-0.084	0.059-0.100
V	mg/L	0.049	0.047-0.051	0.038-0.059
Zn	mg/L	0.023	0.021-0.026	0.011-0.036

* 1:100 oranında seyreltilmiş değerdir

3.3. Analitik Cihazlar

Se tayini için, doteryum (D_2) zemin düzeltme sistemi ile donatılmış Philips PU 9100X tek ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Sonuçlar PicoLog Data Recorder yazılımıyla kaydedildi. Cihazda 50 mm'lik bek başlığıyla birlikte hava-asetilen tipi alev kullanıldı. Işık kaynağı olarak 11 mA akım ile çalışan Varian Se oyuk katod lambası kullanıldı. Tüm analizler 196.0 nm dalga boyunda ve 0.7 nm bant genişliği kullanılarak yapıldı. Se tayininde kullanılan AAAS'nin çalışma şartları Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Se tayini için kullanılan AAAS için çalışma şartları

Alev Tipi	Hava-Asetilen
Selenyumun Dalga Boyu, <i>nm</i>	196.0
Oyuk Katod Lambasının Akımı, <i>mA</i>	11
Spektral Bant Genişliği, <i>nm</i>	0.7
Hava Akış Hızı, <i>L/dk</i>	4.37

Sb tayini için, dötoryum (D_2) zemin düzeltme sistemi ile donatılmış ATI Unicam AA 929 tek ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Sonuçlar ATI Unicam Solar yazılımıyla kaydedildi. Cihazda 100 mm'lik bek başlığıyla birlikte hava-asetilen tipi alev kullanıldı. Işık kaynağı olarak 10 mA akım ile çalışan Philips Sb oyuk katod lambası kullanıldı. Tüm analizler 217.6 nm dalga boyunda ve 0.5 nm spektral bant genişliğinde yapıldı. Sb tayininde kullanılan AAAS'nin çalışma şartları Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Sb tayini için kullanılan AAAS için çalışma şartları

Alev Tipi	Hava-Asetilen
Antimon Dalga Boyu, <i>nm</i>	217.6
Oyuk Katod Lambasının Akımı, <i>mA</i>	10
Spektral Bant Genişliği, <i>nm</i>	0.5
Hava Akış Hızı, <i>L/dk</i>	3.9

Sb tayini için geliştirilen yöntemin balata örnekleri uygulaması amacıyla seçilen balata örneklerinin çözünürleştirilmesi için fiberoptik sıcaklık ve basınç sensörlerine sahip mikro dalga çözünürleştirme sistemi (ETHOS, Plus, Milestone) kullanıldı. Mikro dalga çözünürleştirme sisteminde, politetrafloroetilen (PTFE) çözünürleştirme bombaları kullanılmaktadır.

3.4. Yarıklı Kuvars Tüp için Kaplama Prosedürü

Kaplanmış YKT-AT-AAAS metodu için yarıklı kuvars tüpün kaplanması yakıtça fakir bir alevin varlığında yapıldı. Kaplama yapılacak elementin 1000 'lik çözeltisinden 100 mL alınarak 6.25 mL/dk örnek akış hızıyla nebulizör vasıtasıyla alev ortamına püskürtüldü. Sinyallerde düşme ve duyarlık kaybı gözlemlendiği durumda kaplama yapılacak elementin 1000 'lik çözeltisinden 25 mL alınarak aynı şartlarda tekrar kaplama yapıldı. YKT'nin kaplanması için Ta (Fischer Scientific), Zr (Fischer Scientific), Mo (Fischer Scientific), Ti (Fischer Scientific), Au (telden), standart çözeltileri kullanıldı.

3.5. Balata Örneklerinde Sb Tayini için Örnek Hazırlama Prosedürü

Balata örnekleri Söğütözü Mah., Ankara Hyundai Oto Servisinden tek bir aracın ön tekerleklerinden sökülerek alındı. Bu örnekler laboratuvar ortamında toz haline getirildi. Toz haline getirilen örneklerden iki paralel 0.500 g tartıldı. [14]'deki çalışma esas alınarak, bu örnekler için üçlü asit karışımı 4 mL HNO₃ (Merck), 1 mL HCl (Merck) ve 0.5 mL H₂O₂ (Merck) kullanıldı. 0.500 g örnek üzerine eklenen asit karışımları iki kör iki örnek olmak üzere PTFE bombalara alındı. Tablo 3.4'de belirtilen mikro dalga programında çözüldü.

Tablo 3.4 Balata örneklerinin çözünürleştirilmesi için kullanılan mikrodalga programı

Aşama	Süre, min	Sıcaklık,°C	Güç, watt
1	5	Oda sıcaklığı→100	700
2	10	100	700
3	5	100→120	800
4	10	120	800
5	5	Havalandırma	

PTFE bombalar içindeki örnekler Tablo 3.4'de öngörülen programı tamamladıktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi. Mikro dalgada çözünürleştirilen örnekler PTFE bombalardan alınarak süzgeç kâğıdıyla süzildikten sonra 25.0 mL'ye tamamlandı. İki paralel 25.0 mL'lik örneğin hazırlanmasıyla iki kör ve iki örnek çözeltisi için absorbands değerleri okundu. İlk olarak 4 dakika tuzaklama süresi ile okunan örnek için 0.400 absorbands değeri okundu. Bu absorbands değeri metodun lineer aralığına düşmediğinden 12.5 mL alınıp 100 mL'ye seyreltildikten sonra yapılan çalışmada absorbands değerleri kalibrasyonun doğrusal aralığında olduğu gözlemlendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

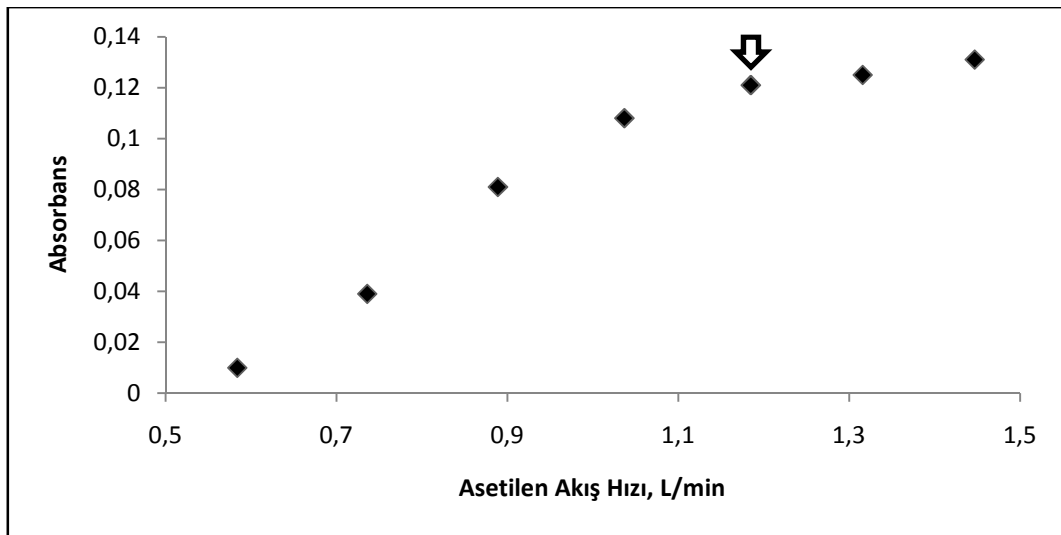
4.1. Antimon Tayini için Optimizasyonlar

4.1.1. AAAS metodunun optimizasyonları

Bu bölümde, antimon herhangi bir YKT aygıtı olmadan basit AAAS tekniği ile tayin edilmiştir. Bu yöntem için üç parametre optimize edilmiştir; *asetilen akış hızı*, *bek yüksekliği* ve *çözelti ortamının asitliği*. Asitlik optimizasyonuna kadar 0.10 M HCl içinde 20.0 µg/mL Sb kullanılarak parametreler çalışılmıştır.

Asetilen akış hızının optimizasyonu

Asetilen akış hızı, örnek akış hızı 6.25 mL/min. ve hava akış hızı 3.9 mL/min. İken optimize edildi. AAAS ile Sb tayini için yakıtça zengin bir alev tercih edildi, yakıt akış hızı artarken absorbanstaki değişim, Şekil 4.1'deki gibi, gözlemlendi. Böylece en uygun asetilen akış hızı 1.19 L/min olarak optimize edildi.



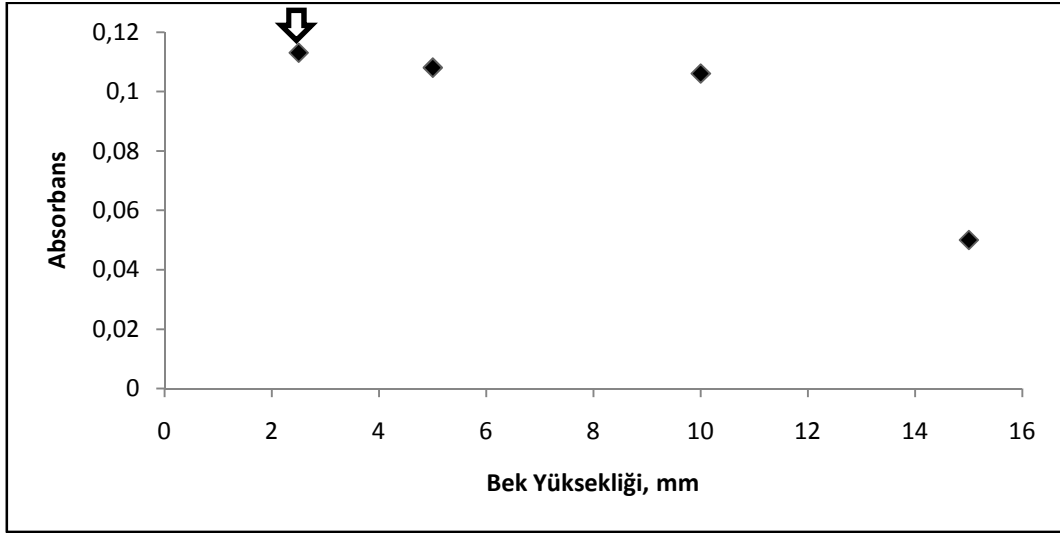
Şekil 4.1. AAAS'de 0.10 M HCl ortamında 20 µg/mL Sb kullanımı ile yakıt akış hızının optimizasyonu

Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Hava akış hızı 3.9 L/min, Bek yüksekliği: 2.5 mm.

Bek yüksekliğinin optimizasyonu

Yakıt akış hızı için en uygun değerler belirlendikten sonra, bu parametrelerin sabit olduğu durumda bek yüksekliği Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi optimize edildi. Bek yüksekliği, alev başlığı ile ışın yolu arasındaki mesafedir. Yakıt akış hızının 1.19 L/min ve örnek akış hızının 6.25 mL/min olarak sabit olduğu durumda en uygun bek

yüksekliği 2.5 mm olarak belirlendi. Işın yolu kapandığından dolayı bek bu yükseklikten düşük değerlere ayarlanamamaktadır.

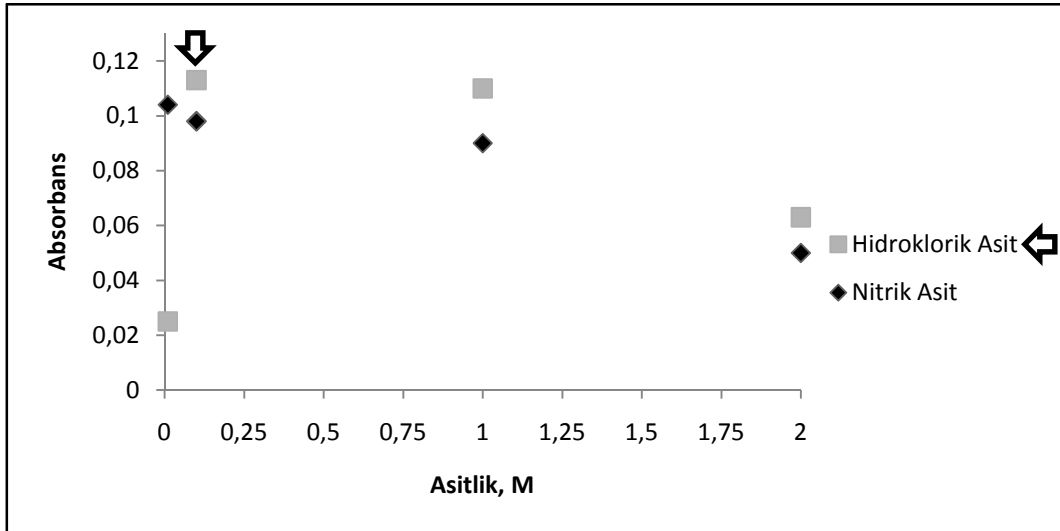


Şekil 4.2. AAAS’de 0.10 M HCl ortamında 20 µg/mL Sb kullanımı ile bek yüksekliğinin optimizasyonu

Asetilen akış hızı 1.19 L/min, Hava akış hızı 3.9 L/min, Örnek akış hızı 6,25 mL/min

Çözelti asitliğinin optimizasyonu

Ticari olarak alınan antimon stok çözeltisinde 1.0 M HCl içerisinde bulunan antimon, nitrik asit ve hidroklorik asit ortamlarına alınarak farklı derişimlerde optimizasyon yapıldı. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi, önceki parametrelerin sabit olduğu durumda 0.10 M HCl optimum olarak belirlendi.



Şekil 4.3. AAAS’de 20 µg/mL Sb kullanımı ile asitlik optimizasyonu

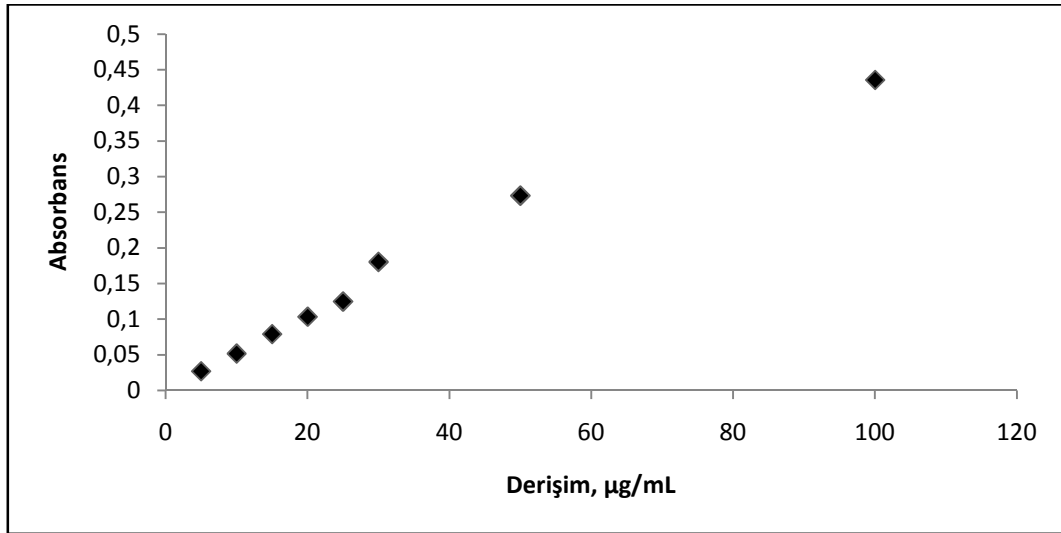
Asetilen akış hızı 1.19 L/min, Hava akış hızı 3.9 L/min, Örnek akış hızı 6.25 mL/min, Bek yüksekliği 2.5 mm

Tablo 4.1. Sb tayininde AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

Asetilen Akış Hızı, <i>L/min</i>	1.19
Bek Yüksekliği, <i>mm</i>	2.50
Çözelti Ortamının Asitliği, <i>M</i>	0.10

AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

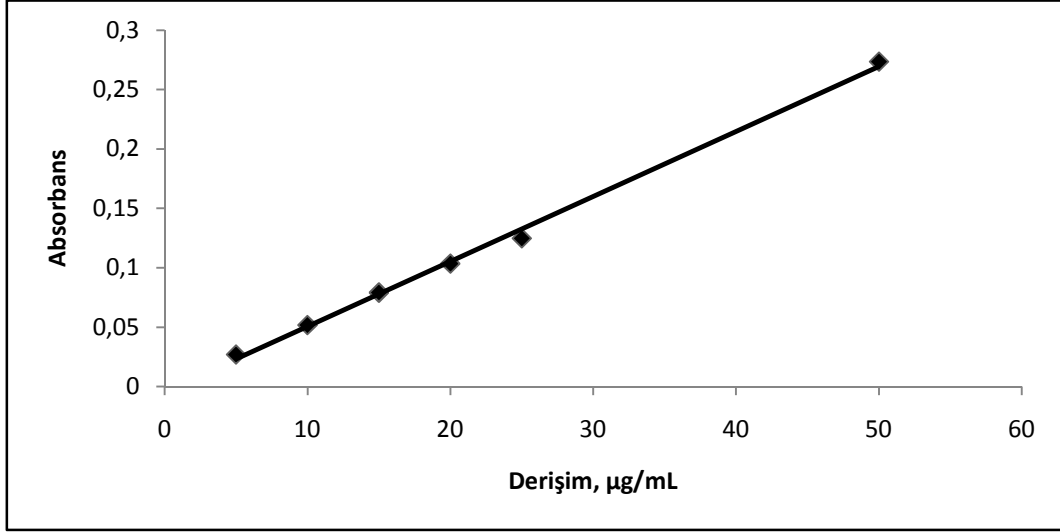
Tablo 4.1’deki optimize edilen parametreler kullanılarak, Şekil 4.4’de gösterilen 5.0-100.0 µg/mL arasındaki derişimlerde Sb çözeltilerinin absorbans değerleri ölçüldü.



Şekil 4.4. AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

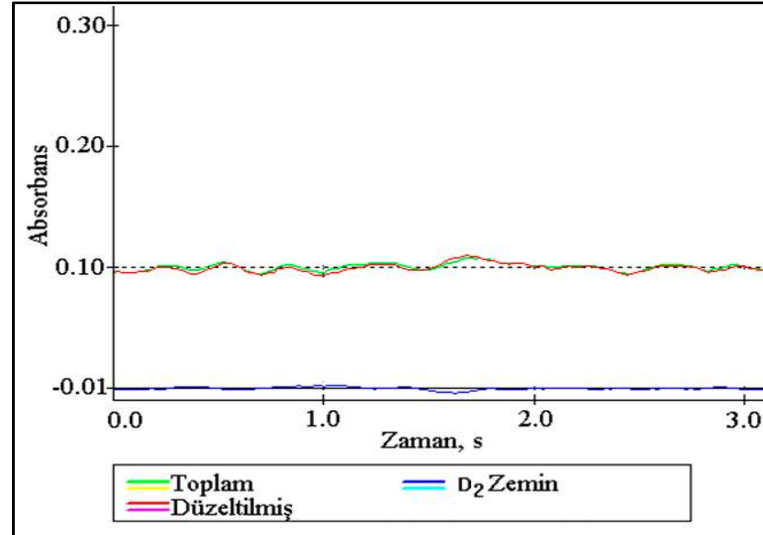
Asetilen akış hızı 1.19 L/min, hava akış hızı 3.9 L/min, örnek akış hızı 6.25 mL/min, bek yüksekliği 2.5 mm

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi kalibrasyon grafiği 5.0-50.0 µg/mL arasında doğrusaldır. Bu doğrusal aralık için doğru denklemi ve korelasyon katsayısı sırasıyla $A=0.0055D-0.0043$ (A =Absorbans, D =Derişim) ve 0.9983’dür.



Şekil 4.5. AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği
Asetilen akış hızı 1.19 L/min, Hava akış hızı 3.9 L/min, Örnek akış hızı 6.25 mL/min, Bek yüksekliği 2.5 mm, Çözelti asitliği 0.10 M HCl.

AAAS metodunun doğrusal aralığı içinde yer alan 0.10 M HCl içinde 20 µg/mL Sb çözeltisi için sinyal Şekil 4.6’da görülmektedir.



Şekil 4.6. 0.1 M HCl içinde 20 µg/mL Sb çözeltisi için AAAS’nin absorbans sinyali

Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi gözlenebilirlik sınırı, $LOD = 3s/m$ ($N=10$), tayin sınırı, $LOQ = 10s/m$ ($N=10$), değerleri sırasıyla 0.70 µg/mL ve 2.33 µg/mL olarak hesaplandı. Karakteristik konsantrasyon, $C_0 = \frac{\text{Konsantrasyon}}{\text{Absorbans}} \times 0.00436$, 0.87 µg/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 5 µg/mL Sb çözeltisinden 10 ölçüm alınarak hesaplandı. C_0 değeri 25 µg/mL Sb çözeltisine göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Sb tayini için AAAS'nin analitik değerlendirmesi.

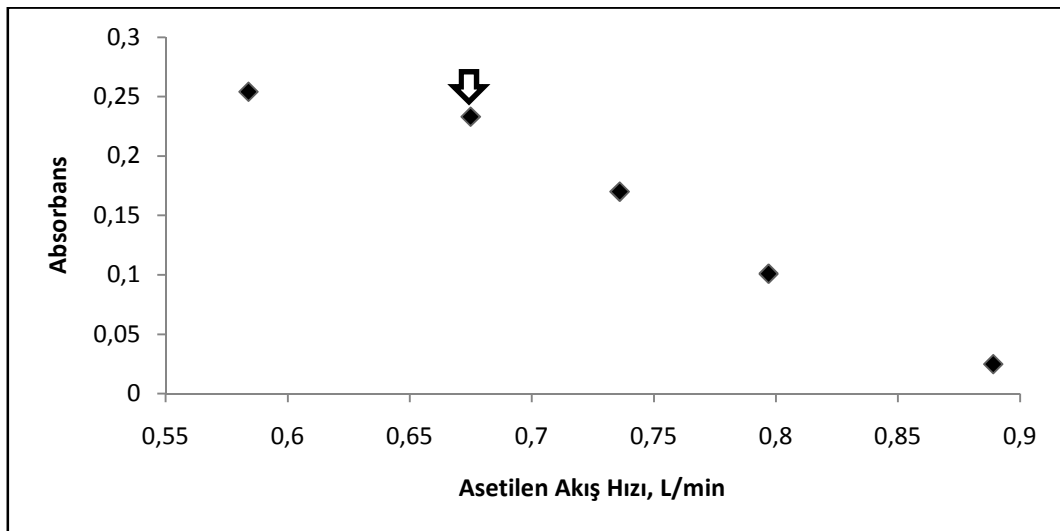
Gözlenebilme Sınırı (LOD), $\mu\text{g/mL}$	0.70
Tayin Sınırı (LOQ), $\mu\text{g/mL}$	2.33
Karakteristik Konsantrasyon (C_0), $\mu\text{g/mL}$	0.87

4.1.2. YKT-AAAS Metodunun Optimizasyonları

Bu bölümde, bek üzerine yerleştirilmiş yarıklı kuvars tüp Sb atomlarının alev üzerinde daha çok oyalanmasını sağlayarak duyarlık artışına olanak sağladı. Yarıklı kuvars tüp bek üzerine yerleştirilirken, alev alt yarıktan girip üst yarıktan çıkacak şekilde ayarlandı. Optik ışın yolu tüpün içinden geçecek şekilde ayarlanıp, örnek çözeltisi alev ortamına püskürtüldü. *Asetilen akış hızı, YKT ile bek arasındaki yükseklik, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği ve asitlik* parametreleri en iyi duyarlılığı sağlamak için optimize edildi.

Asetilen akış hızının optimizasyonu

Optimum asetilen akış hızı 0.68 L/min olarak bulundu. 0.68 L/min'dan daha yüksek absorbands sinyalinin alındığı 0.59 L/min değerinin seçilmemesinin sebebi, bu değerde alınan absorbands sinyallerinin tekrarlanabilir olmamasıdır. AAAS'ye göre daha düşük bir asetilen akış hızının en uygun olduğu Şekil 4.7'de görölmektedir.

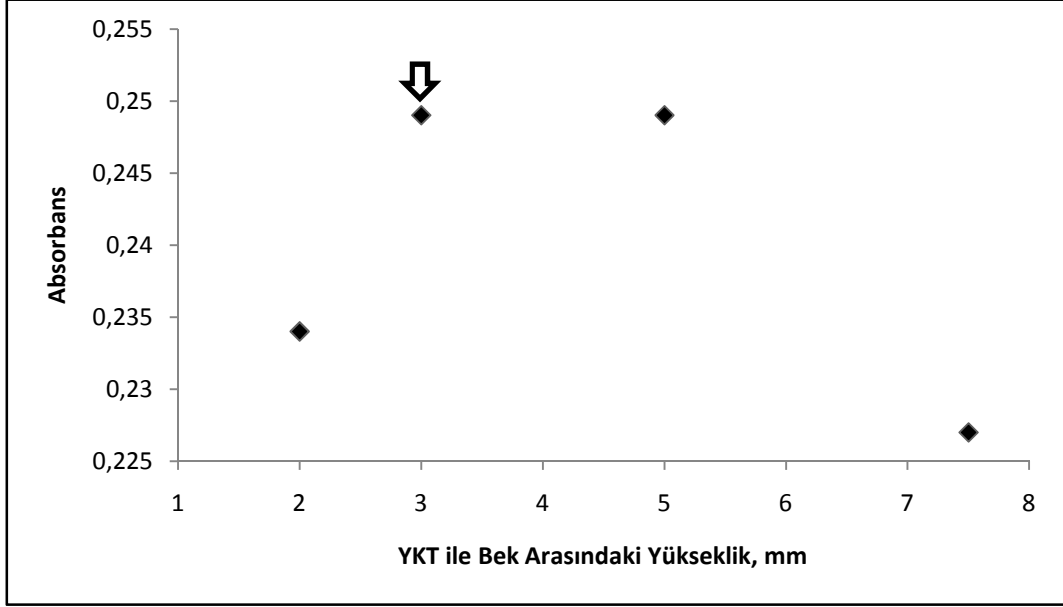


Şekil 4.7. YKT-AAAS'de 0.10 M HCl içindeki 20.0 $\mu\text{g/mL}$ Sb çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu

Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm

YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

Optimize edilen önemli parametrelerden bir diğeri YKT ile bek arasındaki yüksekliktir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi, YKT ile bek arasındaki yükseklik 3.0 mm olarak optimize edilmiştir. Bu parametre optimize edilirken ışın yolunun YKT’nin merkezinden geçmesine dikkat edilmiştir. 2.0-8.0 mm arasındaki yüksekliklerde sinyaller gözlenmiştir.

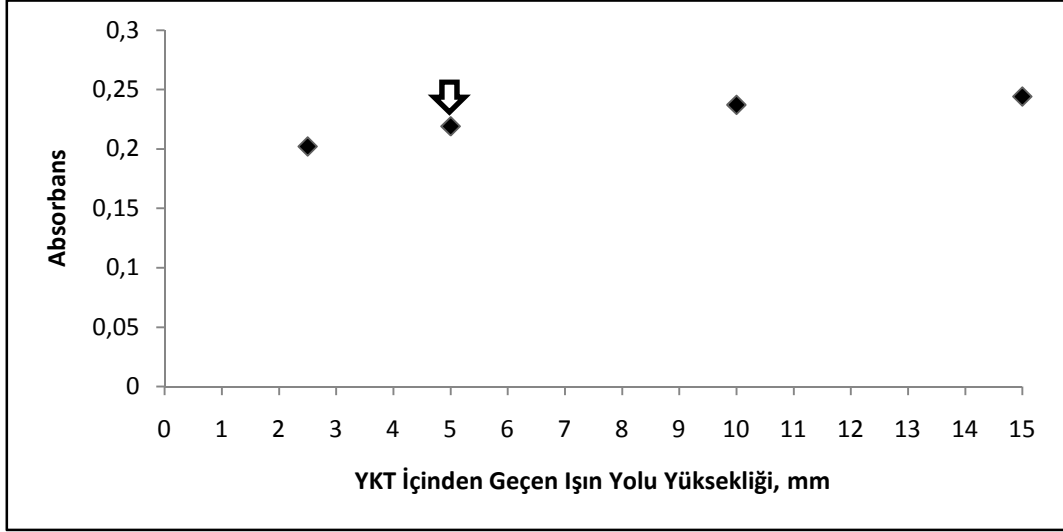


Şekil 4.8. YKT-AAAS’de 0.10 M HCl içindeki 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

Örnek akış hızı: 6,25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.68 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min.

YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu

Asetilen akış hızı ve bek-YKT yüksekliği optimizasyonlarından sonra optik ışın yolunun YKT içindeki konumu optimize edilmiştir. YKT içinden geçen optik ışın yolunun konumu, bek ile YKT arasındaki mesafe 3.0 mm olduğu durumda, optik ışın yolunun YKT’nin alt yarığına göre konumuna bakılarak milimetrik kağıt vasıtasıyla belirlenmiştir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi optimum yükseklik 5.0 mm olarak belirlenmiştir. Bu yükseklikten fazlasının seçilmemesinin sebebi alınan sinyallerin tekrarlanabilir olmaması, toplam ve düzeltilmiş sinyalin birbirinden farklı olmasıdır.

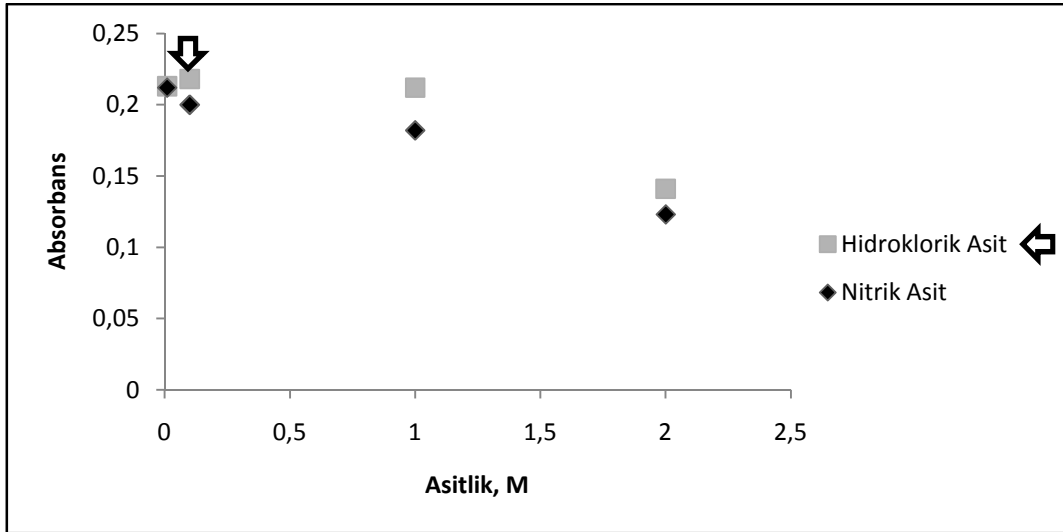


Şekil 4.9. YKT-AAAS’de 0.10 M HCl içindeki 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu ysekliğinin optimizasyonu

Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.68 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, YKT ile bek arasındaki yseklik: 3.0 mm

Çözelti asitliğinin optimizasyonu

Ticari olarak alınan antimon stok çözeltisinde 1.0 M HCl içerisinde bulunan antimon, nitrik asit ve hidroklorik asit ortamlarına alınarak farklı derişimlerde optimizasyon yapıldı. Şekil 4.10’da görüldüğü gibi, önceki parametrelerin sabit olduğu durumda 0.10 M HCl optimum olarak belirlendi.



Şekil 4.10. YKT-AAAS’de 20.0 µg/mL Sb çözeltisi kullanarak çözelti asitliğinin optimizasyonu

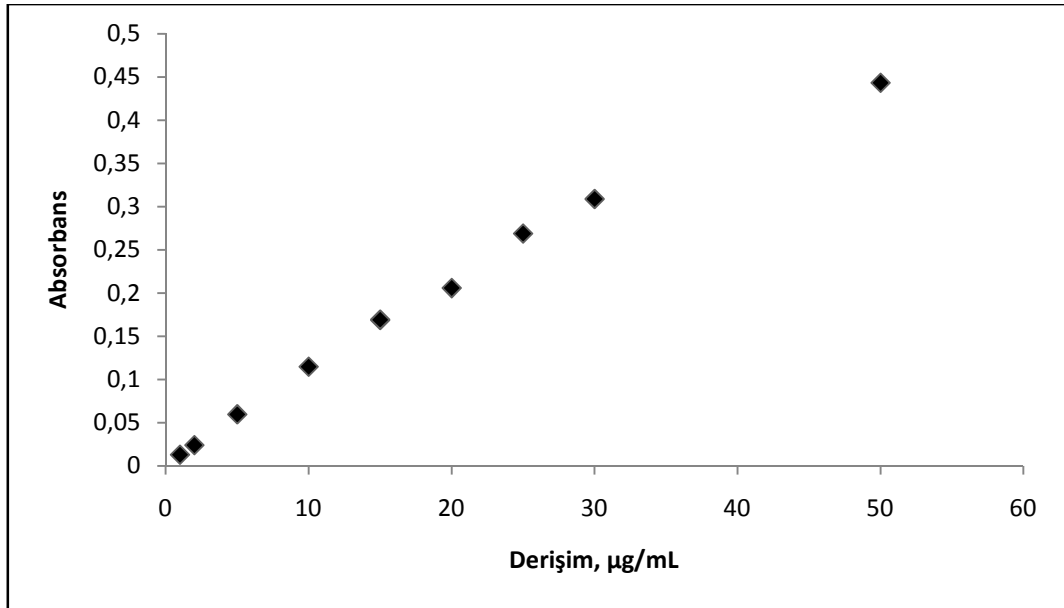
Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.68 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, YKT ile bek arasındaki yseklik: 3.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu ysekliği: 5.0 mm

Tablo 4.3. Sb tayininde YKT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

Asetilen Akış Hızı, <i>L/min.</i>	0.68
YKT ile Bek Arasındaki Yükseklik, <i>mm</i>	3.0
YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği, <i>mm</i>	5.0
Çözelti Asitliği, <i>M</i>	0.10

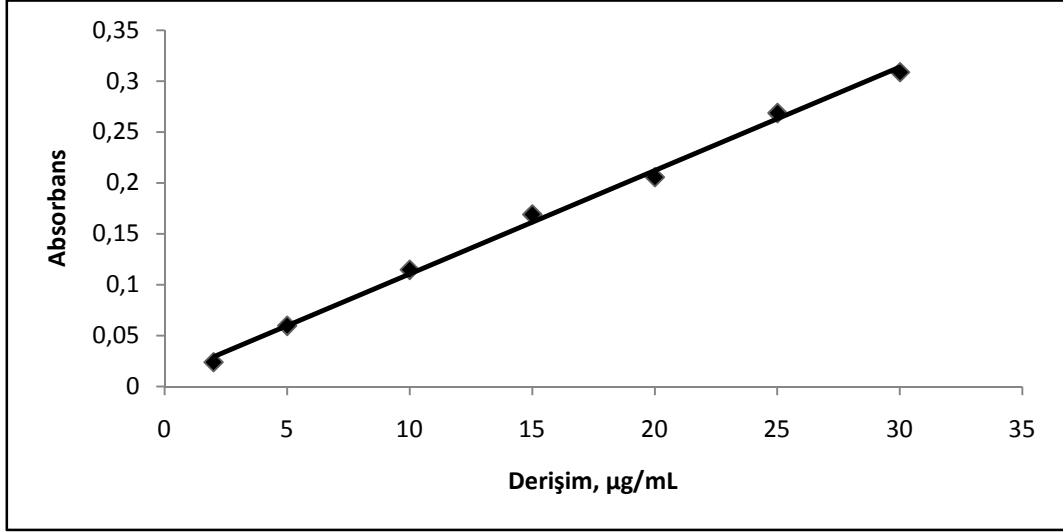
YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

Tablo 4.3’de belirtilen optimize edilmiş parametreler kullanılarak, 2.0-50.0 µg/mL arasındaki derişimlerde Sb çözeltilerinin absorbans değerleri Şekil 4.11’de görüldüğü gibi ölçüldü. Şekil 4.12’deki kalibrasyon grafiği için korelasyon katsayısı ve doğru denklemi sırasıyla 0.9998 ve $A = 0.0102D + 0.0015$ ’dir.



Şekil 4.11. YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

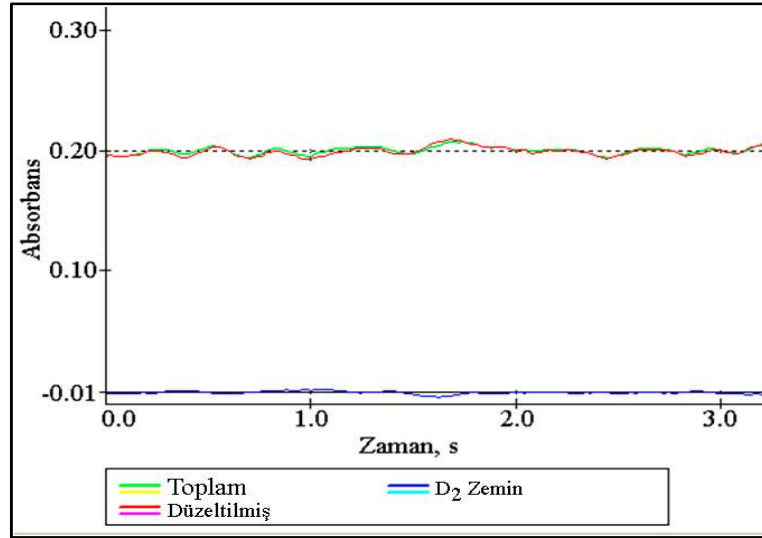
Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.68 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 3.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 5.0 mm, Çözeltinin asitliği: 0.10 M HCl.



Şekil 4.12. YKT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği

Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.86 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 6.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 5 mm, Çözeltinin asitliği: 0.10 M HCl

YKT-AAAS metodunun doğrusal aralığı içinde yer alan 0.10 M HCl içinde 20 µg/mL Sb çözeltisi için sinyal Şekil 4.13’de görülmektedir.



Şekil 4.13. 0.10 M HCl içinde 20 µg/mL Sb çözeltisi için YKT-AAAS’nin absorbans sinyali

Tablo 4.4’de de görüldüğü gibi LOD, LOQ değerleri sırasıyla 0.35 µg/mL ve 1.17 µg/mL olarak hesaplandı. Karakteristik konsantrasyon 0.39 µg/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 2 µg/mL Sb çözeltisinden 10 ölçüm alınarak hesaplandı. C_0 değeri 15 µg/mL değerine göre hesaplandı. YKT-AAAS metodu ile duyarlık AAAS’ye göre 2.2 kat daha yüksektir.

Tablo 4.4. Sb tayini için YKT-AAAS'nin analitik değeriendirilmesi

Gözlenebilme Sınırı (LOD), $\mu\text{g/mL}$	0.35
Tayin Sınırı (LOQ), $\mu\text{g/mL}$	1.17
Karakteristik Konsantrasyon (C_0), $\mu\text{g/mL}$	0.39
Zenginleştirme Faktörü (E) (AAAS'ye göre)	2.2

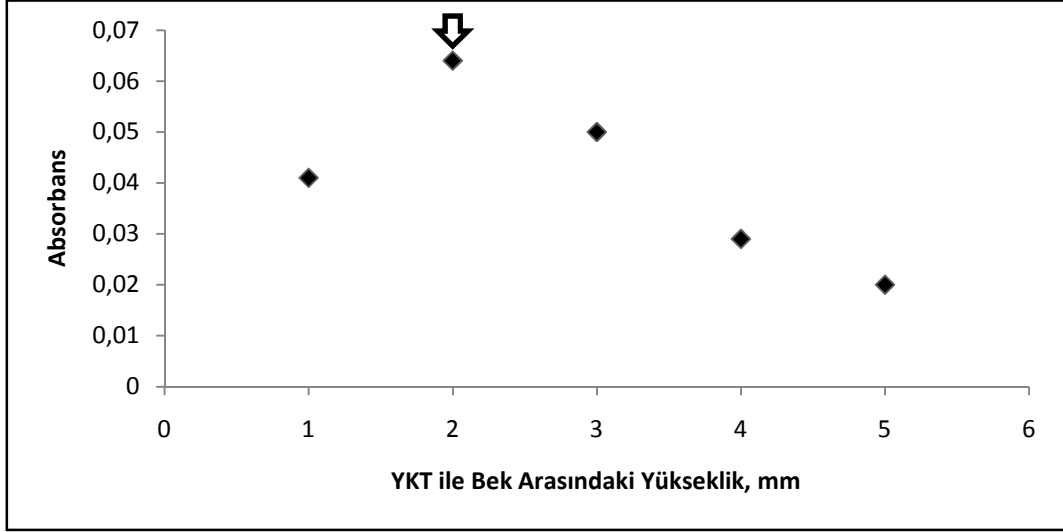
4.1.3. YKT-AT-AAAS Metodunun Optimizasyonları

Sb çözeltisi yarıklı kuvars tüpün içine, yakıtça fakir bir alevin varlığında, belirli bir süre püskürtüldü. Yarıklı kuvars tüpün iç yüzeyinde analit atomlarının birikmesinden sonra, örnek çözeltisinin püskürtülmesi durduruldu ve mikrolitre seviyesinde bir hacimde belirli bir organik çözgen aleve püskürtüldü. Organik çözgen püskürtülmesinden sonra yarıklı kuvars tüpün iç yüzeyinden salınan atomlar kısa süreli bir sinyal verdi. Üzerinde çalışılan parametre değeri değiştirilirken diğeri parametreler sabit tutularak bütün parametreler sabit olana kadar döngüler tekrarlandı.

YKT-AT-AAAS için önemli olan parametreler, beke göre yarıklı kuvars tüpün giriş yarığının yüksekliği, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği, alev şartları, organik çözgenin türü, organik çözgen hacmi, çözeltinin asitliği ve analitin tuzaklama süresidir. Tüm optimizasyonlar 200 ng/mL Sb kullanılarak yapıldı.

YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

YKT-AT-AAAS metodunda ilk optimizasyon parametresi yarıklı kuvars tüpün bekten yüksekliğidir. Belirli bir yükseklikten sonra absorbans sinyallerinde keskin bir azalma gözlemlendi. Bunun sonucu olarak YKT içine atomların girmesinin zor olabileceği ve alev bölgesinde sıcaklık farkı olabileceği düşünöldü. Şekil 4.14'de göröldüğü gibi en uygun yükseklik 2 mm olarak ayarlandı.

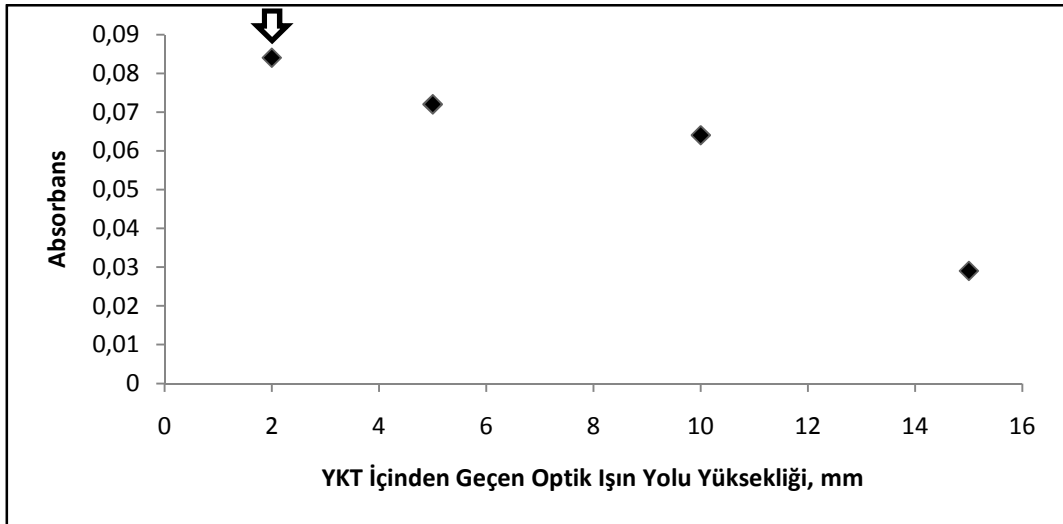


Şekil 4.14. YKT-AT-AAAS’de 0.1 M HCl’de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

Organik çözügen türü: MIBK, Organik çözügen hacmi: 25 µL, Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.37 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Tuzaklama süresi: 2.0 min

YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu

Bek ile YKT arasındaki yüksekliğin optimize edilmesinde optik ışın yolunun yarıklı kuvars tüpün girişine tam ortalayacak şekilde girmesine dikkat edilmiştir. Bu parametrenin 2.0 mm’de sabit olduğu durumda YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği Şekil 4.15’de belirtildiği gibi 2.0 mm olarak bulunmuştur.

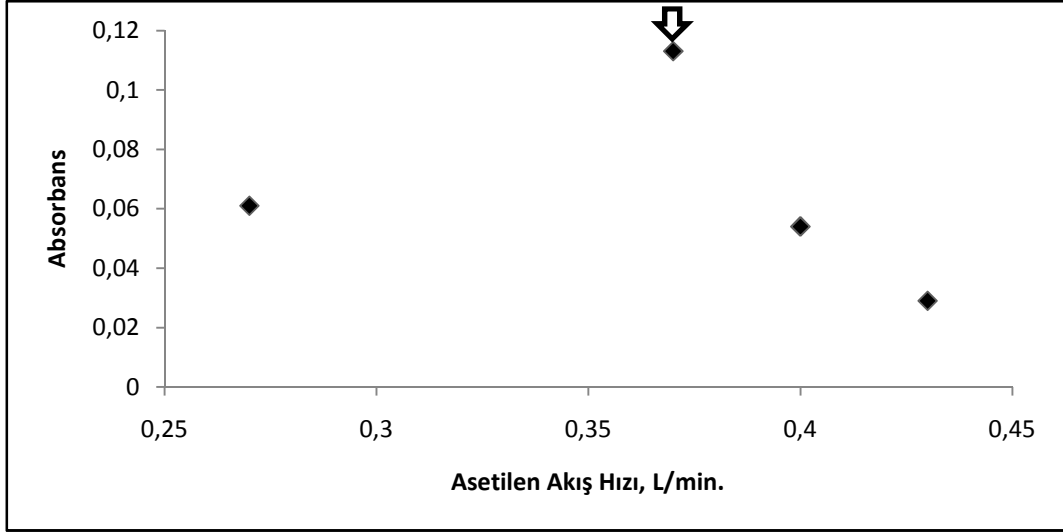


Şekil 4.15. YKT-AT-AAAS’de 0.10 M HCl’de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu.

Organik çözügen türü: MIBK, Organik çözügen hacmi: 25 µL, Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.37 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Tuzaklama süresi: 2.0 min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm.

Asetilen akış hızı optimizasyonu

En önemli parametrelerden biri de asetilen akış hızıdır. Hava akış hızı 3.9 L/min olarak sabit olduğundan dolayı, asetilen akış hızı arttıkça sıcaklık da artmaktadır. Bu etki akış hızının artmasıyla analite ait sinyallerde kararsızlığa sebep olmuştur. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi belirtilen şartlarda optimum asetilen akış hızı 0.37 L/min olarak seçilmiştir.



Şekil 4.16. YKT-AT-AAAS'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu

Organik çözügen türü: MIBK, Organik çözügen hacmi: 25 µL, Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Tuzaklama süresi: 2.0 dk, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 2.0 mm

Organik çözügenlerin etkisi

YKT-AT-AAAS'de, organik çözügenlerin püskürtülmesi YKT'nin iç yüzeyinde tuzaklanan atomların yeniden buharlaşmasına ve alev şartlarının geçici değişmesine neden olur. Bunun sonucunda, yeniden buharlaşma aşamasında en uygun alev şartlarını bulmak için, metil izobütil keton, MIBK, asetonitril, metil etil keton, MEK, etanol gibi pek çok organik çözügen türü incelendi. Tablo 4.5'de görüldüğü gibi en uygun organik çözügen olarak MIBK seçilmiştir.

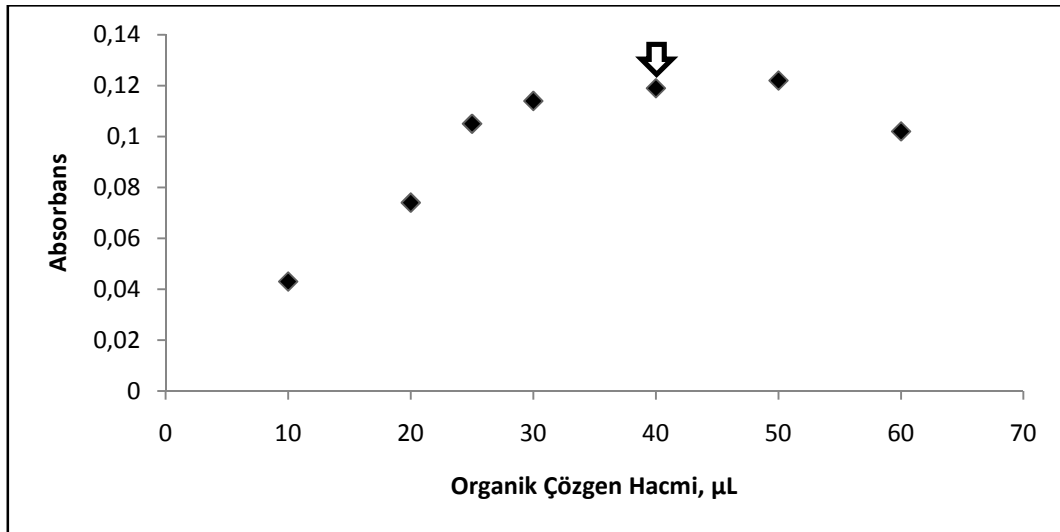
Tablo 4.5. YKT-AT-AAAS metodu için Sb sinyalleri üzerinde organik çözügenlerin etkisi

Organik çözügen hacmi: 25 µL, Örnek akış hızı: 6.25 mL/dk, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Tuzaklama süresi: 2.0 min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 2.0 mm, 0.10 M HCl'de 200 ng/mL Sb çözeltisi

Organik Çözügen Türü	Absorbans
⇒ MIBK	0.105
MEK	0.095
Asetonitril	0.053
n-Bütanol	Sinyal yok
Etanol	Sinyal yok
Metanol	Sinyal yok
Propanol	Sinyal yok
İzopropanol	Sinyal yok
Siklo Pentanol	Sinyal yok

Organik çözügen hacminin optimizasyonu

Kullanılan organik çözügenin miktarı en yüksek sinyalin elde edilebilmesi ve tuzaklanan atomların yeniden buharlaşabilmesi için yeterli olmalıdır. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi organik çözügen miktarı arttıkça sinyallerde belli bir değere kadar artma gözlenmektedir. Bu şartlarda en uygun MIBK hacmi olarak 40 µL seçilmiştir.

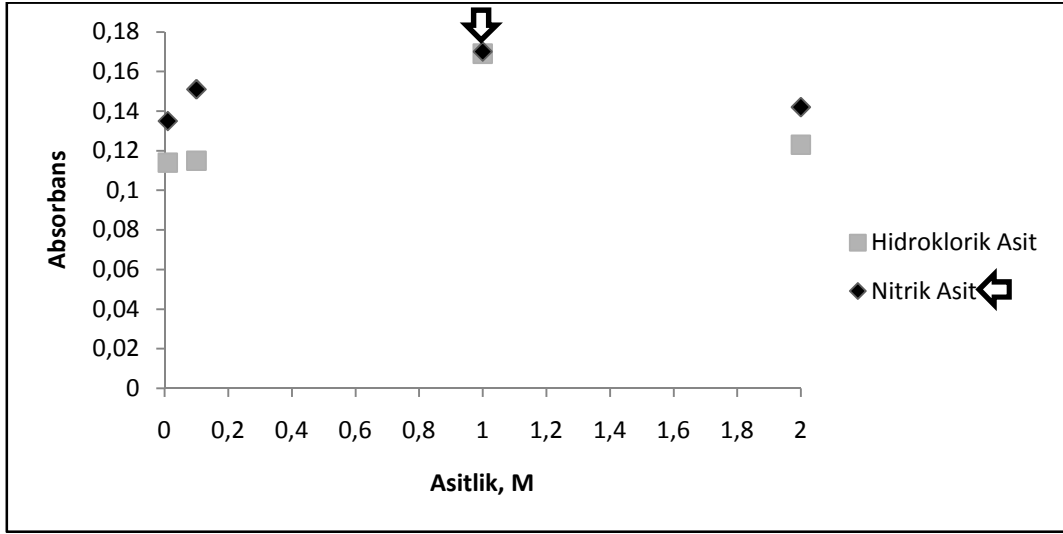


Şekil 4.17. YKT-AT-AAAS'de 0.10 M HCl'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak organik çözügen hacminin optimizasyonu

Organik çözügen türü: MIBK, Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.37 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Tuzaklama süresi: 2.0 dk, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 2.0 mm

Çözelti asitliğinin optimizasyonu

Bu optimizasyon parametresi için iki farklı asit, HNO_3 ve HCl , denemiştir. Ticari olarak alınan antimon stok çözeltisinin 1.0 M HCl 'de olduğu bilinmektedir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi bu şartlarda optimum asitlik ve asit 1.0 M HNO_3 olarak belirlenmiştir. HNO_3 ve HCl 'ye ait absorbans sinyalleri neredeyse aynı görülmesine rağmen HNO_3 seçilmesinin sebebi, metodun gerçek örneklerle uygulanmasında HNO_3 'ün kullanımının daha çok tercih edilmesidir.



Şekil 4.18. YKT-AT-AAAS'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak çözelti asitliğinin optimizasyonu

Organik çözgen türü: MIBK, Organik Çözgen Hacmi: 40 μL , Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.37 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Tuzaklama süresi: 2.0 min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 2.0 mm

Tuzaklama süresinin etkisi

Biriktirme süresi 60 ile 600 saniye arasında incelendi. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi bu parametre optimize edilirken 5 dakikadan sonra sinyallerde kayda değer bir artış olmamasından dolayı optimum tuzaklama süresi 4 dk olarak seçilmiştir. 5 ve 10 min değerlerinin seçilmemesinin sebebi metodun gerçek örneklerle uygulanabilirliği açısından bu sürelerin çok uzun olmasıdır.



Şekil 4.19. YKT-AT-AAAS'de 1.0 M HNO₃'de 200 ng/mL Sb çözeltisi kullanarak tuzaklama süresinin optimizasyonu

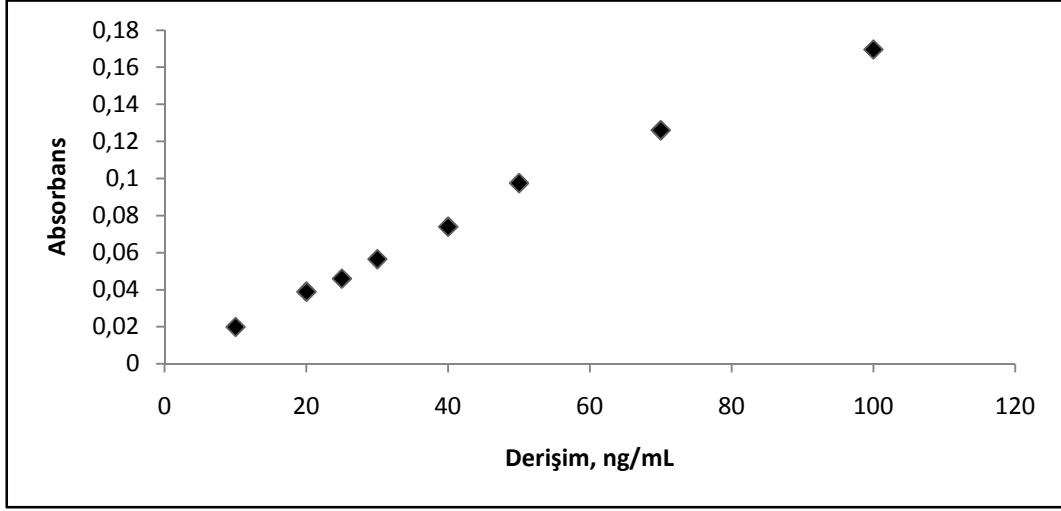
Organik çözügen türü: MIBK, Organik çözügen hacmi: 25 µL, Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 2.0 mm

Tablo 4.6. Sb tayininde YKT-AT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

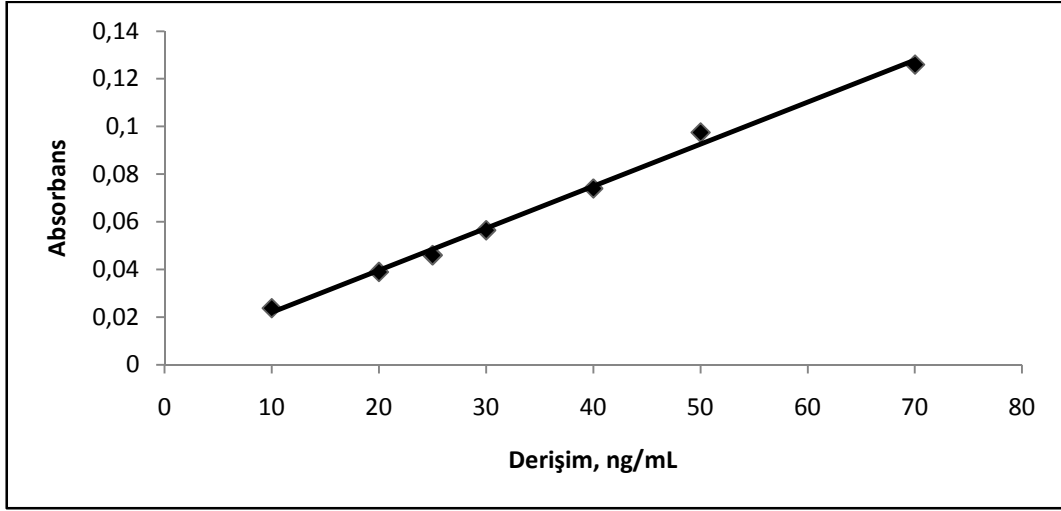
Parametreler	Optimize Edilmiş Şartlar
YKT ile Bek Arasındaki Yükseklik, <i>mm</i>	2.0
YKT İçinden Geçen Optik Işın Yolu Yüksekliği, <i>mm</i>	2.0
Asetilen Akış Hızı, <i>L/min</i>	0.37
Organik Çözügen Türü	MIBK
Organik Çözügen Hacmi, <i>µL</i>	40
Asit Türü ve Derişimi	1.0 M HNO ₃
Tuzaklama Periyodu, <i>min</i>	4.0

YKT-AT-AAAS Metodu için Kalibrasyon Grafiği

Tablo 4.6.'daki şartlarda 10.0-100.0 ng/mL arasındaki derişimlerde Sb çözeltilerinin Şekil 4.20'de belirtilen absorbans değerleri ölçüldü. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi kalibrasyon grafiği 10.0-50.0 ng/mL arasında doğrusaldır. Bu doğrusal aralık için en iyi denklem ve korelasyon katsayısı sırasıyla $A=0.0019D - 0.0001$ ve 0.9961'dir.



Şekil 4.20. YKT-AT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiğı



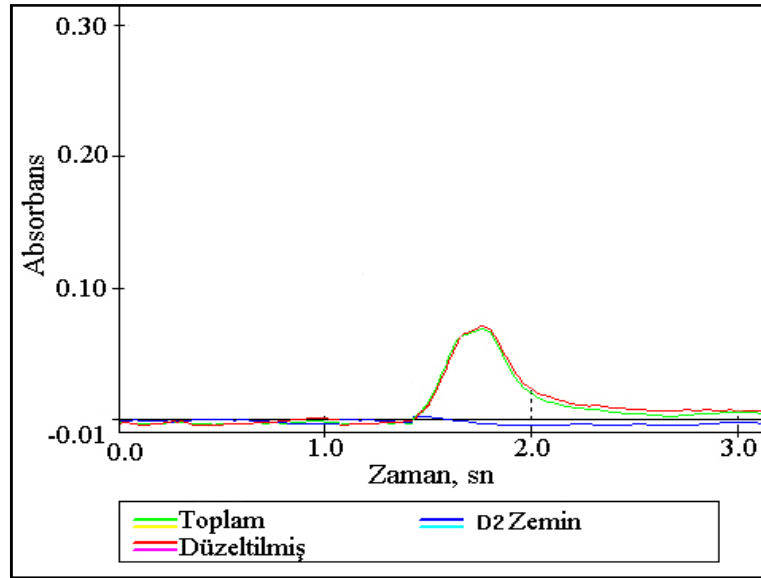
Şekil 4.21. YKT-AT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiğı

Tablo 4.7’de görüldüğü gibi AAAS’ye kıyasla duyarlılıkta 368 kat zenginleştirme elde edilmiştir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 2.33 ng/mL ve 7.76 ng/mL olarak hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerleri 10 ng/mL Sb çözeltisinden 10 ölçüm alınarak hesaplanmıştır. C_0 değeri 25 ng/mL Sb çözeltisine göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. Sb tayini için YKT-AT-AAAS metodunun analitik değeriendirme

Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL	3.85
Tayin Sınırı (LOQ), ng/mL	12.8
Karakteristik Konsantrasyon (C_0), ng/mL	2.36
Karakteristik Kütle (m_0) ng	59.0
Zenginleştirme Faktörü (E)	368

YKT-AT-AAAS metodunun doğrusal aralığı içinde yer alan 1.0 M HNO₃ içinde 40 ng/mL Sb çözeltisi için sinyal Şekil 4.22’de görülmektedir.



Şekil 4.22 1.0 M HCl içinde 40 ng/mL Sb çözeltisi için YKT-AT-AAAS’nin absorbans sinyali

4.1.4. YKT-AT-AAAS metodu ile balata örneklerinde Sb tayini sonuçları

Balata örnekleri, Bölüm 3.5’de söz edildiği gibi hazırlandıktan sonra Tablo 4.6’da belirtilen şartlarda YKT-AT-AAAS metodu ile analilenerek Sb tayini yapıldı. Tayin sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8. YKT-AT-AAAS metodu ile balata örneklerinde Sb tayini sonuçları

Örnek	Absorbans	Sonuç, $\mu\text{g/g}$
1. Balata	0.106	21.6 ± 1.0
	0.099	
2. Balata	0.091	17.2 ± 2.9
	0.072	

4.1.5. Kaplanmış YKT-AT-AAAS metodunun optimizasyonları

Bu aşamanın amacı, daha iyi tayin sınırı elde edebilmek ve kuvarstan daha iyi bir tuzaklama yüzeyi elde edebilmektir. Yeni bir yüzey üzerinde analit atomlarının verimli bir şekilde tuzaklanmasının yanı sıra, başarılı bir salıverme de önemlidir. Bunu

sağlayabilmek için öncelikle farklı kaplama materyallerinin absorpsiyon sinyallerine etkisi incelenmiştir.

YKT-AT-AAAS metodu için kaplama maddesinin incelenmesi

Kaplama maddesinin seçimindeki en önemli nokta, kaplama maddesinin erime noktasının analitin buharlaşma sıcaklığından daha yüksek olmasıdır. Tayini yapılan element tuzaklandıktan sonra kaplanmış yüzeyden yeniden buharlaştığında kaplama yüzeyinde kayıp olmaması önemlidir. Kaplama materyalleri olarak Ta, Zr, Mo, Ti ve Au metalleri kullanıldı. Kaplama prosedürü Bölüm 3.4’de anlatılmıştır.

Tablo 4.9’da görüldüğü gibi, en yüksek standart sapma Mo kaplanmış YKT’de elde edilmiştir. Standart sapmalar ve kaplanmamış YKT’ye göre absorbanslar kıyaslandığında Sb için en uygun yüzeyin kuvars olduğu görülmektedir. Au kaplanmış YKT diğer metallerle kaplanmış diğer YKT’lere göre düşük standart sapma değerine sahip olmasına rağmen absorbans değeri olarak kaplanmamış YKT ile nispeten aynı olmasından dolayı kaplama materyalinin duyarlık artışına olanak sağlamadığına karar verilmiştir.

Tablo 4.9. YKT-AT-AAAS metodu için, 100 ng/mL Sb sinyalleri üzerinde kaplama maddesinin etkisi

YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içindeki optik ışın yolu yüksekliği: 2.0 mm, Asetilen akış hızı: 0.37 L/min, Hava akış hızı: 3.9 L/min, Organik çözgen türü: MIBK, Organik çözgen hacmi: 40 µL, Örnek akış hızı: 6.25 mL/min, Tuzaklama süresi: 4.0 min

	Absorbans	% Standart Sapma (N=3)
Kaplanmamış YKT	0.150	2.03
Au kaplanmış YKT	0.153	2.94
Ta kaplanmış YKT	0.102	5.96
Mo kaplanmış YKT	0.101	7.89
Ti kaplanmış YKT	0.094	-
Zr kaplanmış YKT	0.088	4.69

4.1.6. İncelenen metotların değerlendirilmesi ve doğruluk test sonuçları

Optimize edilmiş şartlar altında 4 metot incelenmiş, duyarlık artışı sağlanan üç metot için optimum şartlar altında kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Tayin sınırı, 3s/m, gözlenebilme sınırı, 10s/m, ve karakteristik konsantrasyon hesaplandı. Bütün metotlarda duyarlıktaki artışlar karakteristik konsantrasyonlara göre AAAS ile kıyaslanarak

hesaplandı. Sb tayini için çalışılan yöntemler ve ilgili değerlendirmeler Tablo 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10. Sb tayini için çalışılan yöntemlerin kıyaslanması

$$E_t = E / \text{tuzaklama süresi}, E_v = E / v_{\text{toplam}}$$

	AAAS	YKT-AAAS	YKT-AT-AAAS
Gözlenebilme Sınırı, LOD, 3s/m, $N=10$ ng/mL	7.0×10^2	3.5×10^2	3.85
Tayin Sınırı, LOQ, 10s/m $N=10$ ng/mL	2.33×10^3	1.17×10^3	12.84
Karakteristik Konsantrasyon, C_0 , ng/mL	8.7×10^2	3.9×10^2	2.36
Karakteristik Kütle, m_0, ng	-	-	59
Zenginleştirme Faktörü, E	1	2.2	369
E_t , min ⁻¹	-	-	92.2
E_v , mL ⁻¹	-	-	14.7
Etkin Aralık, ng/mL	$5 \times 10^3 - 50 \times 10^3$	$2 \times 10^3 - 30 \times 10^3$	10-70

YKT-AT-AAAS metodunun doğruluğunu test etmek için standart referans materyal, SRM, SCP Science EnviroMAT-Waste Water, Low (EU-L-2) kullanıldı. Metodun doğrusal aralığı içinde, kalibrasyon grafiğinin doğruluğunu test etmek için uygulanan SRM'den üç tekrar şeklinde ölçüm alındı. Sonuçlar Tablo 4.11'de belirtildiği gibi, YKT-AT-AAAS metodu için % 95 güven aralığında sertifikalı değer aralığına düşmektedir.

Tablo 4.11. Sb tayininde YKT-AT-AAAS metodu için doğruluk test sonuçları

SCP Science EnviroMAT, Waste Water, Low (EU-L-2)	Sertifikalı Değer, ng/mL	Deneysel Değer, ng/mL
	19.0 ± 1.0	16.8 ± 1.4

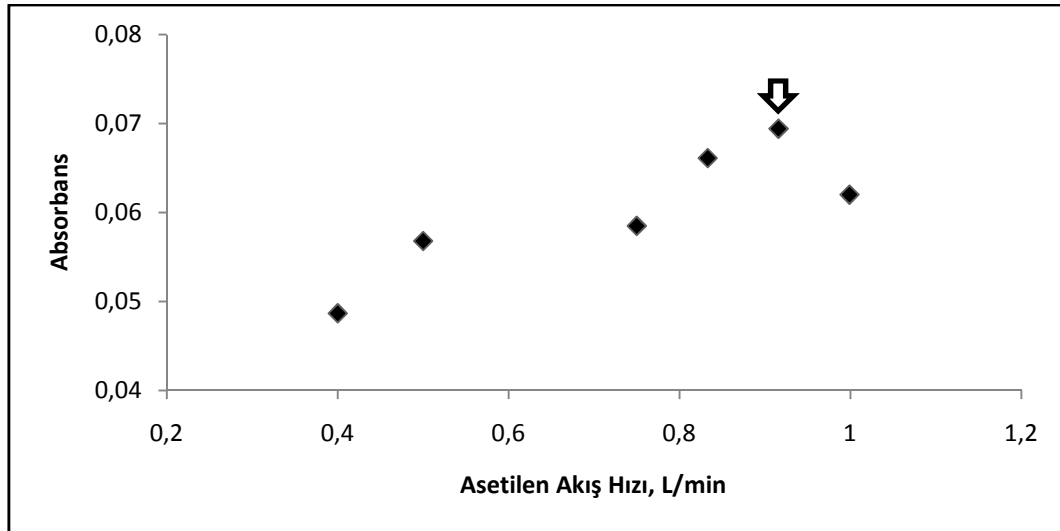
4.2. Selenyum Tayini için Optimizasyonlar

4.2.1. AAAS metodunun optimizasyonları

Bu başlık altında selenyum herhangi bir YKT aygıtı olmadan bilinen AAAS tekniği ile tayin edilmiştir. Bu yöntem için iki parametre optimize edilmiştir; *asetilen akış hızı*, *bek yüksekliği*. Optimizasyonlar 0.10 M HCl içinde 20.0 µg/mL Se kullanılarak yapılmıştır.

Asetilen akış hızının optimizasyonu

Asetilen akış hızı, hava akış hızı 4.37 L/min iken örnek akış hızı 5 mL/min’de sabit tutularak optimize edildi. AAAS ile Se tayini için stokiyometrik bir alev oluşturmak için Şekil 4.23’de görüldüğü gibi, yakıt akış hızı arttırılırken absorbanstaki değişim izlendi. Böylece en uygun asetilen akış hızı 0.9 L/min olarak optimize edildi.

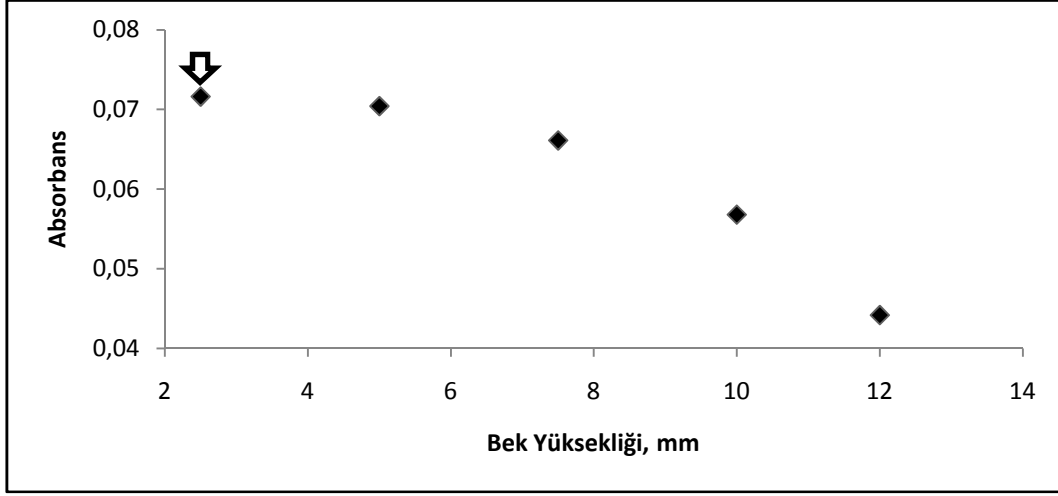


Şekil 4.23. AAAS’de 0.10 M HCl ortamında 20 µg/mL Se kullanımı ile yakıt akış hızının optimizasyonu

Örnek Akış Hızı: 5 mL/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Bek yüksekliği: 2.5 mm

Bek yüksekliğinin optimizasyonu

Asetilen akış hızı için en uygun değer belirlendikten sonra bek yüksekliği Şekil 4.24’de görüldüğü gibi optimize edildi. En uygun bek yüksekliği 2.5 mm olarak belirlendi. 2.5 mm’den daha az yükseklikte ışın yolu kapandığından dolayı ölçüm alınamadı.



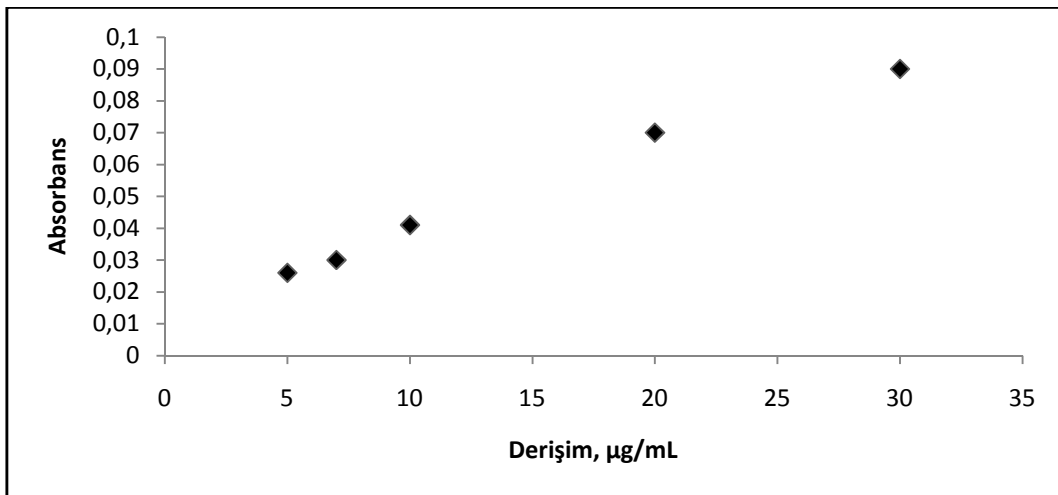
Şekil 4.24. AAAS’de 20 µg/mL Se kullanımı ile bek yüksekliğinin optimizasyonu
Asetilen akış hızı: 0.9 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Örnek akış hızı: 5 mL/min

Tablo 4.12. Se tayininde AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

Asetilen Akış Hızı, <i>L/min.</i>	0.9
Bek Yüksekliği, <i>mm</i>	2.5

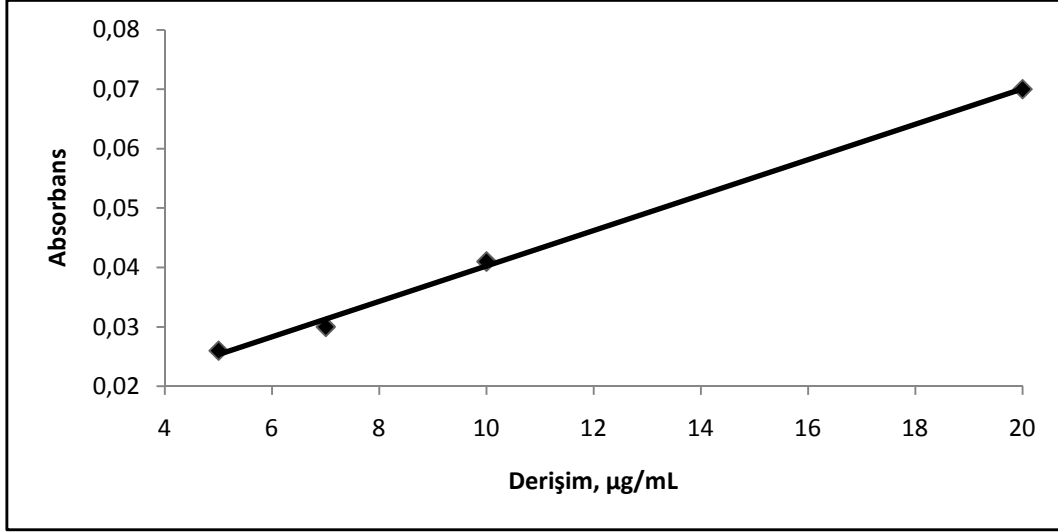
AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

Tablo 4.12’deki optimize edilen şartlarda, Şekil 4.25’de görüldüğü üzere 5.0-30.0 µg/mL arasındaki derişimlerde Se çözeltilerinin absorbans değerleri ölçüldü. Optimize edilmiş şartlar altında Şekil 4.26’da görüldüğü gibi etkin aralığın 5.0-20.0 µg/mL arasında olduğu belirlenmiştir. Doğru denklemi ve korelasyon katsayısı sırasıyla $A = 0.003D + 0.0104$ ve 0.9977’dir.



Şekil 4.25. AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

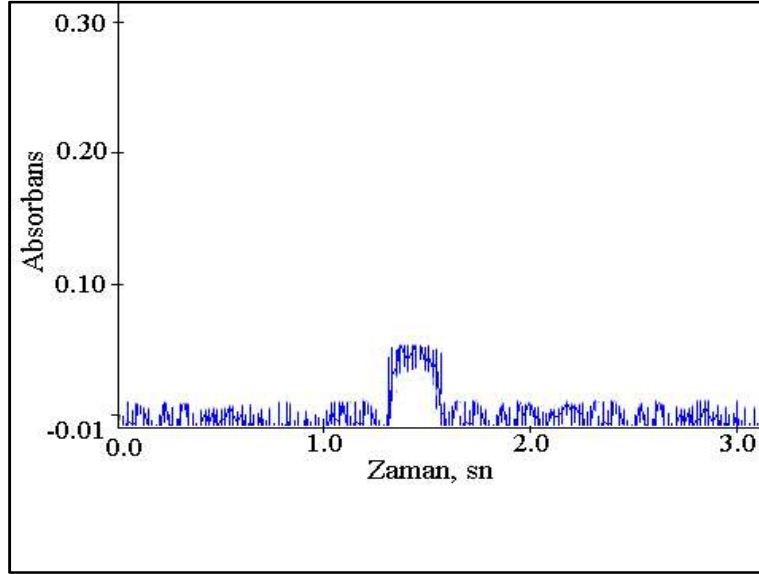
Asetilen akış hızı: 0.9 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Örnek akış hızı: 5 mL/min,
Bek yüksekliği: 2.5 mm.



Şekil 4.26. AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiğı

Asetilen akış hızı 0.9 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Örnek akış hızı: 5 mL/min, Bek yüksekliğı: 2.5 mm.

AAAS metodunun doğrusal aralığı içinde yer alan 0.10 M HCl içinde 10 µg/mL Se çözeltisi için için tipik absorpsiyon sinyali Şekil 4.27’de görölmektedir.



Şekil 4.27. 0.10 M HCl içinde 10 µg/mL Se çözeltisi için AAAS’nin absorbans sinyali

Tablo 4.13’de göröldüğü gibi LOD, LOQ değerleri sırasıyla 0.63 µg/mL ve 2.11 µg/mL, karakteristik konsantrasyon 1.06 µg/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 5 µg/mL Se çözeltisinden 10 ölçüm alınarak, C_0 değeri ise 10 µg/mL Se çözeltisine göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.13. Se tayininde AAAS'nin analitik değerlendirmesi

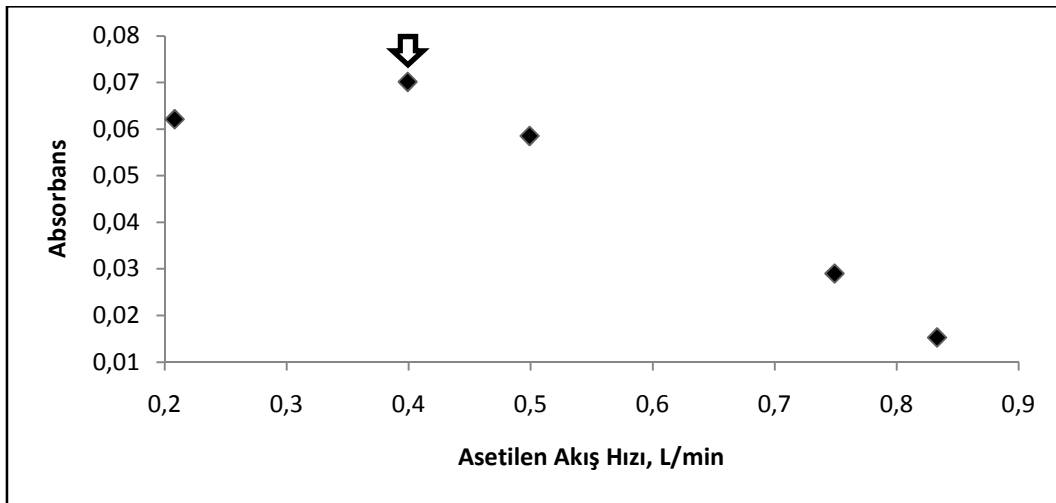
Gözlenebilme Sınırı (LOD), $\mu\text{g/mL}$	0.63
Tayin Sınırı (LOQ), $\mu\text{g/mL}$	2.11
Karakteristik Konsantrasyon (C_0), $\mu\text{g/mL}$	1.06

4.2.2. YKT-AAAS metodunun optimizasyonları

Bu aşamada, bek üzerine yerleştirilmiş yarıklı kuvars tüp Se atomlarının alev üzerinde daha çok oyalanmasını sağlayarak duyarlık artışına olanak sağlayacağı düşünöldü. Yarıklı kuvars bek üzerine yerleştirilirken, alev alt yarıktan girip üst yarıktan çıkacak şekilde ayarlandı. Optik ışın yolu tüpün merkezinden geçecek şekilde ayarlanıp, örnek çözeltisi alev ortamına püskürtöldü. *Asetilen akış hızı, YKT ile bek arasındaki yükseklik* en iyi duyarlığı bulabilmek için optimize edildi. Bütün optimizasyonlarda 0.10 M HCl'deki 5 $\mu\text{g/mL}$ Se standart çözeltisi kullanıldı.

Asetilen akış hızının optimizasyonu

Optimum asetilen akış hızı Şekil 4.28'de göröldüğü gibi 0.4 L/min olarak bulunmuştur. Asetilen akış hızı arttıkça Se atomlarının YKT'nin iç yüzeyinde oyalanması azaldığından absorbans sinyallerinde azalma gözlenmiştir.

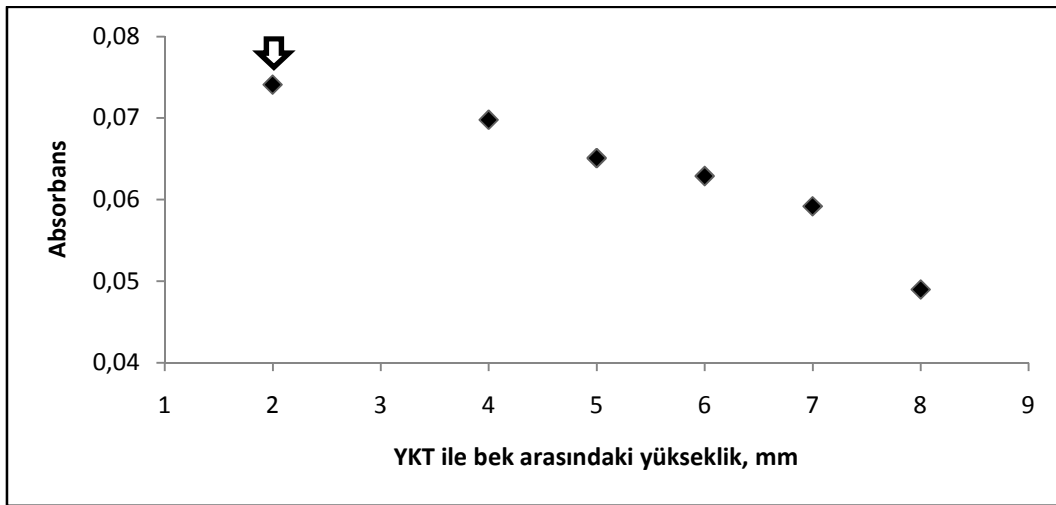


Şekil 4.28. YKT-AAAS'de 5.0 $\mu\text{g/mL}$ Se çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu

Örnek akış hızı: 5 mL/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 5 mm

YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

Optimize edilmesi gereken diğer önemli parametre ise YKT ile bek arasındaki yüksekliktir. 2.0-8.0 mm arasındaki yükseklikler denenmiş, optimum yükseklik Şekil 4.29’da görüldüğü gibi 2.0 mm olarak belirlenmiştir. Bu parametrenin optimize edilmesiyle görülmüştür ki bek YKT’ye ne kadar yakın olursa sinyalde o kadar artış gözlenmektedir.



Şekil 4.29. YKT-AAAS’de 5 µg/mL Se kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğinin optimizasyonu

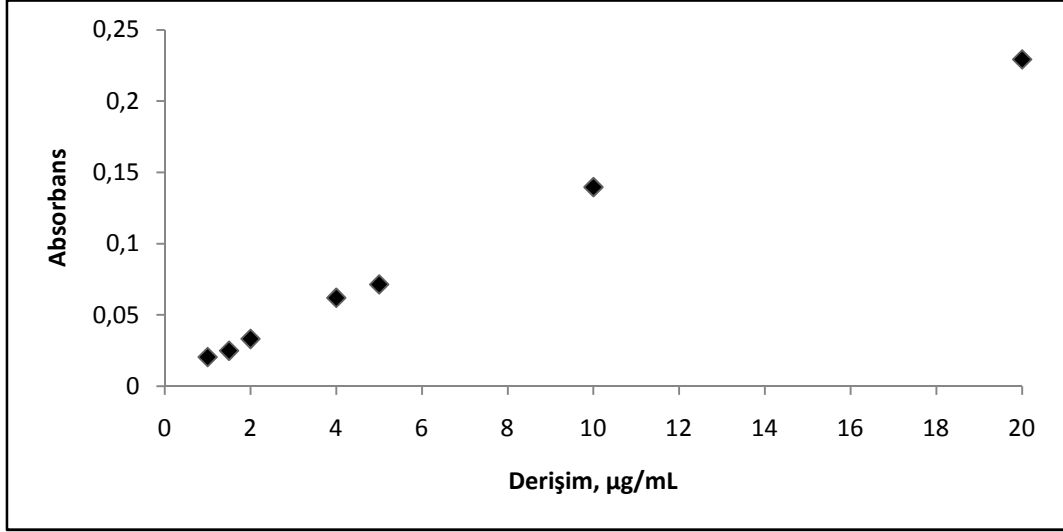
Asetilen akış hızı: 0.4 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min., Örnek akış hızı: 5 mL/min

Tablo 4.14. Se tayininde YKT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

Asetilen Akış Hızı, <i>L/min.</i>	0.9
YKT ile Bek Arasındaki Yükseklik, <i>mm</i>	2.5

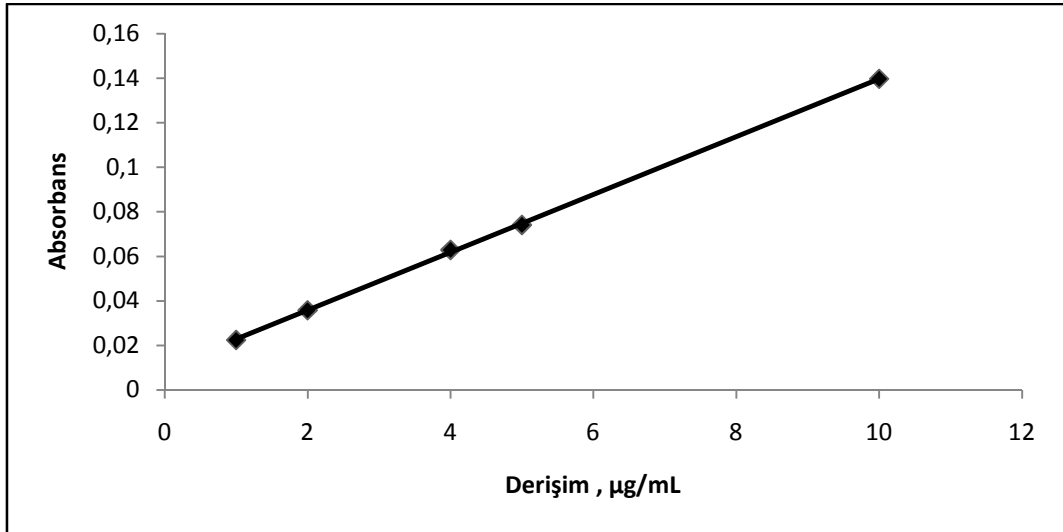
YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

Tablo 4.14’de belirtilen şartlarda çizilen kalibrasyon grafiği, Şekil 4.30, için 1.0-20 µg/mL Se çözeltileri kullanıldı. Doğrusal aralık Şekil 4.31’de görüldüğü gibi 1.0-10.0 µg/mL arasında tespit edilmiştir. Korelasyon katsayısı ve doğru denklemi sırasıyla 0.9998 ve $A = 0.013D + 0.0099$ ’dir.



Şekil 4.30. YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

Asetilen akış hızı: 0.4 L/min, Örnek akış hızı: 5 mL/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm



Şekil 4.31. YKT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği

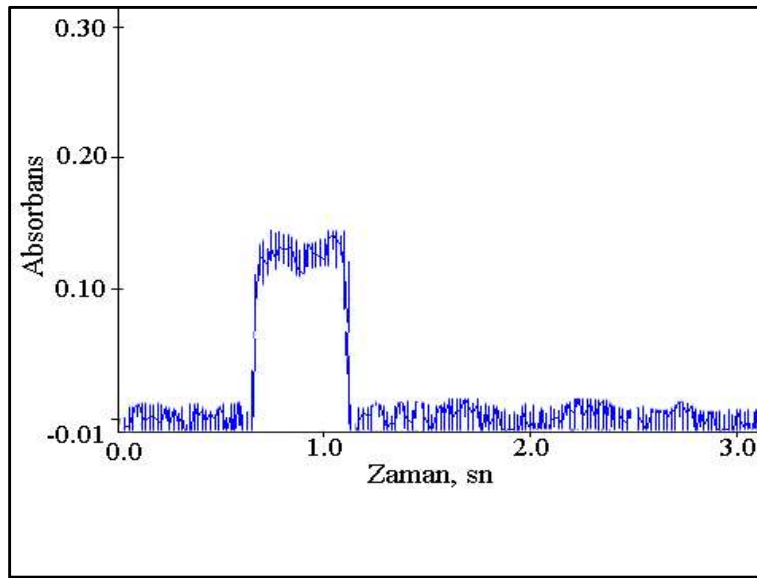
Asetilen akış hızı: 0.4 L/min, Örnek akış hızı: 5 mL/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm

Tablo 4.15’de görüldüğü gibi LOD, LOQ değerleri sırasıyla 0.07 µg/mL ve 0.24 µg/mL olarak hesaplandı. Karakteristik konsantrasyon 0.29 µg/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 1 µg/mL Sb çözeltisinden 10 ölçüm alınarak hesaplandı. C_0 değeri 5 µg/mL değerine göre hesaplanmıştır. Bilinen AAAS’ye göre duyarlılıkta 3.65 kat artış sağlanmıştır.

Tablo 4.15. Se tayininde YKT-AAAS'nin analitik değerlendirmesi

Gözlenebilme Sınırı (LOD), $\mu\text{g/mL}$	0.07
Tayin Sınırı (LOQ), $\mu\text{g/mL}$	0.24
Karakteristik Konsantrasyon (C_0), $\mu\text{g/mL}$	0.29
Zenginleştirme Faktörü (E)	3.65

AAAS metodunun doğrusal aralığı içinde yer alan 0.10 M HCl içinde 10 $\mu\text{g/mL}$ Se çözeltisi için tipik absorpsiyon sinyali Şekil 4.32'de görölmektedir.



Şekil 4.32. 0.1 M HCl içinde 10 $\mu\text{g/mL}$ Se çözeltisi için YKT-AAAS'nin absorbans sinyali

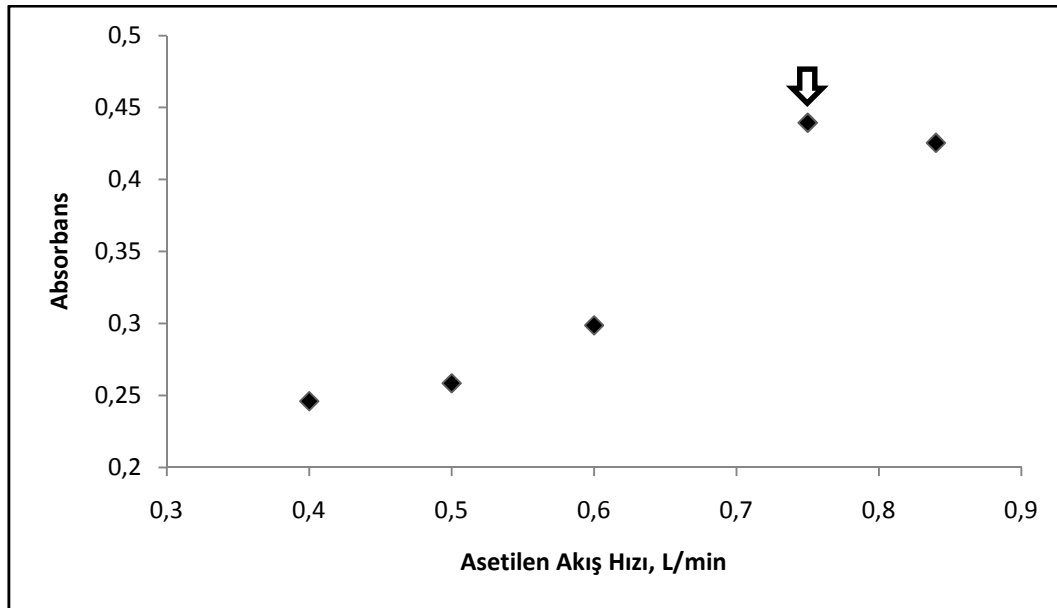
4.2.3. YKT-AT-AAAS metodunun optimizasyonları

Se çözeltisi yarıklı kuvars tüpün içine, yakıtça fakir bir alevin varlığında belirli bir süre, püskürtüldü. Yarıklı kuvars tüpün iç yüzeyinde analit atomlarının birikmesinden sonra, örnek çözeltisinin püskürtülmesi durduruldu ve mikrolitre seviyesinde bir hacimde belirli organik çözgenler aleve gönderildi. Organik çözgen püskürtülmesinden sonra yarıklı kuvars tüpün iç yüzeyinden yayılan atomların kısa süreli bir sinyal verdiği gözlemlendi. Üzerinde çalışılan parametre değerleri değiştirilirken diğer parametreler sabit tutularak bütün parametreler sabit olana kadar döngüler tekrarlandı.

Optimize edilmiş olan parametreler, *yakıcı başlığa göre yarıklı kuvars tüpün giriş yarığının yüksekliği, asetilen akış hızı, analitin tuzaklama süresi, organik çözgenin türü ve hacmidir*. Tüm optimizasyonlar 1 $\mu\text{g/mL}$ Se çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.

Asetilen akış hızı optimizasyonu

Asetilen akış hızı, hava akış hızı 4.37 L/min olarak sabit olduğu durumda, optimize edilmiş olup, akış hızının artması sıcaklıkta da artışa neden olduğu düşünülmüştür. Asetilen akış hızı belli bir değerden sonra daha da artırıldığında, Şekil 4.33.'de görüldüğü gibi, analite ait sinyallerde düşüşe sebep olmuştur. Belirtilen şartlarda optimum asetilen akış hızı 0.75 L/min olarak seçilmiştir.



Şekil 4.33. YKT-AT-AAAS'de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu

Organik çözügen olarak 60 µL MIBK, Örnek akış hızı: 6.0 mL/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Tuzaklama süresi 2.0 min, yakıcı başlıktan YKT'nin yüksekliği: 4 mm

Organik çözügenlerin etkisi

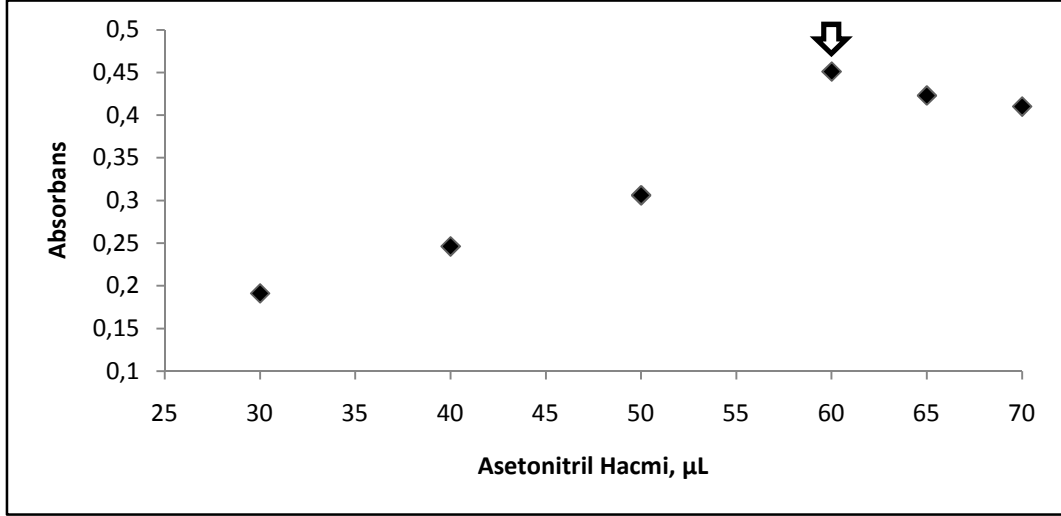
YKT-AT-AAAS'de, organik çözügenlerin püskürtülmesi YKT'nin iç yüzeyinde tuzaklanan atomların yeniden buharlaşmasına neden olan alev şartlarının geçici değişmesine neden olur. Bunun sonucunda, yeniden buharlaşma aşamasında en uygun alev şartlarını bulmak için, metil izobütil keton, asetonitril, dimetoksi etan, kloroform gibi pek çok organik çözügen türü incelendi. Tablo 4.16.'da görüldüğü gibi en uygun organik çözügen olarak asetonitril olarak belirlendi.

Tablo 4.16. YKT-AT-AAAS metodu için Se sinyalleri üzerinde organik çözenlerin etkisi
Organik çözen hacmi: 60 µL, Örnek akış hızı: 5.0 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.75 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Tuzaklama süresi 2.0 min, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 4 mm, 1 µg/mL Se çözeltisi.

Organik Çözen Türü	Absorbans
MIBK	0.44
⇒ Asetonitril	0.47
Dimetoksi Etan	0.35
Etil Alkol	Sinyal yok
Sek. Bütanol	Sinyal yok
1-4 Dioksan	Sinyal yok
Kloroform	Sinyal yok
Diklor Metan	Sinyal yok
Metanol	Sinyal yok
DMF	Sinyal yok
2 Pentanol	Sinyal yok
2 Propanol	Sinyal yok
1 Bütanol	Sinyal yok

Organik çözen hacminin optimizasyonu

Kullanılan organik çözenin miktarı en yüksek sinyal elde edilebilmek için tuzaklanan atomların yeniden buharlaşabilmesi yeterli olmalıdır. Şekil 4.34’de görüldüğü gibi organik çözen miktarı arttıkça sinyallerde artma gözlenmektedir. Bu şartlarda en uygun hacim olarak 60 µL seçilmiştir. Bu değerden daha yüksek olan değerlerin seçilmemesinin sebebi sinyallerin kararlı olmaması ve YKT içinde islenme gözlenmesidir.

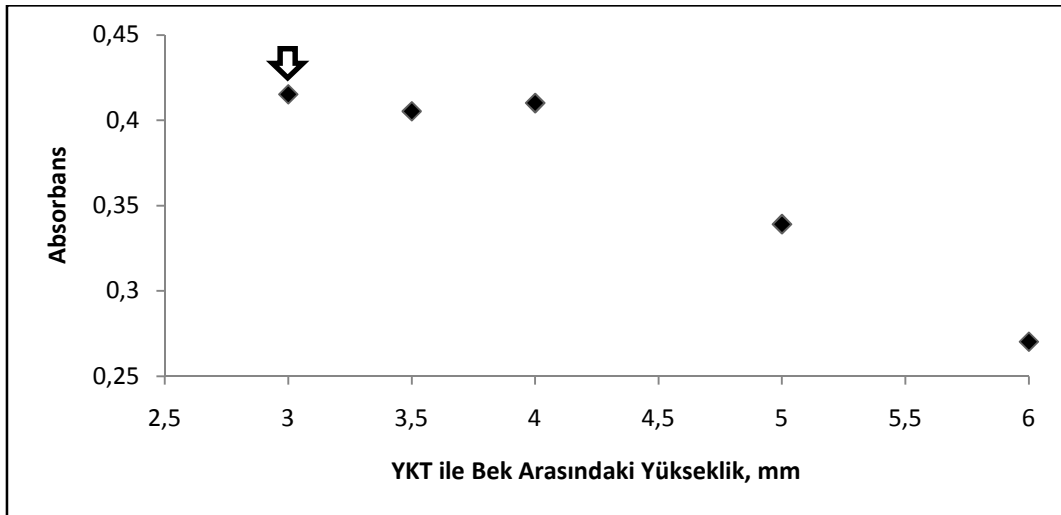


Şekil 4.34. YKT-AT-AAAS’de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak organik çözgen hacminin optimizasyonu

Organik çözgen türü: Asetonitril, Örnek akış hızı: 6.0 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.75 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min, Tuzaklama süresi 2.0 min, yakıcı başlıktan YKT’nin yüksekliği: 4 mm

YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

YKT-AT-AAAS metodunda başka bir optimizasyon parametresi de yarıklı kuvars tüp ile bek arasındaki yüksekliktir. Belirli bir yükseklikten sonra YKT içine atomların girmesi zor olabileceği ve alev bölgesinde sıcaklık farkının olabileceğinden absorbans sinyallerinde azalmanın olabileceği düşünülmüştür. Şekil 4.35’de görüldüğü gibi en uygun yükseklik 3 mm olarak belirlenmiştir.

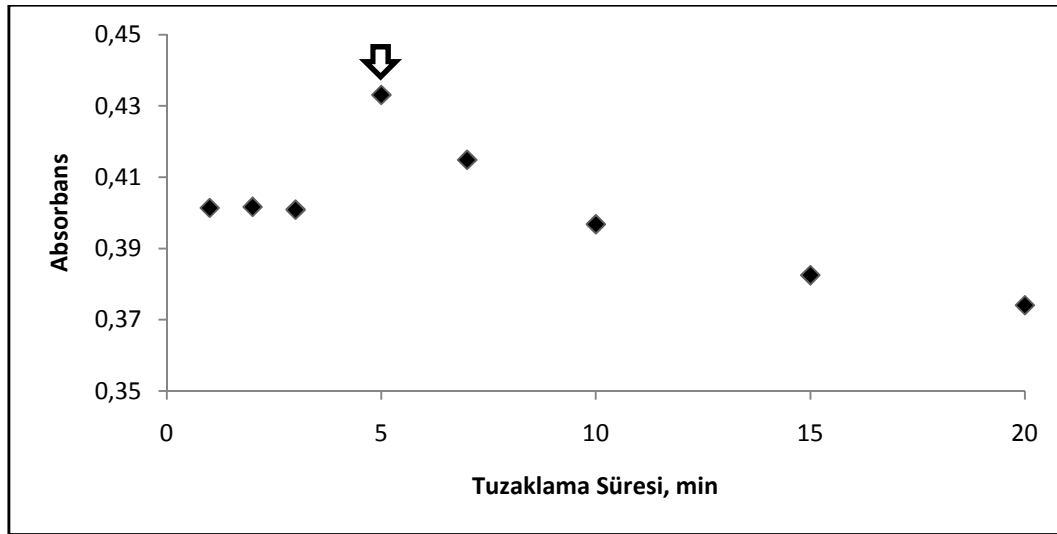


Şekil 4.35. YKT-AT-AAAS’de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu

Organik çözgen türü: Asetonitril, Organik çözgen hacmi: 60 µL, Örnek akış hızı: 6.0 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.75 L/min, Hava akış hızı: 4.37 L/min Tuzaklama süresi: 2.0 min

Tuzaklama süresinin etkisi

Biriktirme süresi 60 ile 1200 saniye arasında incelendi. Şekil 4.36’da görüldüğü gibi bu parametre optimize edilirken 7 dakikadan daha uzun süreçlerde biriktirmeler için Se’un absorbands sinyallerinde düşme gözlemlendi. En uygun tuzaklama süresi olarak 5 dakika seçilmiştir.



Şekil 4.36. YKT-AT-AAAS’de 1 µg/mL Se çözeltisi kullanarak tuzaklama süresinin optimizasyonu

Organik çözgen türü: Asetonitril, Organik çözgen hacmi: 60 µL, Örnek akış hızı: 6.0 mL/min, Asetilen akış hızı: 0.75 L/min, Hava akış hızı: 4.373 L/min, Yarıklı kuvars tüpün yakıcı başlıktan yüksekliği: 3.0 mm

YKT-AT-AAAS metodu için tüm parametrelerin optimum değerleri Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

Tablo 4.17. Se tayininde YKT-AT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

Parametreler	Optimize Edilmiş Şartlar
Organik Çözgen Türü	Asetonitril
Örnek Akış Hızı, mL/min	6.0
Organik Çözgen Hacmi, µL	60
Tuzaklama Süresi, min	5.0
YKT ile bek arasındaki yükseklik, mm	3.0
Asetilen Akış Hızı	0.75

YKT-AT-AAAS metodunun değeriendirilmesi

YKT-AT-AAAS metodunda Tablo 4.17’de belirtilen optimum şartlar altında 0.25-2.0 µg/mL Se konsantrasyonlarında çalışılmış olup absorpsiyon sinyallerinin artan Se konsantrasyonlarıyla ilişkili olmadığı, yani Se konsantrasyonunun artışıyla sinyallerde düzenli bir artış gözlenememiştir. Buradan kuvarsın Se atomları için uygun bir tuzak yüzeyi olmadığı anlaşılmıştır. Se tayini için uygun tuzaklama ortamı oluşturmak üzere YKT’nin iç yüzeyi çeşitli kaplama materyalleri , Zr, Mo ve Ta, ile kaplanmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda adı geçen metallerle kaplanmış yüzeyin de Se önderiştirmesi için uygun olmadığı, 1 µg/mL Se’a ait absorpsiyon sinyallerinin YKT, YKT-AT metotlarıyla elde edilen sinyalleriyle aynı olmasından anlaşılmıştır.

4.2.4. Se tayini için incelenen metotların değeriendirilmesi

Se tayini için incelenen AAAS ve YKT-AAAS metotlarının analitik değeriendirmesi Tablo 4.18’de gösterilmiştir.

Tablo 4.18. Se tayini için çalışılan yöntemlerin kıyaslanması

	AAAS	YKT-AAAS
Gözlenebilme Sınırı , LOD, 3s/m, $N=10$, µg/mL	0.63	0.07
Tayin Sınırı , LOQ, 10s/m $N=10$, µg/mL	2.11	0.24
Karakteristik Konsantrasyon , C_0 , µg/mL	1.06	0.29
Zenginleştirme Faktörü , E	1.00	3.65
Etkin Aralık , µg/mL	5-20	1-10

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının temel amacı, yarıklı kuvars tüp atom tuzak kullanarak alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile antimon ve selenyum tayini için, doğru, kesinliği yüksek ve duyarlı bir metot geliştirmektir.

Çalışmanın ilk aşamasında öncelikle yukarıda adı geçen elementler için bilinen alevli AAS ile uygun çalışma koşulları belirlenmiş, akabinde bu koşullardan yola çıkılarak analit atomlarının ışın yolu üzerinde alıkonma süresini artırmak amacıyla alev üzerine 180° açılı kesilmiş yarıklı kuvars tüp yerleştirilerek çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda, Tablo 5.1’de gösterildiği gibi, Sb ve Se için sırasıyla gözlenebilme sınırları, 3s/m, 350 ng/mL ve 70 ng/mL, karakteristik konsantrasyonları 390 ng/mL ve 290 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Duyarlıkta bilinen AAS’ye göre, antimon için 2.2 kat, selenyum için ise 3.65 katlık bir artma gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise yarıklı kuvars tüp bu kez tuzaklama materyali olarak kullanılmıştır. Bu aşamada optimize edilen tüm parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunlardan en önemli ikisi: alev/YKT sıcaklığını önemli ölçüde etkilediği için asetilen akış hızı ve tutuklanan analit derişimini etkilediği için de tuzaklama periyodudur. Burada antimon ve selenyum için sırasıyla optimum tuzaklama süreleri 4.0 ve 5.0 dakika olarak belirlenmiştir.

Bu aşamada yapılan çalışmalar sonucunda Se konsantrasyonunun artışıyla sinyallerde düzenli bir artış elde edilememiştir. Buradan kuvarsın Se atomları için uygun bir tuzak yüzeyi olmadığı anlaşılmıştır. Se tayini için uygun tuzaklama ortamı oluşturmak üzere YKT’nin iç yüzeyi çeşitli kaplama materyalleri, Zr, Mo ve Ta ile kaplanmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda adı geçen metallerle kaplanmış yüzeyin de Se önderiştirmesi için uygun olmadığı, 1 µg/mL Se’a ait absorpsiyon sinyallerinin YKT, YKT-AT metotlarıyla elde edilen sinyalleriyle aynı olmasından anlaşılmıştır.

Sb için gözlenebilme sınırı, 3s/m, 3.85 ng/mL, karakteristik konsantrasyon 2.36 ng/mL, karakteristik kütle 59 ng olarak hesaplanmış, duyarlıkta ise bilinen AAS ile karşılaştırıldığında 369 kat, toplama süresine göre 92.2 dk⁻¹ kat, hacme göre ise 14.7 mL⁻¹ katlık bir artış sağlanmıştır. Geliştirilmiş olan bu yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla SCP Science EnviroMAT Waste Water Low (EU-L-2) standart referans materyal çözeltisi kullanılmıştır. YKT-AT-AAAS metoduyla elde edilen Sb düzeyinin SRM içeriğiyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.1 Sb ve Se tayini için kullanılan metotların analitik değ erlendirmesi

	Sb			Se	
	AAAS	YKT-AAAS	YKT-AT-AAAS	AAAS	YKT-AAAS
LOD , 3s/m, $N=10$ ng/mL	7.0×10^2	3.5×10^2	3.85	6.3×10^2	70
LOQ , 10s/m $N=10$ ng/mL	2.33×10^3	1.17×10^3	12.84	2.11×10^3	2.4×10^2
C₀ , ng/mL	8.7×10^2	3.9×10^2	2.36	1.06×10^3	2.9×10^2
m₀ , ng	-	-	59	-	-
E	1	2.2	369	1	3.65
E_t , min ⁻¹	-	-	92.2	-	-
E_v , mL ⁻¹	-	-	14.7	-	-
Etkin Aralık , ng/mL	5×10^3 – 5×10^4	2×10^3 – 3×10^4	10-70	5×10^3 - 2×10^4	1×10^3 - 1×10^4

Bu metot için son olarak bir de fren balatası örneğinde Sb tayini uygulaması yapılmıştır. Analit miktarının örnekten örneğe farklı olacağı gerçeği bilinse de tayin edilen Sb düzeyinin [14]'deki çalışmalarla uyumlu olduğu da dikkati çekmektedir. Bu aşamanın sonucu olarak Sb için geliştirilmiş olan YKT-AT-AAAS yönteminin gerçek örneklerle uygulanabilirliği de kanıtlanmıştır.

Selenyum için ise tüm parametreler ayrıntılı bir şekilde optimize edilmesine karşın beklenen tuzaklama yanıtı elde edilememiştir. Çeşitli Se konsantrasyonları ve farklı toplama süreleri kullanılarak yapılan çalışmalarda Se atomuna ait absorpsiyon sinyallerinin herhangi bir şekilde artmadığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda kuvars yüzeyinin bu element atomları için uygun bir tuzaklama materyali olmadığına karar verilmiştir.

Çalışmanın bir diğer aşamasında bu kez daha iyi tuzaklama ortamı oluşturulacağı düşünülerek yarıklı kuvars tüpün iç yüzeyi Sb tayini için Au, Ta, Mo, Ti, Zr metalleri ile, Se tayini için de Mo, Zr, Ta metalleri ile kaplanarak, atom tuzak olarak, kullanıldı. Ancak, yapılan tüm çalışmalarda Sb ve Se için belirtilen metallerle kaplamanın herhangi bir şekilde duyarlılıkta bir iyileşmeye neden olmadığı anlaşılmış olmakla birlikte daha farklı kaplama materyalleri kullanılarak başarılabileceği tahmin edilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] O. Y. Ataman, *Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level*, **Spectrochimica Acta B**, 63 (2008) 825-834.
- [2] O. Y. Ataman, *Economical alternatives for high sensitivity in atomic spectrometry laboratory*, **Pak. J. Anal. Environ. Chem.** Vol. 8 (2007) 64-67.
- [3] R. J. Watling, *The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury*, **Anal. Chim. Acta**, 94 (1977) 181-186.
- [4] D.T. Burns, N. Chimpalee, M. Harriott, *Applications of slotted tube atom trap and flame atomic absorption spectrometry: determination of bismuth in copper based alloys with and without hydride generation*, **Anal. Chim. Acta**, 311 (1995) 93-97.
- [5] S. Kumser, "Atom trapping atomic absorption spectrometry using organic solvent aspiration", M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 1995.
- [6] B. Arı, "Development of sensitive analytical methods for thallium determination by atomic absorption spectrometry" M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2009.
- [7] İ. Demirtaş, "Lead determination by flame atomic absorption spectrometry using a slotted quartz tube atom trap and metal coatings" M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2009.
- [8] M. A. Bezerra, V. A. Lemos, J. S. Garcia, D. G. Silva, A. S. Araujo, M. A. Z. Arruda, *Thermospray generation directly into a flame furnace – An alternative to improve the detection power in atomic absorption spectrometry*, **Talanta** (2010) 437.
- [9] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, The McGraw-Hill Companies, New York, 2000, 412-413.
- [10] B. Izgi, S. Gucer, R. Jaćimović, *Determination of selenium in garlic (*Allium sativum*) by electrothermal atomic absorption spectrometry*, **Food Chem.** 99, (2006), 630-631.

- [11] I. Kula, Y. Arslan, S. Bakırdere, O. Y. Ataman, *A novel analytical system involving hydride generation and gold-coated W-coil trapping atomic absorption spectrometry for selenium determination at ng l⁻¹ level*, **Spectrochimica Acta B**, 63 (2008) 856-860.
- [12] S. Titretir, E. Kendüzler, Y. Arslan, İ. Kula, S. Bakırdere, O.Y. Ataman, *Determination of antimony by using tungsten trap atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta B**, 63 (2008) 875-876.
- [13] P. Smichowski, *Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols*, **Talanta**, 75 (2008) 3.
- [14] O. Uexküll, S. Skerfving, R. Doyle, M. Braungart, *Antimony in brake pads-a carcinogenic component?*, **J. Clean. Prod.**, 13 (2005) 19-31.
- [15] C. Lau, A. Held, R. Stephens, *Sensitivity enhancements to flame AAS by use of a flame atom trap*, **Can. J. Spectrosc.** 21 (1976) 100-104.
- [16] A. D. Turner, D. J. Roberts, *Improving the design of a water-cooled atom trap to increase sensitivity and precision*, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, vol. 10 (1995) 721-725.
- [17] L. A. Ellis, D. J. Roberts, *Further development of the "Bent" tube water cooled atom trap for arsenic, antimony, copper and manganese*, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, vol. 11 (1996) 259-263.
- [18] S. Han-wen, Z. Degiang, Y. Li-li, S. Jian-min, *Determination of cadmium and lead in urine by derivative flame atomic absorption spectrometry using the atom trapping technique*, **Spectrochimica Acta B**, 52 (1997) 727-734.
- [19] S. Jian-min, Y. Li-li, Z. Degiang, S. Han-wen, *Direct determination of silver at parts per billion level in waters by derivative flame atomic absorption spectrometry using the atom trapping technique*, **Analitica Chimica Acta**, 353 (1997) 79-84.
- [20] R. J. Watling, *The use of a slotted quartz tube for the analysis of trace metals in fresh water*, **Water S. A.** 3 (1977) 218-220.
- [21] R. J. Watling, *The use of a slotted quartz tube for determination of lead, zinc, cadmium, bismuth, cobalt, manganese and silver by atomic absorption spectrometry*, **Anal. Chim. Acta** 97 (1978) 395-398.

- [22] D.T. Burns, N. Chimpalee, M. Harriott, *Applications of slotted tube atom trap and flame atomic absorption spectrometry: determination of tin in copper based alloys after hydride generation*, **Fresenius J. Anal. Chem.** 349 (1994) 530-532.
- [23] D.T. Burns, N. Chimpalee, M. Harriott, *Applications of slotted tube atom trap and flame atomic absorption spectrometry: determination of bismuth in copper based alloys with and without hydride generation*, **Anal. Chim. Acta** 311 (1995) 93-97.
- [24] M. Yaman, *Determination of cadmium and lead in human urine by STAT-FAAS after enrichment on activated carbon*, **J. Anal. At. Spectrom.** 14 (1999) 275-278.
- [25] G. Kaya, M. Yaman, *Online preconcentration for the determination of lead, cadmium and copper by slotted tube atom trap (STAT)-flame atomic absorption spectrometry*, **Talanta**, 75 (2008) 1127.
- [26] A. D. Turner, D. J. Roberts, *Metal determinations with a novel slotted-tube water cooled atom trap*, **J. Anal. At. Spectrom.** 11 (1996) 231-234.
- [27] H. Matusiewicz, *Methods for improving the sensitivity in atom trapping flame atomic absorption spectrometry: analytical scheme for the direct determination of trace elements in beer*, **J. Anal. At. Spectrom.**, Vol. 12 (1997) 1287-1291.
- [28] H. Sun, L. Yang, D. Zhang, J. Sun, *Direct determination of cadmium at parts-per-billion level in waters by derivative atomic absorption spectrometry using atom trapping technique*, **Talanta** 44 (1997) 1979-1986.
- [29] D. K. Korkmaz, N. Ertaş, O. Y. Ataman, *A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta B** 57 (2002) 571-580.
- [30] J. Kratzer, J. Dedina, *Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for a atomic-absorption spectrometry*, **Anal. Bioanal. Chem.**, (2007) 793-800.
- [31] D. Korkmaz, C. Demir, F. Aydın, O. Y. Ataman, *Cold vapour generation and on-line trapping of cadmium species on quartz surface prior to detection by atomic absorption spectrometry*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 20 (2005) 46-52.

- [32] T. Cai, S. Li, *Sensitivity enhancement using nanometer silica particles on the surface of a quartz cell in mercury and selenium determination by vapor generation atomic absorption spectrometry*, **Microchim. Acta**, (2010) 11.
- [33] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká, *Multiple micro flame quartz tube atomizer – further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta B**, 57 (2002) 451-462.
- [34] S. Musil, J. Kratzer, M. Vobecký, J. Hovorka, O. Beneda, T. Matoušek, *Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species*, **Spectrochimica Acta B**, 64 (2009) 1240.
- [35] O. Cankur, N. Ertaş, O.Y.Ataman, *Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 17 (2002) 603-609.
- [36] F. Barbosa, S. S. Souza, F. J. Krug, *In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 17 (2002) 382-388.
- [37] X. Hou, *Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using iridium as a permanent chemical modifier*, **Spectrochimica Acta B**, 56 (2001) 203-214.
- [38] M. Xi, *Atomic absorption spectrometric determination of trace tellurium after hydride trapping platinum-coated tungsten coil*, **Microchemical J.**, 95 (2010) 320-325.
- [39] N. Ertaş, D. K. Korkmaz, S. Kumser, O. Y. Ataman, *Novel traps and atomization techniques for flame AAS*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 17 (2002) 1415-1420.
- [40] D. Korkmaz, S. Kumser, N. Ertaş, M. Mahmut, O. Y. Ataman, *Investigations on nature of re-volatilization from atom trap surfaces in flame AAS*, **J. Anal. At. Spectrom.** 17 (2002) 1610-1614.
- [41] D. Korkmaz, M. Mahmut, R. Helles, N. Ertaş, O. Y. Ataman, *Interference studies in slotted silica tube trap technique*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 18 (2003) 99-104.

- [42] M. Yaman, *Simultaneous enrichment of Cd, Pb, Ni, and Al and their determination in water by STAT-FAAS*, **Spectrosc. Lett.**, (2001) 763-773.
- [43] J. Kratzer, *Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry – Method optimization and analytical applications*, **Spectrochimica Acta B**, 63 (2008) 843-849.
- [44] H. Matusiewicz, *Determination cadmium and lead in reference materials by volatile species generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry*, **Microchemical J.**, 83 (2006) 17-23.
- [45] P. Wu, R. Liu, H. Berndt, Y. Lv, X. Hou, *Highly sensitive pneumatic nebulization flame furnace atomic absorption spectrometry: complete sample aerosol introduction and on-line preconcentration of cadmium by atom trap*, **J. Anal. At. Spectrom.**, (2008) 37-42.
- [46] O. Cankur, O. Y. Ataman, *Chemical vapor generation of Cd and on-line preconcentration on a resistively heated W-coil prior to determination by atomic absorption spectrometry using an unheated quartz absorption cell*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 22 (2007) 791-799.
- [47] N. Ertaş, Z. Aslan, J. F. Tyson, *Determination of lead by hydride generation atom trapping flame atomic absorption spectrometry*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 23 (2008) 223-228.
- [48] D.T. Burns, N. Chimpalee, M. Harriott, *Applications of slotted tube atom trap and flame atomic absorption spectrometry: determination of antimony in copper based alloys*, **Fresenius J. Anal. Chem.** 349 (1994) 527-529.
- [49] H. Matusiewicz, M. Krawczyk, *Determination of total antimony and inorganic antimony species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry: a new way to (ultra) trace speciation analysis*, **J. Anal. At. Spectrom.** 23 (2008) 43-53.

- [50] D. Korkmaz, J. Dědina, O. Y. Ataman, *Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multi atomizer for atomic absorption spectrometry*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 19 (2004) 255-259.
- [51] O. Řezáčová, J. Dědina, *Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta B**, 64 (2009) 717-720.
- [52] H. Matusiewicz, M. Krawczyk, *Determination of tellurium by hydride generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta B**, 62 (2007) 309-316.

7. ÖZGEÇMİŞ

A. İnanç ŞİK,

1987 yılında Elazığ'da doğdu. 2001 yılında İstanbul Adem Çelik İlköğretim Okulu'dan mezun oldu. 2004 yılında İstanbul Büyükçekmece Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında Elazığ Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nü bitirdi.