

T. C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ TAYİNİNDE ATOM TUZAKLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ METODUNUN KULLANILMASI VE
YÖNTEMİN İÇME SULARINA UYGULANMASI**

MUHAMMED ZEKİ BAYBURTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Haziran 2013

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Muhammed Zeki BAYBURTLU tarafından yapılan "GÜMÜŞ TAYİNİNDE ATOM TUZAKLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ METODUNUN KULLANILMASI ve YÖNTEMİN İÇME SULARINA UYGULANMASI" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Sait ERDOĞAN

Üye : Doç. Dr. Fırat AYDIN (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Ali SATAR

S. Erdoğan
F. Aydın
A. Satar

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 19 / 06 / 2013

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../2013

Prof. Dr. Hamdi TEMEL
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi, tecrübe, anlayış, engin hoşgörü ve teşvikleri ile bana büyük destek olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fırat AYDIN' a ve değerli eşi Sayın Doç. Dr. Işıl AYDIN'a çok teşekkür ederim.

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

Bu çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli eşiime, çocuklarım Elif Beyza ve İnci Leyla'ya çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Eser Elementler.....	3
2.2 Gümüş.....	4
2.2.1 Özellikleri.....	4
2.2.2 Gümüşün Kullanım Alanları	5
2.2.3 Alaşımları	6
2.2.4 Analiz Yöntemleri	6
2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	6
2.3.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı	7
2.3.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları	7
2.3.2.1 Oyuk Katot Lambaları.....	7
2.3.2.2 Elektrotsuz Boşalma Lambaları	8
2.3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	9
2.3.4 Alevli Atomlaştırıcı.....	10
2.3.4.1 Alev Tipleri	11
2.3.5 Elektrotermal Atomlaştırıcı.....	12
2.3.6 Monokromatör.....	13
2.3.7 Dedektör	13
2.3.8 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kullanılan Cihazlar	13
2.4 Girişimler.....	15
2.4.1 Fiziksel Girişim	16
2.4.2 Kimyasal Girişim	16
2.4.3 Zemin Girişimi	16
2.4.4 İyonlaşma Girişimi	16

2.4.5	Spektral Girişim	17
2.5	Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Çizgi Genişlemeleri	17
2.5.1	Belirsizlik Etkisi	18
2.5.2	Doppler Genişlemesi	18
2.5.3	Basınçla Spektral Çizgi Genişlemesi	18
2.6	Atomik Absorpsiyon İle Elementlerin Kantitatif Tayini	18
2.6.1	Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	18
2.6.2	Standart İlave Yöntemi.....	19
2.7	Yarıklı Kuvars Tüp (YKT)	19
2.8	Analiz Metodlarında Bazı Analitiksel Terimler	21
2.8.1	Gözlenebilme Sınırı.....	21
2.8.2	Kesinlik	23
2.8.3	Doğruluk.....	23
2.8.4	Mutlak Hata.....	23
2.8.5	Bağlı Hata.....	23
2.8.6	Tayin Sınırı.....	23
2.8.7	Dinamik Aralık.....	23
2.8.8	Sinyal/Gürültü Oranı	23
2.9	Önceki Çalışmalar	24
3.	MATERYAL VE METOT.....	30
3.1	Kullanılan Çözeltiler, Kimyasal Ve Standart Maddeler	30
3.2	Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	30
3.3	Metot.....	32
3.3.1	Birinci basamak: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz	32
3.3.2	İkinci basamak: YKT-FAAS ile analiz	32
3.3.3	Üçüncü basamak: YKT-AT-FAAS ile analiz	33
3.3.4	Dördüncü basamak: Kaplamalı YKT-AT-FAAS ile analiz	33
3.3.5	Beşinci adım: İnterfer Çalışmaları	33
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1	FAAS İle Yapılan Çalışmalar	35
4.1.1	Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu.....	35
4.1.2	Hava Akış Hızı Optimizasyonu.....	35
4.1.3	Numune çekiş hızı optimizasyonu	36
4.1.4	FAAS Metodu İle Kalibrasyon.....	37

4.1.5	FAAS metodu ile lineer kalibrasyon grafiği	37
4.2	FAAS- YKT İle Yapılan alışmalar	39
4.2.1	Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu	39
4.2.2	Hava Akış Hızı Optimizasyonu	40
4.2.3	Numune ekiş Hızı Optimizasyonu	41
4.2.4	YKT-FAAS Metodu İle Kalibrasyon	41
4.2.5	FAAS Metodu İle Lineer Kalibrasyon Grafiği	42
4.3	YKT-AT-FAAS İle Yapılan alışmalar	44
4.3.1	Organik özücü Seçimi (YKT-AT-FAAS)	44
4.3.2	Organik özücünün Hacminin Optimizasyonu (YKT-AT-FAAS)	45
4.3.3	Asetilen akış hızı optimizasyonu (YKT-AT-FAAS)	46
4.3.4	Hava Akış Hızı Optimizasyonu	46
4.3.5	Numune ekiş Hızı Optimizasyonu (YKT-AT-FAAS)	47
4.3.6	Toplama Süresi Optimizasyonu	48
4.3.7	YKT-AT-FAAS Metodu İle Kalibrasyon	49
4.3.8	YKT-AT-FAAS metodu ile lineer doğru grafiği	50
4.3.9	YKT-AT- FAAS Metodunda Ag ⁺ 'nin Interfer alışması	51
4.4	Kaplamalı YKT-AT-FAAS İle Yapılan alışmalar	53
4.4.1	Kaplama Materyalinin Seçimi	53
4.4.2	Kaplamalı YKT-AT-FAAS de organik çözücünün seçimi	54
4.4.3	Kaplamalı YKT-AT-FAAS de Organik özücü Hacminin Optimizasyonu	54
4.4.4	Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu	55
4.4.5	Numune ekiş Hızı Optimizasyonu	56
4.4.6	Hava Akış Hızı Optimizasyonu	56
4.4.7	Toplama Süresi Optimizasyonu	57
4.4.8	Kaplamalı YKT-AT-FAAS İçin Kalibrasyon	58
4.4.9	Kaplamalı YKT-AT-FAAS için lineer kalibrasyon grafiği	59
4.4.10	Kaplamalı YKT-AT- FAAS metodunda Ag ⁺ 'nin İnterfer alışması	60
4.5	W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Gerçek Numunelere Uygulanması	63
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	64
6.	KAYNAKLAR	66
7.	ÖZGEçMİş	70

ÖZET

GÜMÜŞ TAYİNİNDE ATOM TUZAKLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ METODUNUN KULLANILMASI ve YÖNTEMİN İÇME SULARINA UYGULANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammed Zeki BAYBURTLU

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2013

Gümüş ve gümüş bileşikleri; seyreltik gümüş nitrat çözeltilerinde (AgNO_3), fotoğraf filmlerinde, aynalarda, optikte, antiseptiklerde, bir katalizör olarak, dezenfektan olarak ve mikrobiyositlerde kullanılır. Gümüş, yüksek kapasiteli uzun ömürlü çinko pillerde kullanılır. Buna ek olarak gümüş, cıva ile alaşımlı olarak amalgam yapılır ve diş dolguları için yaygın kullanılır. Bundan dolayı, gümüş önemli ve kıymetli bir elementtir. Bu özelliklerinden dolayı, bizim çalışmamızda gümüşü seçtik.

Metal tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Atom tuzakları geliştirilerek FAAS tekniğinin duyarlılığı son yıllarda giderek arttırılmaktadır. Atom tuzakları kullanımı ile FAAS tekniğinin gözlenebilme sınırı mg/L seviyesinden ng/mL düzeyine indirilmiştir. Yarıklı kuvars tüp (SQT), bu atom tuzaklarından biridir. Gümüşün FAAS ile tayininde yarıklı kuvars tüp (SQT) kullanarak duyarlı bir metot geliştirmeyi amaçlayan bu çalışma 5 adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda FAAS ile direkt analizler gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda SQT, FAAS' ye bir aparat olarak monte edilerek analizler yapılmıştır. SQT kullanmanın amacı, analit atomlarını SQT yüzeyinde tutarak ölçüm bölgesinde kalma sürelerini artırmak ve böylece duyarlılık artışı elde etmektir. Bu adımda birinci adıma göre yaklaşık 3,45 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Üçüncü adımda SQT-AT-FAAS ortamında analizler gerçekleştirilmiştir. Bu adımda, aleve gönderilen analit SQT yüzeyinde belirli bir süre toplanır. Daha sonra aleve düşük hacimde metil izo bütül keton (MIBK) gönderilerek analit atomlarının hızla SQT yüzeyinden uzaklaştırılmaları sağlanır. Dördüncü adımda ise SQT'nin yüzeyi bazı metaller ile kaplanmıştır. En yüksek absorbans

değeri tungsten kaplı SQT ile elde edilmiştir. W kaplı SQT-AT-FAAS de duyarlılık artışının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca her bir adımda asetilen akış hızı, örnek akış hızı, asit konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilmiştir. Beşinci adımda da interfer çalışmalarını yapılmıştır. Metodun analitiksel doğruluğu 1643e National–Institute of Standard & Technolgy SRM ile kontrol edildi. Uygulama olarak çeşitli bölgelerden çıkarılan ve ticari amaçlı satılan içme sularının analizleri yapıldı. Analiz sonuçları Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1999 Avrupa Birliği (EC) 1998 ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) 266/2005 yönetmenliklerinde izin verilen konsantrasyon değerleri ile kıyaslandı. Analizi yapılan sulardaki gümüş konsantrasyonunun uygun olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Gümüş, İçme Suyu, FAAS, Yarıklı Kuvars Tüp (YKT)

ABSTRACT

DETERMINATION OF SILVER BY ATOM TRAPPING-ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY METHOD AND ITS APPLICATION TO DRINKING WATERS

Msc. THESIS

Muhammed Zeki BAYBURTLU

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES UNIVERSITY OF DICLE

2013

Silver and its compounds are used in dilute silver nitrate solutions (AgNO_3), photographic film, mirrors, optics, as a catalyst, as an antiseptic, as disinfectants and microbiocides. Silver is used in high-capacity zinc long-life batteries. In addition, silver can be alloyed with mercury to make amalgams that are widely used for dental fillings. So, silver is an important and precious element. We chose silver for our study because of its features.

The detection of metals is a constantly used Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) method. In the recent years atom trapping has been improved to increase sensitivity of the technique. The detection limit of FAAS technique was reduced to ng/mL level through the use of atom trapping while it was mg/mL. Slotted Quartz Tube (SQT) is one of these atom trapping methods. In this study, a sensitive method was developed by using SQT for determination of silver by FAAS method. SQT was used in five different ways for this thesis. The first step of analysis was carried out directly by FAAS. Secondly, SQT apparatus was installed to the FAAS. It was aimed to increase the stay time of silver atoms in the atomization region, it was observed that there was a 3.45-fold increase in sensitivity. SQT-AT-FAAS analysis was carried out in the third step. In this step, analyte atoms are collected on the SQT surface in a certain time. Then the low volume of methyl isobutyl ketone (MIBK) is sent to the analyte atoms on the SQT surface and they are rapidly removed from it. The optimum parameters were obtained. In the fourth step, some

of the metals is covered with SQT surface. The highest absorbance value was obtained with coated tungsten. W coated SQT-AT-FAAS is higher sensitivity than the others. In addition, acetylene flow rate and sample flow rate at each step are optimized parameters such as acid concentration. Interfer studies were carried out in the fifth step.

The accuracy of the system's 1643 National-Institute of Standard & Technolgy was checked with standard reference material. The commercial drinking waters are purchased from markets in Turkey and its were analyzed by these methods. The results of analysis compared with the World Health Organization (WHO), in 1999 the European Union (EC) 1998 and the Turkish Standards Institute (TSE) 266/2005. Analysis results of the silver values of the waters were found to be within the limit values.

Key Words: Silver, Drinking Water, FAAS, Slotted Quartz Tube (SQT).

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Gümüşün Fiziksel Özellikleri.....	5
Çizelge 2.2. AAS de Kullanılan Alev Çeşitleri	12
Çizelge 2.3. Alev AAS ve YKT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması.....	21
Çizelge 2.4. Bazı Elementlerin Farklı Metotlarla Gözlenebilme Sınırları	22
Çizelge 3.1. Gümüş Elementinin FAAS İle İlgili Ölçüm Parametreleri	31
Çizelge 3.2. Yarıklı Kuvars Tüpün Özellikleri.....	32
Çizelge 4.1. FAAS İle Yapılan Çalışmanın Analitiksel Performansı	38
Çizelge 4.2. YKT-FAAS İle Yapılan Çalışmanın Analitiksel Performansı	43
Çizelge 4.3. Organik Çözücülerin Molekül Formülleri Ve Kaynama Noktaları.....	44
Çizelge 4.4. Organik Çözücülerin Absorbans Değerleri	45
Çizelge 4.5. YKT-AT-FAAS Şartları.....	50
Çizelge 4.6. YKT-AT-FAAS'nin Analitik Performansı	51
Çizelge 4.7. YKT-AT- FAAS Metodunda Ag ⁺ 'nin Interfer Çalışması.....	52
Çizelge 4.8. Kaplama Materyallerinin Bazı Özellikleri	53
Çizelge 4.9. Kaplama Materyallerinin Absorbans Değerleri	53
Çizelge 4.10. Organik Çözücülerin Absorbans Değerleri	54
Çizelge 4.11. W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Şartları.....	60
Çizelge 4.12. W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Performansı	60
Çizelge 4.13. Kaplamalı YKT-AT- FAAS metodunda Ag ⁺ 'nin İnterfer çalışması.	61
Çizelge 4.14. W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Doğruluğu	62
Çizelge 4.15. W kaplamalı YKT-AT-FAAS ile Farklı Markalara Ait İçme Sularında Bulunan Gümüş Konsantrasyonları.....	63

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Cihazının Şeması.....	7
Şekil 2.2. Oyuk Katot Lamba	8
Şekil 2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambası	9
Şekil 2.4. AAS'de Atomlaştırma Sırasında Oluşan İşlem Basamakları.....	11
Şekil 2.5. Tek Işın Yollu Spektrofotometre	14
Şekil 2.6. Çift Işın Yollu Spektrofotometre	15
Şekil 2.7. Atomik Spektral Çizginin Etkin Çizgi Genişliği.....	17
Şekil 2.8. YKT'nın Sistemik Diyagramı	20
Şekil 3.1. Analizlerde kullanılan Perkin-Elmer 400 model AAS.....	31
Şekil 4.1. FAAS İle Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu	35
Şekil 4.2. FAAS İle Hava Akış Hızı Optimizasyonu	36
Şekil 4.3. FAAS İle Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu	36
Şekil 4.4. FAAS İle Kalibrasyon Grafiği	37
Şekil 4.5. FAAS İle Lineer Kalibrasyon Grafiği	37
Şekil 4.6. FAAS de 0.25 mg/L Ag ⁺ Çözeltisi Sinyali	38
Şekil 4.7. FAAS'ye Monte Edilmiş YKT Aparatı	39
Şekil 4.8. YKT- FAAS İle Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu.....	40
Şekil 4.9. YKT-FAAS İle Hava Akış Hızı Optimizasyonu.....	40
Şekil 4.10. YKT-FAAS İle Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu.....	41
Şekil 4.11. YKT-FAAS İle Kalibrasyon Grafiği.....	42
Şekil 4.12. YKT-FAAS İle Lineer Kalibrasyon Grafiği	42
Şekil 4.13. YKT-FAAS de 0.25 mg/L Ag ⁺ Çözeltisi Sinyali.....	43
Şekil 4.14. YKT-AT-FAAS Organik Çözücünün Hacminin Optimizasyonu.....	45
Şekil 4.15. YKT-AT-FAAS Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu	46
Şekil 4.16. YKT-AT-FAAS Hava Akış Hızı Optimizasyonu	47
Şekil 4.17. YKT-AT-FAAS Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu	47
Şekil 4.18. YKT-AT-FAAS Toplama Süresi Optimizasyonu.....	48
Şekil 4.19. YKT-AT-FAAS de 1 ng/mL Ag ⁺ Çözeltisi Sinyali	49
Şekil 4.20. YKT-AT-FAAS Kalibrasyon Eğrisi	49
Şekil 4.21. YKT-AT-FAAS Lineer Kalibrasyon Eğrisi	50
Şekil 4.22. W kaplamalı YKT de Organik Çözücünün Hacmi Optimizasyonu	55

Şekil 4.23. W kaplamalı YKT AT-FAAS Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu	55
Şekil 4.24. W kaplamalı YKT AT-FAAS Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu	56
Şekil 4.25. W kaplamalı YKT AT-FAAS Hava Akış Oranı Optimizasyonu.....	57
Şekil 4.26. W kaplamalı YKT AT-FAAS Toplama Süresi Optimizasyonu.....	57
Şekil 4.27. Kaplı YKT-AT-AAS de 0.1 ng/mL'lik Ag ⁺ çözeltilisi sinyali	58
Şekil 4.28. W kaplamalı YKT AT-FAAS Kalibrasyon Eğrisi	58
Şekil 4.29. W kaplamalı YKT AT-FAAS Lineer Kalibrasyon Eğrisi.....	59
Şekil 4.30. İşlem Görmeden Önceki YKT'nin Şekli.....	62
Şekil 4.31. W Kapladıktan Sonra YKT'nin Şekli	62

KISALTMALAR

FAAS: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

YKT: Yarıklı kuvars tüp

MIBK: Metil izobütüilketon

MEK: Metil etil keton

WHO: Dünya sağlık örgütü

EC: Avrupa birliği

AAS: Atomik absorpsiyon spektroskopisi

AT: Atom tuzak

ET-AAS: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi

AD: Alev değiştirme

ICP-MS: İndüktileşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi

ET-AAS: Elektrotermal-Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

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

mg: miligram

kg: kilogram

nm: nanometre

d: yoğunluk

ppm: milyondabir

ppb: milyardabir

µg: mikrogram

mm: milimetre

µL: mikrolitre

1. GİRİŞ

Çevrede metallerin varlığı doğal ve insan faaliyetlerinin bir sonucudur. Endüstriyel devriminden önce çevreye yayılan metal kaynakları Lithogenik, yani maden yatakları ve volkanik kökenliydi. Bununla birlikte günümüzde çevredeki ağır metaller çoğunluk olarak insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu metaller çevreye ya direkt olarak atık veya su sızıntısı yoluyla ya da dolaylı olarak atmosferde toz ve partiküllerin üzerine adsorbe olarak dağılmaktadır. Ağır metallerin çevrenin her yerinde bulunması nedeniyle günümüzde insanoğlu özellikle yiyeceklerde ve içme sularında bunların düzeylerini dikkate almak zorunda kalmıştır (Svehla 1992).

Gümüşün yaygın endüstriyel kullanımı sonucunda sulu ekosistemlerde gümüş derişimi artmıştır. Gümüş bileşiklerinin, bakterilerin gelişmesini ve büyümesini azaltan ve durduran özelliğinden dolayı filtrelerde, farklı tiplerdeki su saflaştırma ekipmanlarında, yiyecek, içecek, ilaç imalatlarında sık kullanılmaktadır. Bir çok ülkede şehir şebekesi için sularının artırılmasında gümüş emdirilmiş filtreler kullanılmaktadır(Araújo ve ark. 2010)

Genel olarak gümüşün antiseptik(mikropların üremesini önlemek) kullanımı için derişimi $15-50 \text{ ngL}^{-1}$, bakteriyostatik (Bakterilerin gelişmesini önleyen ve durduran) kullanımı için derişimi 100 ngL^{-1} , dezenfektan kullanımı için derişimi 150 mgL^{-1} olmalıdır. Gümüşün insan için toksikliği düşünüldüğünde dünya sağlık örgütü (WHO) 0.1 mgL^{-1} , EPA ise 0.05 mgL^{-1} derişimlerindeki gümüşe kadar maksimum sınır olarak tavsiye etmişlerdir. Bu sebepten dolayı $1 \text{ ppb} = 1 \text{ ngL}^{-1}$ derişimlerdeki gümüşün doğru tayini önemli hale gelmiştir (Hosoba ve ark. 2009).

Günümüzde tıp dünyasında gümüş içeren kremlerin mikroplara karşı yüzeysel cilt yaralarında ve yanıklarda kullanıldığını görebiliriz (ayhanattar.com).Vücutta gümüş ve gümüş tuzları birikimi, sonucu Arjirizim hastalığı ortaya çıkmaktadır (Resano ve ark. 2006).

Meslek Güvenliği ve Sağlığı Yönetimi (OSHA) haftada 40 saat, günlük 8 saat için çalışma ortamındaki hava için gümüş miktarının sınır değerini 0.01 mg/m^3 olarak sabitlemiştir. Bu sebeple gümüşün havadaki miktarının belirlenmesinde önemlidir (Araujo ve ark. 2012).

İlaç, tıp gibi sağlık sektöründe ve endüstride gümüş içerikli bileşiklerin kullanımının artması sonucunda çevre örneklerinde gümüş içeriği artmıştır. İçilebilir suların dezenfekte edilmesinde çözülebilir gümüş bileşikleri kullanıldığından dolayı çok düşük seviyede dahi olsa gümüş bileşikleri yayılabilmektedir. Gümüşünde aralarında bulunduğu çoğu element çevre örneklerinde oldukça düşük derişimlerde buldukları için ayırma, önderiştirme ve duyarlı tayin metotları gereklidir. Gümüş içme sularında da dezenfektan olarak kullanıldığı için içme

1.GİRİŞ

sularında son derece düşük derişimlerdeki gümüşün tayini önemlidir ve bunun için oldukça duyarlı yöntemlere ihtiyaç vardır (Manzoori ve Karim-Nezhad 2003).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Eser Elementler

Genel olarak eser element terimi, mg/L veya µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır (Mizuike 1983).Metallerin canlılar üzerine toksik etkisi, biyolojik olarak bozunmasıyla insanın, karaciğer, böbrekler, kemikler ve beyni gibi hayati organlarda birikmesi olduğu düşünölmektedir. Bununla birlikte biyolojik bir sistemde bir ağır metalin gösterdiği toksisite derecesi onun kimyasal yapısına veya yükseltgenme basamağına bağılıdır. Örneğın iyonik bakırın sulu organizmaya karşı organik bağılı bakıra göre çok daha toksik olduğu ve yine As (III)'ün As (IV)'den daha toksik olduğu bilinmektedir. Belki de ağır metallerin en sinsice zarar veren yapıları onların alkillenmiş türevleridir. Bu bileşiklerin çoğı örneğın alkil kalay ve alkil kurşun bileşikleri çevre örneklerinde bulunmaktadır (Tünay 2003).

Antropojenik kaynaklardan ayrı olarak bu bileşiklerin bazıları kimyasal ve biyolojik proseslerin sonucu doğal olarakta oluşmaktadır. Sonuç olarak çevreye bırakılan çoğı ağır metal alkillenmiş türevlerine dönüştüğünden daha da toksik olmaktadır. Özellikle alkil civa ve alkil kurşun bileşikleri lipid çözüner olması nedeniyle oldukça toksiktir. Alkilenmiş türlerin büyük çoğunluğunun toksisiteeleri alkil grubunun karbon zinciri uzunluğu ve alkil substitüsyon derecesi ile artma eğilimi göstermektedir. Bunun yanında gaz fazına geçebilme özelliğı de dikkate alınmalıdır (Tünay 2003).

Genel olarak çevreden zararlı bir maddeye maruz kalma yolları havadan solunum yoluyla, yiyeceklerden beslenme yoluyla, içeceklerden (özellikle içme sularından), deri teması yoluylaadır. Ancak bunlar tek başına etken olduğu söylenemez. Bu yollarla insan vücuduna giren maddenin insana nasıl etki edeceği maddenin türü, alınma miktarı, alınma süresi, hangi kimyasallarla birlikte alındığı, kişinin yaşı, cinsiyeti, beslenme alışkanlığı, yaşam tarzı, genetik özellikleri, maddeyi aldığı anlardaki sağlık durumu gibi etkenlerle birlikte düşünölmelidir. Bu metallerin vücuda alınma şekillerine göre bağışıklığa, sınırlara, üremeye, gelişim ve büyümeye, genetik yapıya zarar verici etki, kansere olan etkileri incelenmektedir. Bu etkiler ise şiddetli (akut) (2 hafta), orta (2hafta-1 yıl), müzmin veya kronik (1 yıldan fazla) olmak üzere üç temel süreç içinde düşünölmelidir (atsdr.cdc.gov).

Bazı metaller düşük derişimlerde hayat için gerekli olduğu halde yüksek derişimlerde zehirlidir (Peker 2006).

Eser elementler;

Gerekli eser elementler; Cu, Mn, Cr, Co, V, Se, Fe, Zn.

Gerekli olmayan fakat tedavi amaçlı olarak kullanılabilen eser elementler; Al, Au, Bi, Li, Ga, Pt.

Gerekli olmayan toksik elementler ise; Pb, Cd, Ag, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti'dir (Mertz 1987).

Analitik kimyanın en geniş uygulama alanlarından biri olan eser element analizi; günümüzde tekstil, boya, meteoroloji, biyokimya, çevrebilimi, tıp, farmakoloji, elektronik ve daha birçok alan için kalite kontrol açısından önem arz etmektedir. Bunun yanında hızlı kentleşme, nüfus artışı, modern teknoloji, artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılan eser elementler canlı organizmalar için önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olduğundan dolayı, bu analizleri daha önemli hale getirmektedir (Soylak 2009).

2.2 Gümüş

2.2.1 Özellikleri

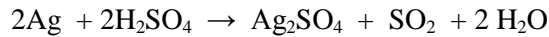
Latince adı argentum, İngilizce adı silver olan gümüş, elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan, beyaz, parlak, ışığı çok iyi yansıtan, ısı ve elektriği iyi ileten, dövülebilen, ince tel olarak uzatılabilen, esnek bir metaldir. Gümüş çok eski zamanlardan beri bilinmekle beraber, altın ve bakırdan sonra keşfedilmiştir. Gümüşün MÖ 3100 yıllarında Mısırlılar ve MÖ 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı ifade edilmektedir. Dolayısıyla gümüş insanoğlunun ilk kullandığı elementlerden birisidir. Gümüş, daha çok yer kabuğuna dağılmış bileşikler halinde bulunur. Gümüş çevrede doğal olarak ve sülfür, klorür, oksit ve azot bileşikleri halinde bulunur. En çok rastlanan gümüş filizleri; argenit (Ag_2S) ve gümüş klorür ($AgCl$) olmaktadır. Arsenik veya Antimonla karışmış sülfür filizleride mevcuttur (Wikipedia.org).

Gümüş nitrik asitte kolay, sülfürik asitte ise yüksek sıcaklıklarda çözünebilen bir metaldir.

Nitrik asitte;



Sülfürik asitte;



Şeklinde çözünür.

Gümüşün Ag^+ , Ag^{+2} , Ag^{+3} çeşitli yükselgenme basamakları olmakla birlikte, sulu ortamda serbest halde bulunabileni Ag^+ dir. Ag^{+2} ve Ag^{+3} iyonları kompleks bileşikler içinde ve persülfat gibi kuvvetli yükseltgenler yanında bulunabilir.

Gümüş oldukça soy bir metal olduğundan, kovalent bağlı bileşikler vermeye yatkındır. Bu özelliği AgBr, AgI, Ag₃AsO₄ gibi tuzlarda görülebilir.

Gümüşün suda çözünen tuzları,

AgNO₃, AgMnO₄, AgClO₃, AgClO₄ ve AgF dir.

Suda çözünmeyen başlıca tuzlarıysa,

AgCl, AgBr, AgI, Ag₂SO₄, Ag₂C₂O₄, AgCN, Ag₂CrO₄, Ag₂O, Ag₂S gibi bileşiklerdir (Gündüz 2008).

Çizelge 2.1. Gümüşün Fiziksel Özellikleri

Sembol	Ag
Atom numarası	47
Atom ağırlığı	107,8682 g/mol
Ergime noktası	961,78 °C
Kaynama noktası	2162 °C (1 atm)
Kristal yapısı	Yüzey-merkezli kübik
Buharlaşma ısısı	258 kJ/mol
Maddenin hali	Katı
Element serisi	Geçiş metalleri
Ergime ısısı	11,28 kJ/mol

Gümüş atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır.

Periyodik tabloda ağır metaller grubu içinde yer alan gümüşün, çoğu özelliği bakırın özelliklerine benzemekle beraber bakır, çoğu bileşiklerinde iki değerlikli olmasından dolayı gümüşten farklıdır (Wikipedia.org).

2.2.2 Gümüşün Kullanım Alanları

Gümüş bütün elementler içinde elektrik ve ısı iletkenliği en yüksek olan parlak bir soy metaldir. Gümüş ve alaşımları göz alıcı dikkat çekici elektrikselsel ve mekaniksel özelliklere sahiptir.

Bu özelliklerinin sonucu olarak elektronikte, pillerde, iletken hamurlarda, elektrik tellerinde, bazı ilaçlarda, diş ile ilgili alaşımlarda, çatal bıçak takımlarında, mücevheratta, fotoğrafçılıkta, aynalarda, sert lehimlerde, içme sularının dezenfekte edilmesinde, anti

bakteriyel kimyasal olarak, sigarayı bırakan insanlara yardımcı olması açısından kullanılan sakızlarda olmak üzere geniş ve çeşitli uygulama alanlarına sahiptir (Wikipedia.org).

Saf gümüş, aynı zamanda asetik asit, boyalar ve fotoğraf maddeleri elde etmede kullanılır. Aynı zamanda toz haline gelmiş gümüş, cam ve ahşap gibi maddelerde elektrik iletkenliğinin artırılması için yeni seramik tipi kaplama işlerinde kullanılmaktadır.

Gümüş zeolitler, acil durumlarda, deniz suyundan içilebilir su elde etmek için kullanılabilir (Wikipedia.org).

2.2.3 Alaşımları

Saf gümüş kolay paslanmaz. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Fakat, çok yumuşak olup, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Ayrıca atmosferde parlaklığını kaybederek donuklaşır. Bu sebepten daha sert diğer metallerle alaşımları halinde kullanılır.

Gümüşün kadmiyum ve çinko ile yaptığı alaşımlar, parlaklığını çok daha yavaş kaybeder. Buna antimon ve kalay ilave edilirse, bu parlaklık ve dayanıklılık daha da artar. Gümüşün diğer metallerle yapmış olduğu daha birçok alaşımları vardır. Bunlar endüstride saf gümüşten çok daha fazla kullanılır, çok pahalı olması bunun en büyük nedenlerindedir (Wikipedia.org).

2.2.4 Analiz Yöntemleri

Çevre örneklerinde eser düzeyde ağır metal tayininin düşük duyarlık ve matriks etkisi gibi zorlukları vardır. Analitin önderiştirilmesinin ve matriks ayırması (giderilmesi) zaman alıcıdır ve aynı zamanda fazla kimyasal kullanmayı gerektirmesi, buna bağlı olarak kirlenme gibi olumsuzlukları vardır.

Gümüş'ün yaygın kullanım alanlarından dolayı düşük derişimlerde tespiti oldukça önemlidir. Bu nedenle gümüş' ün kantitatif tayini için yüksek duyarlıklı analitik tekniklere ihtiyaç vardır. Bunlar; Alevli-AAS, ICP-OES, ICP-MS ve voltametrik metodlar kullanılmakta ise de en çok FAAS kullanılmaktadır (Bal 2011).

Çalışmamızda, alevli AAS kullanılmış olup aşağıda alevli AAS hakkında bilgi verilecektir.

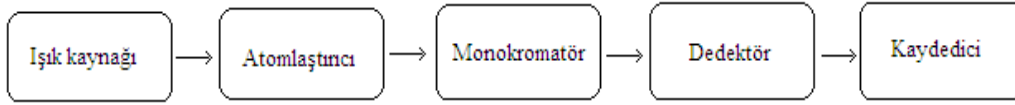
2.3 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi doğruluğu ve tekrarlanabilirlik özelliğinin iyi olması nedeniyle çeşitli elementlerin tayininde en yaygın kullanılan analitik tekniklerden biridir. AAS, sıcak bir gaz ortamında bulunan element atomları üzerine kendisinin elektronik geçişlerine uygun ışınlar gönderilip onları absorplaması ilkesine dayanır (Gündüz 2007). Işığın absorbe eden atomlar temel enerji düzeyinden kararsız yapı olan uyarılmış enerji düzeyine

geçerler. Absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometresi 70 kadar elementin nitel ve nicel tayininde kullanılır (Yıldız ve Genç 1993, Skoog 2004).

2.3.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

Atomik absorpsiyon spektrometresi, elementin absorbe edeceği ışını yayan ışık kaynağı, analit çözeltiyi atomik buhar haline getiren atomlaştırıcı, çalışılan elemente ait dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörden meydana gelir (Altınışık2004). Cihazın şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



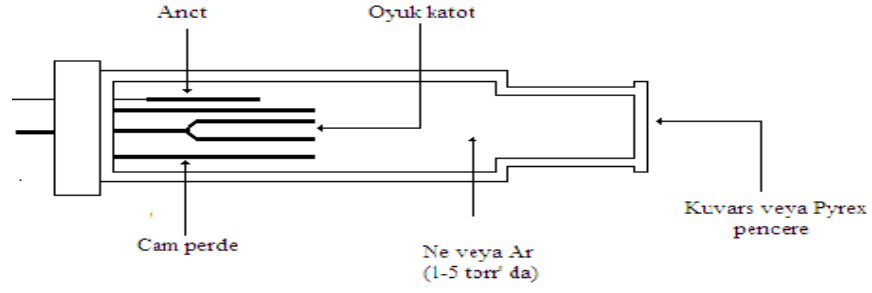
Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Cihazının Şeması

2.3.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

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

2.3.2.1 Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları, şekilde görüldüğü gibi lambanın içi 1-5 tor basınçta helyum, neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuştur. Lambanın gövdesi camdan, ışın demetinin çıkacağı pencere kısmı kuvarstan yapılmıştır ayrıca katot etrafında camdan bir perde bulunur. Katot, ya tayin edilecek elementten yapılır veya üzeri o elementle kaplanır. Anot ise tungsten telinden yapılmıştır (Gündüz 2007)



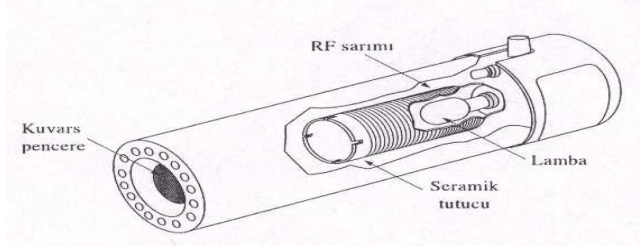
Şekil 2.2. Oyuk Katot Lamba

Oyuk katot lambasının kullanılmasının dar emisyon aralığı, analite uygun karakteristik spektrumlar elde edilmesi (anahtar-kilit etki), şiddetli kararlı sinyaller elde edilmesi önemli avantajlarıdır. Her element için ayrı bir oyuk katot lambasının kullanılması oyuk katot lambalarının dezavantajlarından en önde gelenidir (Gündüz 2007).

Bu dezavantajından dolayı birkaç elementli oyuk katot lambalarının kullanımı giderek artmaktadır. Birden fazla metali tayin etmek için kullanılan oyuk katot lambalarında katot üzerine çeşitli metal karışımları kaplanır (Gündüz 2007). Çok elementli lambalardaki en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır (Yıldız ve Genç 1993).

2.3.2.2 Elektrotsuz Boşalma Lambaları

Elektrotsuz boşalma lambaları, atomik çizgi spektrumlarının alınmasında çok kullanılan ışık kaynaklarıdır. Bunlar aynı amaç için kullanılan oyuk katotlu lambalardan yüzlerce defa daha şiddetli ışın demetleri verirler. Böyle bir lamba kapalı kuvars bir tüptür. Bu kuvars tüpün içinde birkaç tor basınçta argon gibi bir inert gaz ve çok az miktarda da tayini yapılacak metalin kendisi veya tuzu bulunur. Kuvars lamba elektrotsuzdur. İçindeki metalin uyarılması şiddetli bir radyo frekansı veya bir mikro dalga ışın vasıtasıyla gerçekleştirilir. Kullanılan bu enerjiler, kuvars tüp içindeki argon atomlarını iyonlaştırır. İyonlar da lambada bulunan metal atomlarını uyarırlar. Uyarılan atomlar metale has ışın yayarlar. Halen 15-20 element için elektrotsuz kuvars lambalar yapılabilmektedir. Ancak, böyle lambaların kesinlik ölçüleri, oyuk katot lambalarınınki kadar iyi değildir (Gündüz 2007).



Şekil 2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambası (Yıldız ve Genç 1993)

Sürekli ışık kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon lambaları) çok iyi kararlılık gösterirler ve geniş dalgaboyu aralığında ışımaya yaparlar. Fakat atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaptıklarından sürekli ışık kaynağının geniş bir dalgaboyu aralığındaki ışımaları atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının AAS’ de kullanılması uygun değildir.

2.3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

Bir numunenin gaz halindeki atomlara veya temel iyonlara dönüştürülmesi işlemine atomlaştırma denir. Absorpsiyon hücresi olarak adlandırılan atomlaştırıcının görevi örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel enerji düzeyindeki atom buharlarının oluşturmaktadır. Atomik türlerin spektroskopik tayini, ancak tek atomların birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır; bu süreç sırasında numune atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır (Skoog 2004).

AAS’ de analiz başarısı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır. Bu yüzden düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Yöntemin duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliğine ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik absorpsiyon spektrometresinde en önemli aşamadır (Skoog 2004).

Atomlaştırıcılar 5’ e ayrılır (Yıldız ve Genç 1993):

Alevli Atomlaştırıcı

Elektrotermal Atomlaştırıcı

Akkor Boşalımlı Atomlaştırma

Hidrür Atomlaştırma

Soğuk-Buhar Atomlaştırma

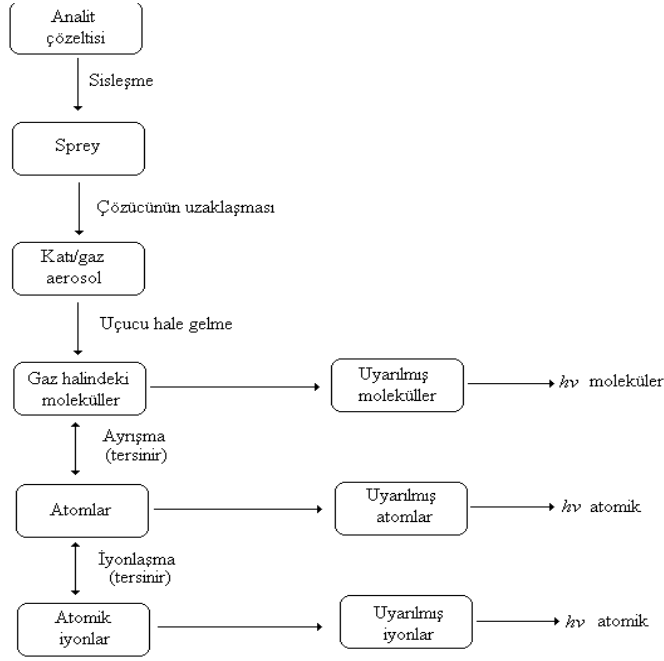
2.3.4 Alevli Atomlaştırıcı

Alevli atomlaştırıcılarda alev içinde birçok yanma ürünü oluşur ve alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Alevli atomlaştırıcılarda analizi yapılacak örnek çözelti, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içerisinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaştırma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir (Oymak 2003).

Fakat genel olarak örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman buradaki olay damlacıkların kuruması yani çözeltinin buharlaşmasıdır. Çözücü buharlaşır ve ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Yapılan işleme “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, atomik bir gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyon ve elektron vermek üzere iyonlaşır (Yıldız ve Genç, 1993).

Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli reaksiyonlar baş gösterir. Burada temel enerji düzeyindeki analit atomu, iyonlar, moleküller ve birçok yanma ürünü oluşur. Kolay buharlaşan atomlar için düşük alev sıcaklığı yeterlidir. Kararlı oksit molekülleri oluşturan elementler için yüksek sıcaklığa çıkabilecek gaz yakıtları kullanılmalıdır.

Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.4’ de gösterildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de bu basamak etkiler (Yıldız ve Genç, 1993).



Şekil 2.4. AAS' de Atomlaştırma Sırasında Oluşan İşlem Basamakları

2.3.4.1 Alev Tipleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ve bilinen en iyi alev hava/asetilen alevidir. Analizi yapılan çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir, 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur, ayrıca emisyonu çok düşüktür. Al, Be, Si, Va ve nadir toprak elementleri gibi çok kararlı oksitler oluşturan elementlerin atomlaşması için ise sadece yüksek sıcaklık veren oksijen-asetilen veya nitroz oksit-asetilen alevleri kullanılır (Yıldız ve Genç 1993).

Yakıcı-yanıcı gaz oranı da alevdeki atom oluşumunu etkiler. En uygun oran deneysel olarak tayin edilebilir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için yakıcı ve yanıcı gazların akış hızları denetlenmelidir (Yıldız ve Genç 1993). AAS de kullanılacak alevler çizelge 2.2 de verilmiştir (Gündüz 2007).

Çizelge 2.2. AAS de Kullanılan Alev Çeşitleri

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

2.3.5 Elektrotermal Atomlaştırıcı

AAS de atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemlerde kullanılır. Bunlardan en önemlisi grafit fırınlardır. Elektro termal atomlaştırıcılar pahalı sistemlerdir, fakat aleve göre birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimleri yeterlidir, aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılar da iyi sonuçlar verir. Atomik buharın ışık yolunda daha fazla durmasından dolayı bu atomlaştırıcıların duyarlılığı alevli atomlaştırıcılara oranla çok daha fazladır. Alevli atomlaştırıcılarda 200 mm altında rezonans hatlarına sahip elementlerin analizi ortamdaki oksijenin kuvvetli absorpsiyonu nedeniyle mümkün değil iken asal gaz atmosferinde çalışan elektro termal atomlaştırıcıların kullanılması ile mümkündür.

Elektrotermal atomlaştırıcılar alev atomlaştırıcılardan daha iyidir. Çünkü böyle atomlaştırıcılarda numunenin yaklaşık bütünü çok kısa bir zamanda atom haline getirilir. Bunun sonucu hem optik yol üzerindeki atomların sayısı, hem optik yol üzerinde kalma süreleri artırılır. Bunlar da metodun hassaslığını artırır. Ancak böyle atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, atomik floresans spektroskopilerinde kullanıldığı halde atomik emisyon spektroskopisinde pek kullanılmaz (Gündüz 2007).

Elektrotermal atomlaştırıcılarda mikrolitre mertebesinde numune kullanılır. Böyle bir numune grafit bir kaba emdirilir Bundan sonra düşük sıcaklıkta ısıtılarak çözücüsü uzaklaştırılır. Çözücüsü düşük sıcaklıkta buharlaştırılan numune grafit kabın sıcaklığı biraz daha yükseltilerek kül edilir. Kül etmeden sonra, akım aniden birkaç yüz ampere çıkarılarak sıcaklık 2000-3000 °C' ye yükseltilir böylece birkaç saniye içinde numune atomları optik yol üzerine çıkarılmış olur bu esnada numunenin içindeki madde de absorpsiyon veya floresans metodu ile tayin edilir (Gündüz 2007).

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi kullanılarak katı örneğin direkt tayini için çeşitli prosedürler geliştirilmiştir. Son birkaç yıl içinde bunlardan bazılarının önemi oldukça dikkat çekicidir. Katı örnek analizleri çoğunlukla Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile yapılmaktadır. Alternatif olarak ET (Elektro Termal) AAS kullanılmaktadır. Burada katı örnek atomlaştırıcı grafit tüpün içine özel bir aletle yerleştirilir. Bu yöntem bozundurulması zor örneklerin analizlerinde büyük avantaj sağlar. Bu yöntem diğer yöntemlerle kıyaslandığında örnek hazırlarken örnek kaybının ve kirlenme etkisinin giderilmesi, daha yüksek duyarlılık ve örneğin çok kısa sürede hazırlanması gibi avantajlarda sağlar.

2.3.6 Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS' de monokromatör olarak genelde prizmalar kullanılır (Hazer, 2003).

Çok basit bir kromatör emisyon spektrumu en karışık elementler için bile bu ayırmayı yapabilir. Fakat diğer spektroskopik yöntemlerde aletin üstünlüğü monokromatörün ışığı ayırma gücüne bağlıdır.

2.3.7 Dedektör

AAS' de ışık sinyali elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu dönüştürme işleminde fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Atomik absorpsiyonun incelendiği tüm spektral aralıkta yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak çok zordur. Fotoçoğaltıcılarda çoğunlukla, UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise katot kullanılır (Yıldız ve Genç 1993)

2.3.8 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kullanılan Cihazlar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlar tek veya çift ışın yollu olabilir. İster tek, isterse çift ışın yollu olsun, bir cihazdan beklenen özellik, yeterince dar ışın bandı vermesidir. Böyle dar ışın bantları hem birbirlerinden kolayca ayrılırlar hem de birbirlerini etkilemezler. Böylece ölçümlerin hassaslığı ve kesinliği artmış olur. Alkali metaller tayin edilecekse bantların birbirinden ayrılmasını sağlamak için bir cam filtre kullanılır. Cam filtreler kolaylıkla değiştirilebilir. Bilindiği gibi alkali metalleri görünür alanda rezonans ışınları verirler. Böyle basit cam filtreler kullanılarak bu metotla 20 kadar element tayin edilebilmektedir. Ancak, daha iyi cihazlarda cam filtreler yerine ultraviyole ve görünür alanda çalışılabilen monokromatörler kullanılır. Bunlar genel olarak bant genişliği 1 \AA^0 kadar olan demetler verirler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan dedektörler, ultraviyole ve

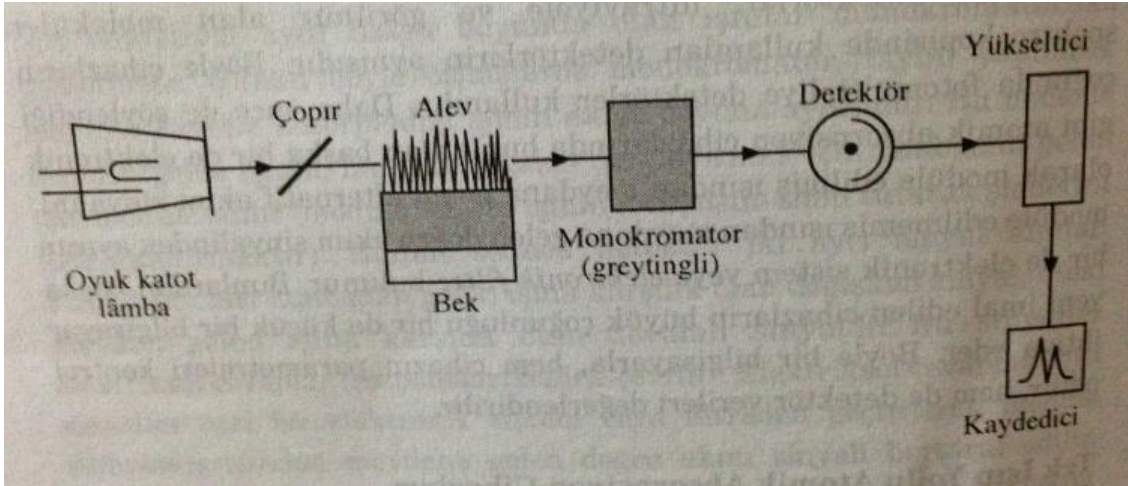
2. KAYNAK ÖZETLERİ

görünür alan moleküler spektroskopisinde kullanılan moleküler dedektörlerin aynısıdır. Böyle cihazların çoğunda fotomultipliye dedektörler kullanılır. Atomik absorpsiyon cihazlarında elektronik olarak modüle edilmiş ışıktan meydana gelen alternatif akım sinyalini, modüle edilmemiş ışıktan meydana gelen doğru akım sinyalinden ayıran bir de elektronik sistem veya elektronik filtre bulunur. Bunlardan başka yeni imal edilen cihazların büyük çoğunluğu bir de küçük bir bilgisayar ihtiva eder. Böyle bir bilgisayarla, hem cihazın parametreleri kontrol edilir, hem de dedektör verileri değerlendirilir (Gündüz 2007).

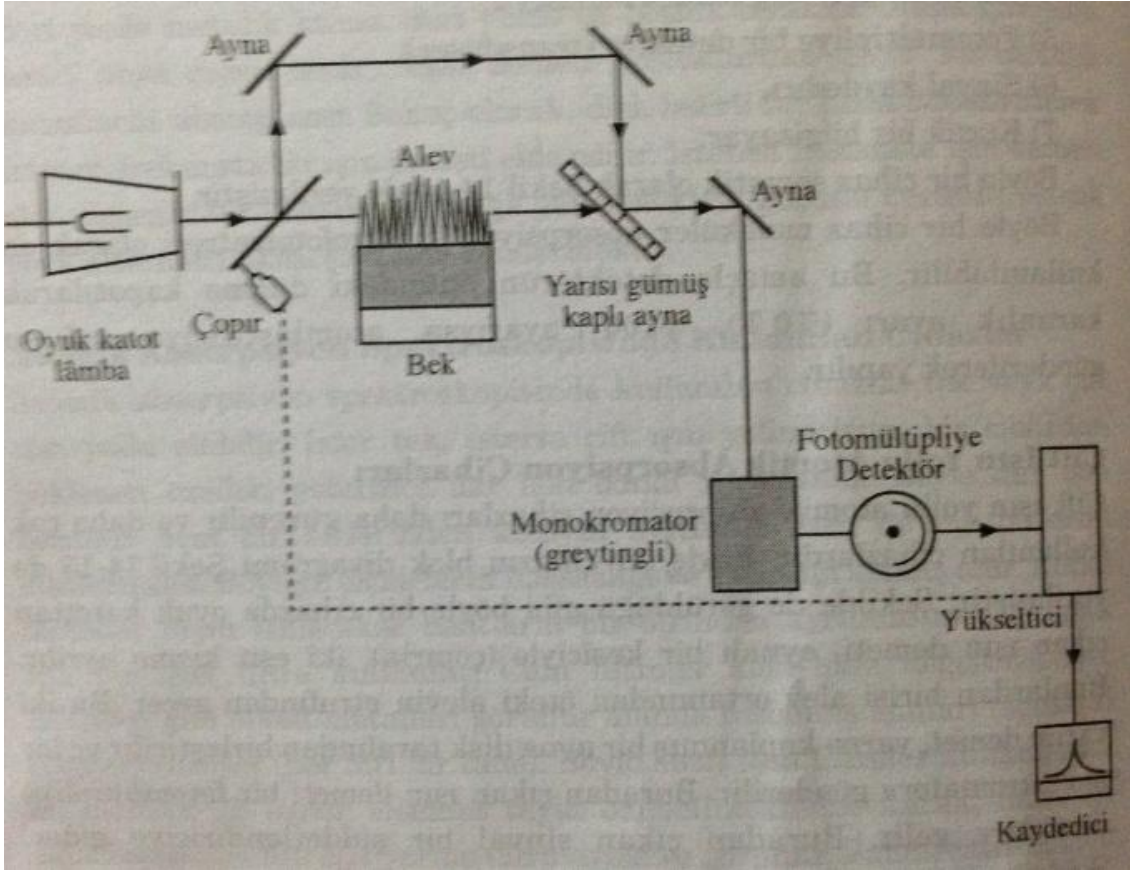
Atomik Absorosyon ölçümlerinde iki tür spektrofotometre kullanılır bunlar tek ışın yollu ve çift ışın yollu Atomik Absorbsiyon spektrofotometresi olarak adlandırılır.

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde güç kaynağı zaman ayarlı olarak çalışır Oyuk katot lambaların' dan ışın kesikli gelir. Işın geldiğinde lamba ve alev kaynaklı ışın dedektöre ulaşır ışın kesildiğinde sadece alevden ışın gelir bu şekilde zemin düzeltmesi yapılır. Tek ışın yollu spektrofotometre şekil 2.5' de görülmektedir.

Çift ışınıyollu spektrofotometrelerde ışın bir pervaneyyle yansıtılarak ışın sırayla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirilerek dedektöre ulaşır ve zemin düzeltmesi yapılır. Çift ışın yollu sistemler tek ışın yollu sistemlere göre daha iyi zemin düzeltmesi yaptıklarından tercih edilir. Çift ışın yollu spektrofotometre şekil 2.6' da görülmektedir.



Şekil 2.5. Tek Işın Yollu Spektrofotometre (Gündüz 2007)



Şekil 2.6. Çift Işın Yollu Spektrofotometre (Gündüz 2007)

2.4 Girişimler

İster alev atomlaştırıcılı, isterse elektrotermal atomlaştırıcılı olsun, atomik absorpsiyon spektroskopisinde sinyal karıştırıcılarla (girişimlerle) karşılaşılır (Gündüz 2007). Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, örneğin referans maddesine göre herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açacaktır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

Fiziksel girişim

Kimyasal girişim

Zemin girişimi

İyonlaşma girişimi

Spektral girişim olarak gruplandırılabilir.

Zemin ve spektral girişimler spesifik olmayan sinyal ölçümüne dayandığı halde, kimyasal ve fiziksel girişimler birim hacimde oluşan atom sayısını etkiler (Yıldız ve Genç 1993).

Bu girişimler kısaca aşağıda açıklanmıştır.

2.4.1 Fiziksel Girişim

Çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi, özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans alınan maddede farklı olmasından dolayı fiziksel girişimler ortaya çıkar. Bu özellikler sisleşme verimini değiştirir. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Analitin aleve taşınması anına kadarki aşamada sisleşmenin karakteristiğini değiştiren yüzey gerilim farklılığı, viskosite ve yoğunluk farklılıklarında fiziksel girişime sebep olurlar. Eğer bir çözeltiye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir (Yıldız ve Genç 1993).

2.4.2 Kimyasal Girişim

Elementin nicel olarak atomlaşma verimini azaltan herhangi bir bileşik oluşumu kimyasal girişim olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki sebebi olduğu düşünülür. Bunlardan bir tanesi zor eriyen veya buharlaşan tuzlar, ikincisi ise oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz ya da serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler (Yıldız ve Genç 1993).

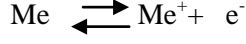
2.4.3 Zemin Girişimi

Elementlerin Atomik absorpsiyonla analizlerinde hata kaynağı olarak başka bir nedende, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcı ortamda olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak ifade edilen bu girişimler pozitif sapmalara neden olarak yanlış analizlere yol açar. Absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışıma seçilen dalga boyu ile aynı ise negatif hataya sebep olur. Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp, girişimden doğan absorbans bundan çıkarılmalıdır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde kullanılan üç yöntem, çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanılması ve Zeeman hat yarılmasına dayanan yöntemlerdir(Yıldız ve Genç 1993).

2.4.4 İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcak ortamlarda az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından tayin edilen elementin sinyali azalır ve duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılır. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilir.

Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise,



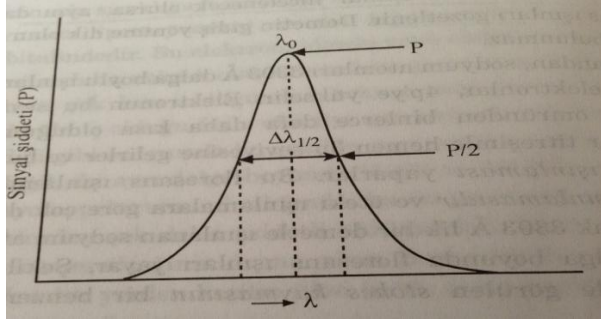
dengeğini, sola kaydırmaktır. Bu nedenle örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin aşırısı eklenir (Yıldız ve Genç 1993).

2.4.5 Spektral Girişim

Spektral girişim, analizi yapılacak element hattının başka bir elementin hattı ile çakışması olarak ifade edilir. İki nedenden dolayı spektral girişim olabilir. Birincisi çok elementli oyuk kataot lambaları kullanıldığında uygun yarı genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden daha fazla sinyal gözlenir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır (Yıldız ve Genç 1993, Yılmaz. 2006).

2.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Çizgi Genişlemeleri

Atomik spektroskopide elde edilen absorpsiyon piklerinin çizgi (hat) olması beklenir. Ancak bu hiçbir zaman beklendiği gibi olmaz. Piklerin özellikle de zemin çizgisine yaklaştıkları yerlerde genişlemeler görülür. Çizgi değil neredeyse moleküler absorpsiyon piki şeklini alır. Aşağıda verilen şekil 2. 7' de çizgi genişlemesi görülmektedir.



Şekil 2.7. Atomik Spektral Çizginin Etkin Çizgi Genişliği

Spektral çizginin genişlemesine neden olan olaylar başlıca şöyledir:

1) Belirsizlik etkisi,

2) Doppler etkisi

3) Üzerinde çalışılan numunenin kendisinin atomları arasında ve numune atomlarıyla ortamda bulunan diğer atom veya iyonlar arasında meydana gelen çarpışmalardan ileri gelen basınç artması etkisi.

4)Elektrik manyetik alan etkisi(Gündüz 2007)

Bunları açıklamak gerekirse;

2.5.1 Belirsizlik Etkisi

Uyarılan bir elektronun uyarıldığı enerji seviyesinde ne kadar süreyle kaldığını belirlemek için yapılan ölçmedeki belirsizlik kadardır. Elektron böyle bir uyarılma enerji seviyesinde çok kısa süre kalır ve bir alt enerji seviyesine geçer. Bu kadar kısa olan zaman aralığını ölçmek çok zordur. Bundan dolayı böyle kısa olan zaman aralıklarını ölçmede birtakım hatalar yapılır. Bu hatalar belirsizlik olarak nitelenir (Gündüz 2007).

Elektronun uyarıldığı enerji seviyelerinde kalma ömrü uzun olsaydı, böyle bir belirsizlik ortaya çıkmaz, bu yolla meydana gelecek çizgi genişlemesi sıfır olurdu (Gündüz 2007).

2.5.2 Doppler Genişlemesi

Doppler spektral çizgi genişlemesi, hızlı hareket eden atomların absorpladığı ışının dalga boyunun dedektöre doğru giderken azalması, ters yöne doğru giderken artması olayına dayanır. Buna“ Doppler kayması” da denir (Gündüz 2007).

2.5.3 Basınçla Spektral Çizgi Genişlemesi

Ortamda atomlarla atomların, atomlarla iyonların çarpışmaları sonucu meydana gelir. Bu şekilde meydana gelen çarpışmalar, temel haldeki enerji seviyelerinde küçük değişiklikler meydana getirir. Bunlar da yayılan veya absorplanan ışınların dalga boyunda değişimlere neden olur (Gündüz 2007).

2.6 Atomik Absorpsiyon İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile çoğunluk olarak metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün elementler kendilerine has dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronlarının bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analiz yapılırken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece belirlenen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorpsiyon değerleri okunabilir (Yılmaz. 2006).

AAS de elementlerin nicel analizi yapılırken kalibrasyon grafiği ve standart ekleme metotları kullanılır (Yılmaz. 2006).

2.6.1 Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Atomik absorpsiyon teorik olarak Beer yasasına uyar. Başka bir ifade ile ölçülen absorpsiyon doğrudan konsantrasyonla orantılıdır. Bununla birlikte çoğu zaman bundan sapmalar görülür. Bu nedenle, tayinler için kalibrasyon grafiği çizilir ve grafiğin doğrusal olduğu aralıkta

çalışılır. Aksi halde çok hatalı sonuçlar elde edilir. Bununla da kalınmaz her defasında tayini yapılan konsantrasyonun altında ve üstünde iki standardın absorbansı ölçülür. Bulunan değerlerin kalibrasyon eğrisindeki yerine oturup oturmadığı kontrol edilir. Standarttan bulunan bu değerlerin kalibrasyon eğrisinde yerlerine oturmamaları ne kadar bir farkla oluyorsa bu tespit edilir, bilinmeyen numunedeki elementin tayininde bu fark dikkate alınır, buna göre düzeltme yapılır (Gündüz 2007).

2.6.2 Standart İlave Yöntemi

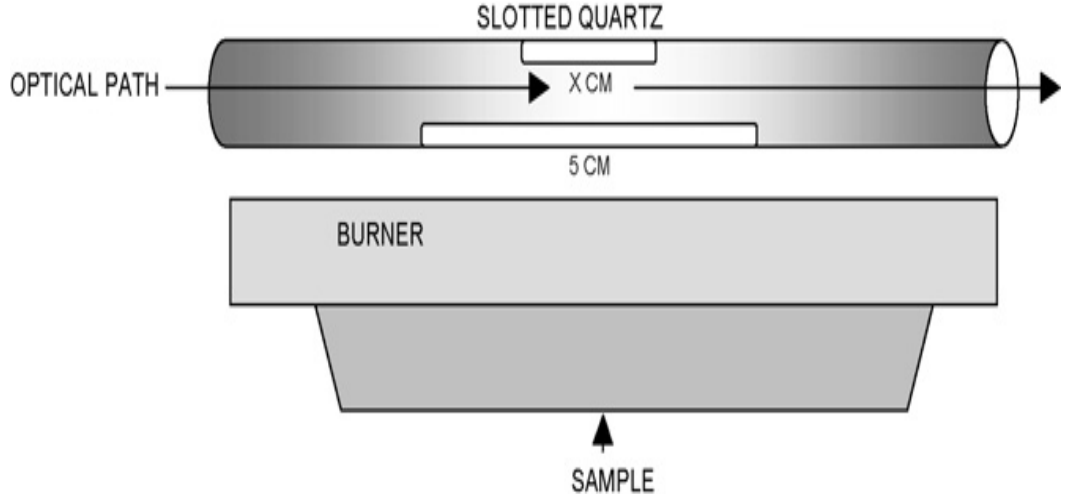
Standart ilave metodu atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok başvurulan bir yöntemdir. Hatta bazı bakımlardan kalibrasyon grafiği çizmekten daha etkili ve kısa sürelidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları kesinlikle bilinmelidir. Başka bir deyişle kalibrasyon standartlarının primer standart kalitede olmaları gerekir. Bundan başka böyle standartlar matris elementleri yönünden de numuneye çok yakın olmalıdır. Ancak buna nadiren ulaşılır (Gündüz 2007).

2.7 Yarıklı Kuvars Tüp (YKT)

Yarıklı kuvars tüp sık kullanılan yöntemlerden biridir. Alevli atomlaştırıcılarda duyarlılığı geliştirmek için ekstraksiyon tekniği, platin halka tekniği ve hidrür oluşturma sistemi gibi değişik teknikler de kullanılmaktadır. Bu tekniklerin yanı sıra çift yarıklı tüp olan YKT' nin kullanımı ile de duyarlılığın önemli derecede arttığı gözlenmiştir (Bakırdere 2003). Kuvarın yüksek sıcaklığa dayanıklı olması kuvars tüplerin bu amaçla kullanılmasına imkan sağlamıştır.

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

Atomların ışın yolunda daha uzun süre kalmaları YKT ile sağlanarak Cd, Pb gibi metallerin duyarlılıklarının arttırılabileceği görülmüştür (Matusiewicz 1997, Yaman ve Akdeniz. 2004). Şekil 2. 8 de kuarstan yapılmış YKT aksesuarı görülmektedir. Şekil 2. 8 de gösterilen YKT aksesuarı kuvarstan yapılmış olup, 5 cm giriş yarıklı ve daha kısa çıkış yarıklı kuvars bir tüptür. YKT standart başlık üzerine yerleştirilerek kullanılır ve bu şekilde tüpün kullanılmadığı zamanlarda ışık yolundan ve alevden uzaklaştırılması mümkündür.



Şekil 2.8. YKT' nin Sistematiik Diyagramı (Yaman 2001)

Atom tutucu yarıklı tüpün çalışma prensibi; tüpün altında bulunan yarık, direk olarak alevin üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpteki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir (Bal 2011).

Çizelge 2. 3. de alev AAS ile YKT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın YKT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

YKT' nin diğer avantajları aşağıdaki gibidir.

1- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır. (Serumda Cu/Zn).

2- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.

3- Hızlıdır, saatte 300 numunedan fazla analiz yapılabilir.

4- Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur (Tanrıverdi 2012).

Çizelge 2.3. Alev AAS ve YKT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması (Bakırdere 2003)

Element	Alev çeşidi	YKTDuy.	Alev AAS duy.	Gelişme
As	Ar/H ₂	0.06	0.3	X5.0
Se	Ar/H ₂	0.08	0.26	X3.3
Sn	Ar/H ₂	0.010	0.35	X3.5
Cd	Ar/H ₂	0.004	0.010	x2.5
Cu	Ar/H ₂	0.015	0.035	x2.3
Pb	Ar/H ₂	0.03	0.10	x3.3
Hg	Ar/H ₂	0.5	2.30	x4.6
Pt	Ar/H ₂	0.9	1.2	x1.3
Au	Ar/H ₂	0.05	0.12	x2.4
Ag	Ar/H ₂	0.011	0.030	x2.7
Tl	Ar/H ₂	0.10	0.28	x2.8
Te	Ar/H ₂	0.08	0.20	x2.5

2.8 Analiz Metodlarında Bazı Analitiksel Terimler

2.8.1 Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin verimliliği genellikle gözlenebilme sınırı ile tayin edilir. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır (Yılmaz 2006). Gözlenebilme sınırı; kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilir.

Çizelge 2. 4.'ün ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin bir kısmı için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir (Yıldız ve Genç 1993, Kılıç ve Köseoğlu 1996).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.4. Bazı Elementlerin Farklı Metotlarla Gözlenebilme Sınırları (ng/mL)

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

2.8.2 Kesinlik

Kesinlik, bir analizde elde edilen ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğini ya da aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir (Yıldız ve Genç 1993, Kılıç ve Köseoğlu 1996). Kesinlik bir metoda yada bir alete has bir özelliktir. Kesinliğin en sık kullanılan ölçüsü standart sapmadır (Yılmaz2006).

2.8.3 Doğruluk

Ölçülen değerlerin gerçek değerlere veya kabul edilen değerlere yakınlığına doğruluk denir. Doğruluğun ölçüsü, hatanın büyüklüğü olarak kabul edilir

Doğruluk ve kesinlik aynı şey değildir. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığın ölçüsüdür. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı ifade eder (Yıldız ve Genç 1993, Kılıç ve Köseoğlu 1996).

2.8.4 Mutlak Hata

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

2.8.5 Bağlı Hata

Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağlı hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{X_i - X_t}{X_t} \cdot 100$$

(Skoog-West-Holler-Crouch 2009)

2.8.6 Tayin Sınırı

Kullanılan cihaz ile belirlenebilen minimum derişim değeridir.

2.8.7 Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştii aralığa “dinamik aralık” denir.

2.8.8 Sinyal/Gürültü Oranı

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

2.9 Önceki Çalışmalar

Güneri (2012) Yaptığı çalışmada bakırın FAAS ile tayininde yarıklı kuvars tüp (YKT) kullanarak duyarlı bir metot geliştirmeyi amaçlamıştır. Bu çalışma 5 adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda FAAS ile direk analizler gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda YKT, FAAS' ye bir aparat olarak monte edilerek analizler yapılmıştır. YKT kullanmanın amacı, analit atomlarını YKT yüzeyinde tutarak ölçüm bölgesinde kalma sürelerini artırmak ve böylece duyarlılık artışı elde etmektir. Bu adımda birinci adıma göre yaklaşık 2.21 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Üçüncü adımda YKT-AT-FAAS ortamında analizler gerçekleştirilmiştir. Bu adımda, aleve gönderilen analit YKT yüzeyinde belirli bir süre toplanır. Daha sonra aleve düşük hacimde metil izobütiketon (MIBK) gönderilerek analit atomlarının hızla YKT yüzeyinden uzaklaştırılmaları sağlanır. Dördüncü adımda ise YKT' nin yüzeyi bazı metaller ile kaplanmıştır. En yüksek absorbans değeri tungsten kaplı YKT ile elde edilmiştir. W kaplı YKT-AT-FAAS de duyarlılık artışının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca her bir adımda asetilen akış hızı, örnek akış hızı, asit konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilmiştir. Beşinci adımda da interfer çalışmaları yapılmıştır. Metodun analitiksel doğruluğu 1643e National-Institute of Standard & Technology SRM ile kontrol edildi. Uygulama olarak çeşitli bölgelerden çıkarılan ve ticari amaçlı satılan içme sularının analizleri yapıldı. Analiz sonuçları Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1999 Avrupa Birliği (EC) 1998 ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) 266/2005 yönetmenliklerinde izin verilen konsantrasyon değerleri ile kıyaslandı. Analizi yapılan sulardaki bakır konsantrasyonunun uygun olduğu görüldü.

Kılınç (2012), Sezgin Bakırdere, Fırat Aydın, ve O,Yavuz Ataman ile yaptığı bu çalışmada, FAAS yöntemi ile YKT kullanılarak Bi tayini için duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. YKT-FAAS ile duyarlılık 2.1 kat ve YKT-AT-FAAS ile 256 kat iyileştirme sağlanmıştır. Burada gözlenebilir sınırlar (LOD) değeri 1.6 ng mL⁻¹ % RSD değeri % 4.0 olarak, 5 kez tekrarlanmış ve ölçüm 7.5 ng mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Tanrıverdi (2012) yaptığı tez çalışmasında, kurşunun FAAS yöntemi ile tayininde YKT kullanılarak duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla YKT üç farklı şekilde kullanılmıştır. Birincisi, kurşun atomlarını ölçüm bölgesinde kalma süresini artırma amaçlıdır; yaklaşık 11 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisi, kurşunu YKT'nün yüzeyinde toplandıktan sonra ortama metil izobütiketon (MIBK) püskürterek atomlaşmayı hızlandırmaktır. Bu çeşit tuzaklama yöntemi ile FAAS'de mg/L seviyelerinde analiz yapılırken, tuzak sistemiyle ng/mL düzeyinde analizler yapılmıştır. Üçüncüsünde YKT nin iç yüzeyi bazı metallerle kaplanmıştır. En fazla duyarlılık artışı bu yöntemle olmuştur.

Osmanbaşıoğlu (2011), alışmasında, Te'un FAAS yöntemi ile tayininde YKT kullanmış ve daha duyarlı bir analitik metot önermiştir. YKT kullanılarak tayin yaparken üç farklı modül üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak, Te atomlarının ölçüm yapılan bölgedeki kalma süresini artırmaya yönelik sadece YKT kullanılarak ölçümler yapılmış olup bunun sonucunda hem Te (VI) hem de Te (IV) için 3.2 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkinci olarak, YKT'nin Te'un n-zenginleştirilmelerinde kullanılmasına yönelik olarak düşük yakıtlı aleve gönderilen analit YKT'nin i yüzeyinde belli bir süre biriktirilmemiştir. Daha sonra, aleve düşük hacimde (10-50 µL) metil etil keton (MEK) gibi organik çözücü püskürtülmesi ile tuzaklanmış analit türleri buharlaşıp hızla atomlaşmıştır. Bu tuzaklama yönteminde, 5 dakikalık toplama süresi ve 6 mL/dk analit çekiş hızında Te (VI) için 143 kat, Te (IV) için ise 142 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son uygulamada ise, ikinci uygulamadan farklı olarak YKT'nin i yüzeyi bazı metallere kaplanmış ve en yüksek duyarlılık artışı, Tantalyum (Ta) kaplı YKT kullanılması sonucunda Te (VI) için 252 kat ve Te (IV) için ise 246 kat olarak hesaplanmıştır. Duyarlılık artışları alevli AAS'de elde edilen sinyallere göre hesaplanmıştır. Te ile yapılan kalibrasyon çalışmalarında hem Te (IV) hem de Te (VI) için ayrı değerler hesaplanmıştır.

Gholami (2011) alışmasında Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se ve Zn elementleri için FAAS yöntemi ile kullanılmış ve daha duyarlı bir analitik metot önerilmiştir. Elemente bağlı olarak hassasiyet 2 veya 5 kat arttırıldı. Hassasiyeti daha çok arttırmak için GS-YKT tasarlanmıştır. Konsantrasyonların sırasıyla, Cd 1.60, Co 2.01, Cu 1.42, Mn 1.94, Ni 1.06, Pb 1.78, Se 1.62, ve Zn 1.09 olduğu görülmüştür.

Bal (2011) alışmasında, çocukların çok tükettikleri jelibon, bonibon ve lolitop gibi renkli şekerlemelerde Pb, Cu ve Cd gibi toksik metallere tayinini yapmıştır. Eser elementlerin tayini için YKT –AAS kullanılmıştır. Duyarlılığın artırılması için kuvars tp vanadyum ve molibden ile işleme sokulmuştur. Analizi yapılan örneklerden, bonibonda Cu 0.16-6.4 mg/L arası, Pb 0.5-1.4 mg/L arası ve Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Jelibonda ise Cu 0.2-0.5 mg/L arası, Pb 1.4 mg/L arası, Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Renkli şekerlemelerde sırasıyla Cu tayin sınırının altında, Pb 0.6-1.8mg/L arası, Cd ise tayin sınırının altında bulunmuştur. ikolatada ise Cu 3.2-4.05mg/L arası, Pb tayin sınırının altında, Cd ise 0.6 mg/L olarak bulunmuştur. Böylece yapılan çalışma ile şekerlemelerdeki bazı değerlerin izin verilen değerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilerden, bazı şekerleme türlerinde Pb ve Cu konsantrasyonlarının Türk Gıda Kodeksi'nce izin verilen sınır değerlerinin üzerinde olduğu bulunduğundan çocukların renkli şeker türlerini aşırı tüketmemeleri sonucuna varılmıştır.

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

Demirtaş (2009), bu çalışmada kurşunun FAAS yöntemi ile tayininde YKT kullanılarak duyarlı bir analitik metot geliştirmiştir. Yarıklar arasındaki açının 120^0 ve 180^0 olduğu durumlarda YKT sonuçları kıyaslanmıştır. YKT nin üç farklı modu kullanılmıştır; bunlardan ilki analit atomlarının ölçüm bölgesinde kalma süresini artırma amaçlıdır; 3 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir. İkincisi; YKT'nin kurşunun önzenginleştirilmesinde atom tuzaklı olarak kullanılmasıdır. Düşük asetilen akış hızındaki aleve gönderilen analit YKT nin iç yüzeyinde birkaç dakika içinde toplanır. Daha sonra aleve düşük hacimde (10-50µL) MIBK püskürtülmesi ile tuzaklanmış analit atomları buharlaşır ve hızla atomlaşır. Bu çeşit tuzaklama yöntemi ile AAS' ye göre, 5 dakikalık toplama süresi, 3.9 mL/dk çekiş hızında 574 kat; 7.4 mL /dk çekiş hızında ise 1320 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Son uygulamada ise YKT nin iç yüzeyi Ta, Zr, Ir, W, Mo, Os ve Pd ile kaplanmıştır. En fazla duyarlılık Ta kaplı YKT ile elde edilmiştir. Ta kaplı YKT ile 1650 kat duyarlılık artışı gözlenmiştir.

Arı (2009)'nın çalışması, YKT yaklaşımının diğer tekniklerle birlikte talyumun alevli AAS ile tayininde uygulanmasını içermektedir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, yaygın olarak kullanılan, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) tekniğinde sisleştirme veriminin artırılması için yarıklı kuvars tüpün kullanıldığı ve kullanılmadığı deneyler verilmektedir. Sisleştirme verimindeki artışın sağlanması için 100 µL propanol ile 500 µL Tl standart çözeltisi karıştırılarak aleve gönderilmiştir. Bu yöntem ile Propanol-YKT-AAS, yaygın olarak kullanılan ve karakteristik derişimi, C_0 , 894 ng/mL olarak bulunan FAAS yöntemine göre 4.49 kat duyarlılık artışı sağlanmıştır. İkinci aşamada ise talyum tayini için yarıklı kuvars tüp atom

tuzağı, olarak önzenginleştirme amaçlı kullanılmıştır. Benzer yaklaşım, daha önceki çalışmalarda Pb, Cd, Bi ve Au gibi bazı geçiş elementlerinde başarılı ile kullanılmış, ng/mL düzeyinde gözlenebilme değerleri elde edilmiştir. Bu teknikte, analit atomlar birkaç dakika süre ile düşük asetlen akışındaki alevde YKT'nin iç yüzeyinde toplanmaktadır. Toplama basamağından sonra alev yapısında kısa bir süre için değişiklik olmasını ve analit türlerinin buharlaşmasını sağlayan 10-50 mikrolitre hacminde, metil izobutil keton(MIBK), sisleştirme yoluyla aleve gönderilir. Bu basamakta tuzaklanan atomlar buharlaştıktan sonra hızlı bir atomlaşma sürecine girerler. Bu atomlaşma ile birlikte tepe şeklinde bir sinyal elde edilir. Bu çalışmaya ek olarak yeni bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada YKT'nin iç yüzeyi uçuculuğu az bir metalle kaplanarak değiştirilmiştir. Bu amaçla tungsten, paladyum, molibden, altın, tantalum, zirkonyum, titanyum ve osmiyum olarak sekiz farklı metal denenmiş olup; en uygun kaplama elementi osmiyum olarak bulunduğu için çalışmanın geriye kalan kısmı osmiyum kaplı YKT-AT ile tamamlanmıştır. Bu kaplama, kuvars yüzeyden daha yüksek bir verimle analit atomlarının tutulmasını ve sonraki aşamada bırakılmasını sağlamıştır. Os-Kaplı-YKT-AT-AAS yönteminin çalışma ilkeleri YKT-AT-AAS ile aynı olmasına karşın YKT-AT-AAS ve Os-Kaplı-YKT-AT-AAS yöntemleri birbirinden bağımsız olarak optimize edilmiştir. Bu yöntemler için gözlenebilme sınırları, 3s/m, YKT-AT-AAS için 38 ng/mL olarak bulunurken, Os-Kaplı-YKT-AAS için 3.5 ng/mL olarak hesaplanmıştır. AAS tekniğine göre YKT-AT-FAAS metodu 92 kat duyarlılıkta artışı sağlarken, Os-kaplı-YKT-AAS metodu 319 kat artış sağlamıştır.

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

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

Özmen (2002), çalışmasında tekstil ürünlerinden çözeltiye geçebilen Pb, Cd ve Sb derişimlerini tayin etmiştir. Analizler için atom tuzaklı AAS kullanılmıştır. Öko-tex

2. KAYNAK ÖZETLERİ

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

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

Karadeniz (1998), çalışmasında, yeni önerilen bir atom tuzağı olan yarıklı kuvars tüp koşullarını Cd, Pb ve In tayini için optimize etmiştir. Atomlaşmayı sağlamak için Alev Değişirme ve Organik Çözücü Atomlaştırması olmak üzere iki farklı teknik kullanılmıştır. Organik çözücü olarak metil izobütilketon (MIBK) seçilmiştir. Alevli AAS ile karşılaştırıldığında, 2.0 dakika toplama süresi ve 6.0 mL/dakika emiş hızı için, Organik Çözücü Atomlaştırması Tekniği Pb, Cd ve In için sırasıyla 90, 137, 181 kat duyarlılık artışı sağlamıştır. Aynı koşullar için Alev Değişirme Tekniği kullanılarak Pb, Cd ve In için duyarlılıkta 99, 99 ve 179 kat artış elde edilmiştir. Alev Değişirme ve Organik Çözücü Atomlaştırması teknikleri için kapsamlı bir girişim çalışması yapılmıştır. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının Cd, Pb ve In ile katı fazda ve/veya gaz fazında yaptıkları girişim incelenmiştir. Uygulama için Ankara Mamak'ta bulunan katı atık boşaltım bölgesinden toplanan kirli su örnekleri analiz edilmiştir. Grafit Fırınlı AAS kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olan sonuçlar bulunmuştur. Sistemin doğruluğu QCS-19 Spektrometrik Standart Çözeltisi ile kontrol edilmiştir.

Ertay (1990), çalışmasında su soğutmalı silika, metal tiple n-zenginleştirme ve atomlaştırma aşamalarında farklı tür alevlerin kullanılması ilkesine dayalı yeni bir atomlaştırma tekniği olan alev değiştirme (AD) yöntemi geliştirmiştir. Bu çalışmada analit zeltisinin emme hızı parametresi optimize edilmiştir. AD-AT-AAS kullanılarak 6 dakika toplama süresi ve 6 ml/dakika emme hızı ile Cd ve Pb için duyarlılık değerleri sırasıyla 0.31 ve 3.15 ng/mL olarak bulunmuştur.

Roma, ve arkadaşları (2011), çalışmasında bakır eksikliğini mal absorpsiyon (yani lyak hastalığı, bağırsak rezeksiyonu gibi) veya bakırın hasarlı taşınması deripigmentasyonunda veya sa büyümesindeki görünür değerliklerle sık sık teşhis etmiştir. Ayrıca aşırı bakır bileşiklerine maruz kalma saçta üretilen karakteristik yeşil renge bakılarak kolayca teşhis edilmiştir.

Stout (2003), çalışmasında modern sağlık ortamında hastane su dağıtım sistemlerinde Legionella ve diğer bakterilerin kontrolünde bakır ve gümüş iyonizasyonun metodunu, bakırın ve gümüşün antimikrobiyal etkisinin başarılı bir uygulaması olarak kullanmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma çerçevesinde kullanılan ana bileşen gümüş stok çözeltisidir.

3.1 Kullanılan Çözeltiler, Kimyasal Ve Standart Maddeler

Gümüş stok çözeltisi: (Merck marka, Kod:HC089224) 999 ppm lik Ag^+ çözeltisinden 99,9 ppm lik Ag^+ çözeltisi hazırlanmıştır. Analizi yapılmış olan gümüş çözeltileri bu stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Stok gümüş çözeltisi karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.

Nitrik asit çözeltisi: (Merck marka, Kod: 1.00450.1000). % 100'lük nitrik asit çözeltisinden gümüş çözeltilerine 5' er ml ilave edildi.

Kullanılan organik çözücüler: (Merck marka); Metanol, Etil propil keton, Aseton, 1-Hekzanol, Benzaldehit, Bütil metil keton, İzo bütil metil keton (MIBK) dur.

Kaplama için kullanılan çözeltiler aşağıda anlatıldığı gibi hazırlanmıştır:

Tungsten stok çözeltisi: 1000 ppm lik tungsten ana çözeltiden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm lik çözelti hazırlanmıştır.

Kobalt stok çözeltisi: 999 ppm lik kobalt ana çözeltiden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 99 ppm lik çözelti hazırlanmıştır.

Vanadyum çözeltisi: 1000 ppm lik vanadyum ana çözeltiden (Merck marka) gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm lik çözelti hazırlanmıştır.

İridyum çözeltisi:0,1 gram $C_{20}H_{30}Cl_4Ir_2$ katı maddesinden (Sigma Aldrich marka) alınıp 100 ppm lik çözelti hazırlanmıştır.

3.2 Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Yapılan çalışma için, Perkin-Elmer 400 Model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), tekli Perkin-Elmer Ag oyuk katot lambası kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Analizlerde kullanılan Perkin-Elmer 400 model AAS

Aşağıdaki çizelgede (3. 1) analiz edilen Ag elementinin Alevli AAS ile ilgili parametreleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Gümüş Elementinin FAAS İle İlgili Ölçüm Parametreleri

Element	Ag
Dalga boyu (nm)	328,07 nm
Alev tipi	Hava-Asetilen
Ortama uygulanan akım şiddeti (mA)	10 mA
Zemin düzeltmeleri	Döteryum lambası
Slit aralığı	2.7/0.8

Yapılan Gümüş tayininde duyarlılığı daha da artıran yarıklı kuvars tüp (YKT) AAS'ye yardımcı aparat olarak takıldı. Takılan YKT nin özellikleri Çizelge 3. 2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yarıklı kuvars tüpün özellikleri

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

Yapılan deneyler sırasında kullanılan diğer yardımcı araç ve gereçler aşağıda sıralanmaktadır.

Etüv (Herauz marka)

Saf su cihazı (Millipore marka Direct-Q model)

Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balonjoje, cam malzeme v.s.

Mikro pipet (Eppendorf marka)

3.3 Metot

Yapılan analiz çalışmalarında duyarlılık artışı sağlama amacıyla FAAS' de YKT ile yapılan bu çalışma, etkin bir sistem oluşturmaktadır. Ayrıca önderiştirme gerçekleştirmek hedefiyle çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar 5 basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

3.3.1 Birinci basamak: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz

Bu basamakta, YKT kullanılmadan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile direk analizler yapılmıştır. Bu nedenle, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı ve hava çekiş oranı optimize edilmiştir.

3.3.2 İkinci basamak: YKT-FAAS ile analiz

Bu basamakta alevli atomik absorpsiyon spektrometresine YKT aparatı monte edilip duyarlılık artışı sağlanarak analizler yapıldı. YKT daha fazla duyarlılık sağlayan hızlı, basit ve

pahalı olmayan bir sistemdir. Bu adımda; asetilen akış hızı, numune çekiş hızı ve hava çekiş oranı optimize edilmiştir.

3.3.3 Üçüncü basamak: YKT-AT-FAAS ile analiz

Bu basamakta YKT bir atom tuzak olarak kullanılmıştır. Bunun için YKT, FAAS ye aparat olarak takılmıştır. YKT takıldıktan sonra analiz edilecek çözelti YKT' nin iç yüzeyinde belirli bir süre toplanması sağlanmıştır. Aleve düşük hacimde organik çözücülerin gönderilmesi ile YKT de toplanmış atomların buharlaşması gerçekleştirilmiştir. Organik çözücünün seçimi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, numune çekiş süresi, toplama süresi özellikleri optimize edilmiştir.

3.3.4 Dördüncü basamak: Kaplamalı YKT-AT-FAAS ile analiz

Bu basamakta daha iyi tayin limiti elde etmek için YKT çeşitli kaplama materyalleri ile kaplanarak modifiye edildi. En iyi kaplama materyali seçildikten sonra diğer basamaklarda yapılan optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Organik çözücünün seçimi, organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, numune çekiş süresi, toplama süresi değerleri optimize edildi.

3.3.5 Beşinci adım: İnterfer Çalışmaları

Bu adımda gümüş sinyaline başka element veya iyonların etkisini araştırmak amacıyla W kaplamalı YKT-AT-AAS sisteminde interfer çalışmaları yapıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışma örneklerindeki gümüş tayini için beş basamaklı duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. İlk basamakta gümüşün FAAS ile tayini yapılmıştır. 2. basamakta yarıklı kuvars tüp (YKT) kullanılarak analit atomlarının daha fazla kalması sağlanarak hassaslık artırılmıştır. YKT daha kararlı bir kimyasal ortam sağladığı için YKT-FAAS ile bu basamakta çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 3. Basamakta YKT ile atom tuzaklı çalışmalar yapıldı ve kuvars tüpte toplanan Ag^+ iyonları organik çözücü yardımıyla ışın yoluna gönderilmiştir. Burada YKT-AT-FAAS sistemi ile Ag^+ iyonları ng/mL düzeyinde analiz edildi. 4. basamakta bir metal çözeltisi kullanımı ile yarıklı kuvars tüp (YKT)' ün içi kaplandı ve hassaslık daha da artırıldı. Farklı metal çözeltilerinin denenmesi ile kaplamaların etkinliği araştırıldı. Bu yöntem “kaplamalı YKT-AT-FAAS” olarak adlandırılır. Son basamakta da interfer çalışmalarını yapıldı.

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

LOD: Gözlenebilme sınırı

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

LOQ: Tespit sınırı

$$LOQ = 10 s/m \text{ (s: standart sapma, m: eğim)}$$

C_0 : Karakteristik konsantrasyon

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

0.00436, %1'lik absorpsiyonun log değeridir.

m_0 : Analitin kütlesi

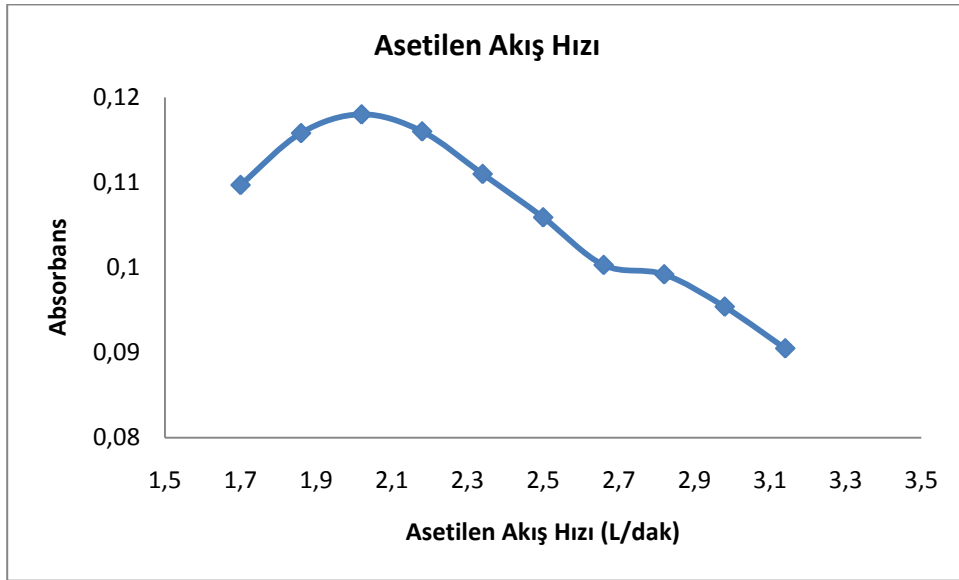
$$m_0 = C_0 \times \text{tuzak sistemindeki analit hacmi}$$

4.1 FAAS İle Yapılan Çalışmalar

1. basamak' da FAAS ile yapılan deneylerde Ag^+ analizi en verimli şekilde sonuç vermesi için bazı parametreler optimize edilmiştir. Bunlar; asetilenin akış hızı, numune çekiş hızı, hava çekiş hızıdır.

4.1.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Asetilen akış hızını optimize edebilmek için 1.0 mg/L lik Ag^+ çözeltisi FAAS' ye devamlı gönderildi ve asetilen akış hızı değerleri değiştirilerek absorbans değerleri okunmuştur. Asetilen akış hızı optimizasyon sonuçları aşağıdaki grafikte görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi, en yüksek absorbansın okunduğu 2,02 L/dak değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlenmiştir.

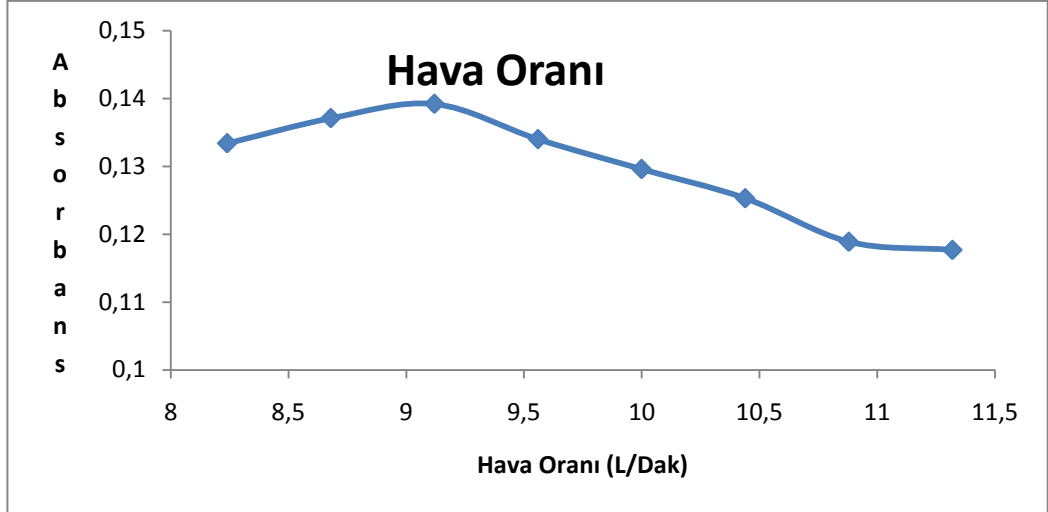


Şekil 4.1. FAAS İle Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Örnek: 1.0 mg/L lik Ag^+ , Hava Akış Hızı: 10 L/dak, Numune Çekiş Hızı: 8.0 mL/dak

4.1.2 Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Hava akış hızını optimize edebilmek için 1.0 mg/L lik Ag^+ çözeltisi kullanarak gerçekleştirilmiştir. Hava akış hızı optimizasyon değerleri aşağıdaki grafikte de görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi en yüksek absorbansın okunduğu 9,12 L/dak hava akış hızı optimum akış hızı olarak tespit edilmiştir.

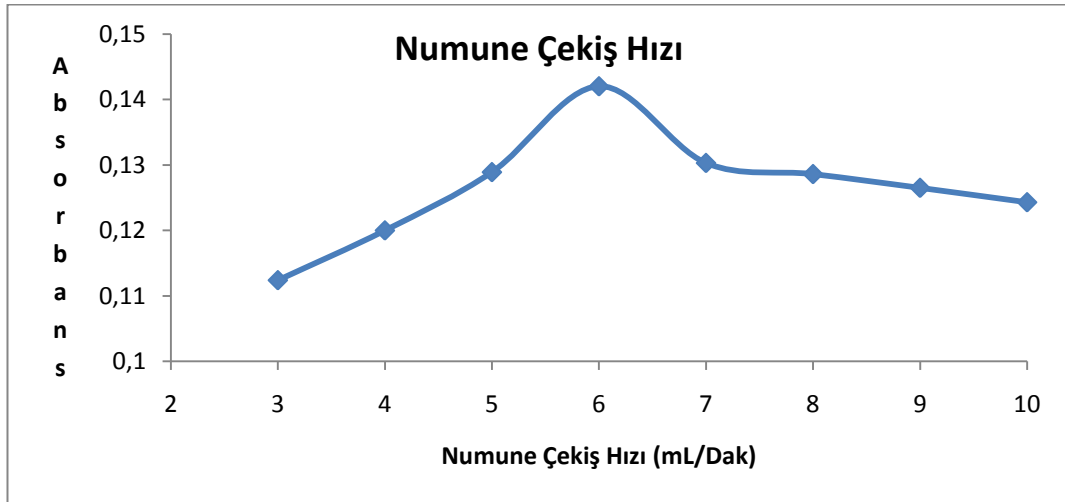


Şekil 4.2. FAAS İle Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Örnek: 1.0mg/L lik Ag^+ , Numune Çekiş Hızı: 8.0 mL/dak, Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak

4.1.3 Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

Numune çekiş hızını optimize edebilmek için 1.0 mg/L lik Ag^+ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune çekiş hızı optimizasyon değerleri aşağıdaki grafikte görülmektedir. Grafikten anlaşıldığı üzere en yüksek absorbansın okunduğu 6.0 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edilmiştir.

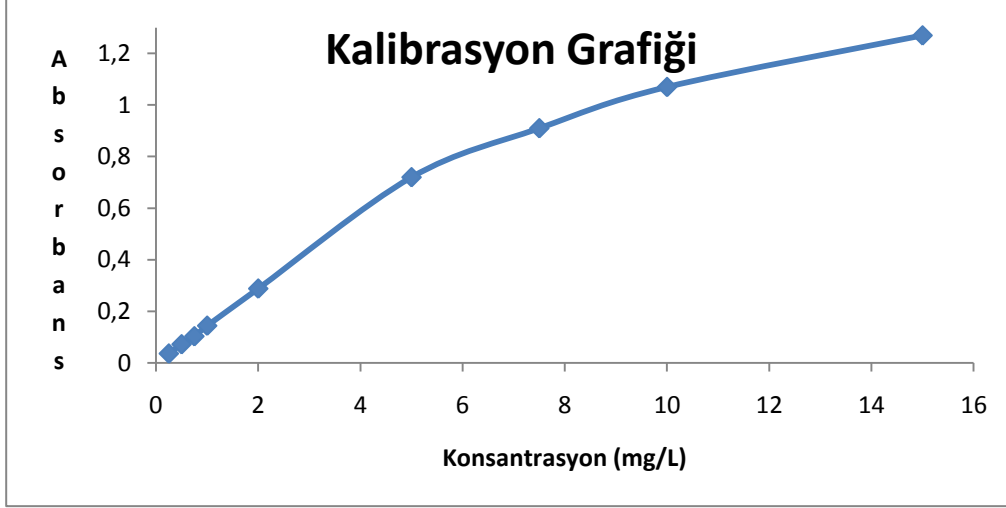


Şekil 4.3. FAAS İle Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

Örnek: 1.0mg/L lik Ag^+ , Hava Akış Hızı: 9.12 L/dak, Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak

4.1.4 FAAS Metodu İle Kalibrasyon

Kalibrasyon eğrisinin FAAS metodunda çizilmesi için 0.25-15 mg/L Ag⁺ çözeltilerinin absorbans değerleri okunmuştur. Aşağıdaki verilen grafikte görülmektedir.

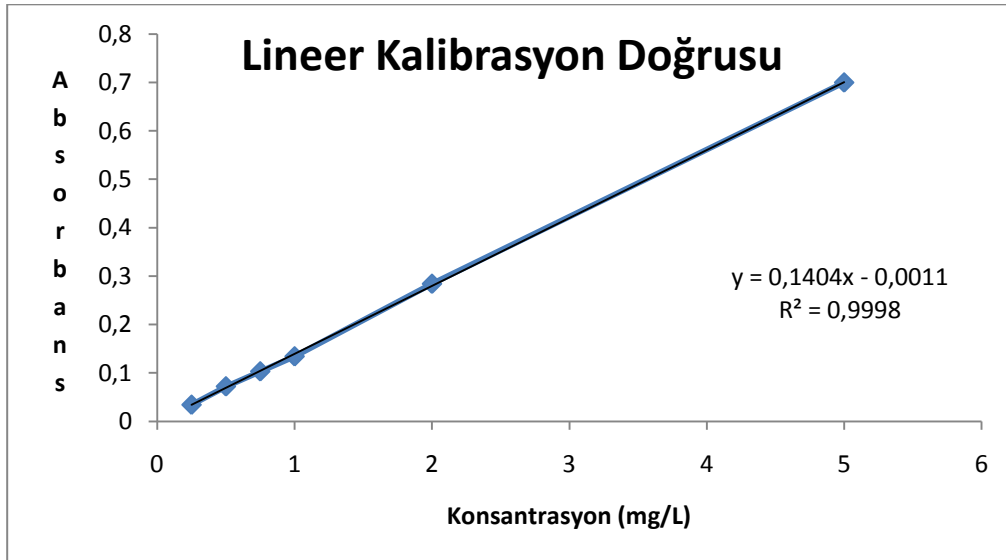


Şekil 4.4. FAAS İle Kalibrasyon Grafiği

Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak, Hava Akış Hızı: 9,12 L/dak, Numune Çekiş Hızı: 6.0 mL/dak

4.1.5 FAAS Metodu İle Lineer Kalibrasyon Grafiği

0.25-5 mg/L Ag⁺ çözeltilerinin okunan değerleri arasında grafiğin lineer olduğu, Şekil 4.5'de gösterilmiştir



Şekil 4.5. FAAS İle Lineer Kalibrasyon Grafiği

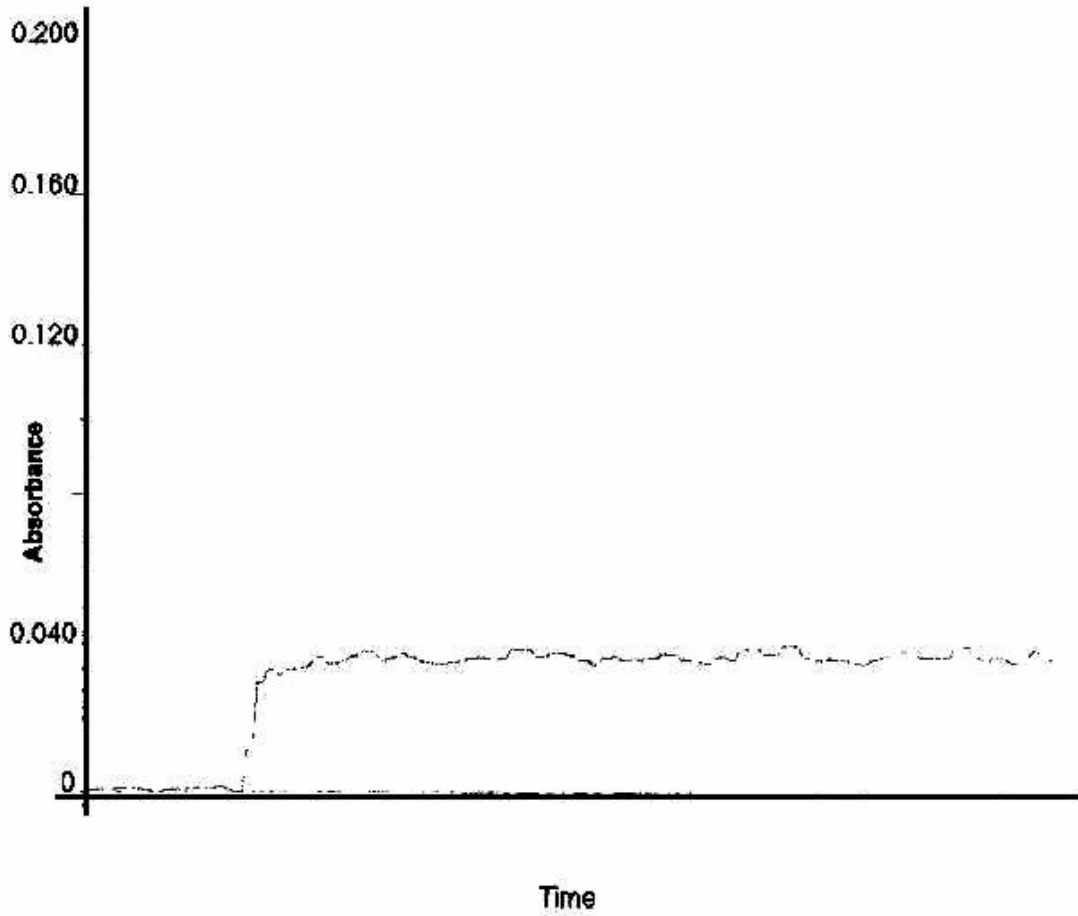
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hava Akış Hızı: 9.12 L/dak, Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak, Numune Çekiş Hızı: 6.0 mL/dak

Ölçülen en düşük konsantrasyon olan 0.25 mg/L Ag^+ çözeltisi 11 kere ölçülüp hesaplama yapıldığında, LOD 57 ng/mL, LOQ 190ng/mL, karakteristik konsantrasyon olan Co ise 32 ng/mL olarak bulundu.

Çizelge 4.1. FAAS İle Yapılan Çalışmanın Analitiksel Performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD) ng/mL	57
Tespit Sınırı (LOQ) ng/mL	190
Karakteristik Konsantrasyon (Co) ng/mL	32
Analit kütlesi (m_o) ng/mL	-
Lineer Range mg/L	0.25-5.0



Şekil 4.6. FAAS de 0.25 mg/L Ag^+ Çözeltisi Sinyali

4.2 FAAS- YKTİle Yapılan Çalışmalar

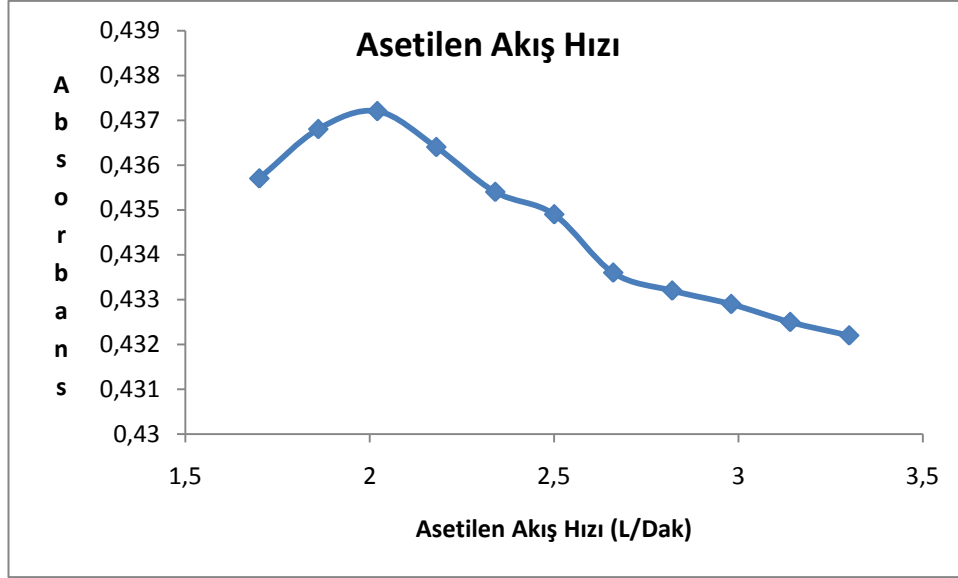
2. basamakta analit atomlarının YKT aparatında daha çok tutunması ile hassaslığın artırılması amaçlanmıştır. Bunun için aşağıdaki Şekil 4.7 de görülen YKT aparatı FAAS sisteminde takılarak, optimum koşullar oluşumu araştırılmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.7. FAAS'ye Monte Edilmiş YKT Aparatı

4.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda 1 mg/L lik Ag^+ çözeltisi YKT-FAAS ye sürekli gönderilirken asetilen akış hızı değiştirilerek absorbans değerleri okunmuştur. Asetilen akış hızı optimizasyonu sonuçları aşağıdaki Şekil 4.8 de görülmektedir. Şekil 4.8.'dende açıkça görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 2.02 L/dak değeri optimum asetilen akış hızı olarak tespit edilmiştir.



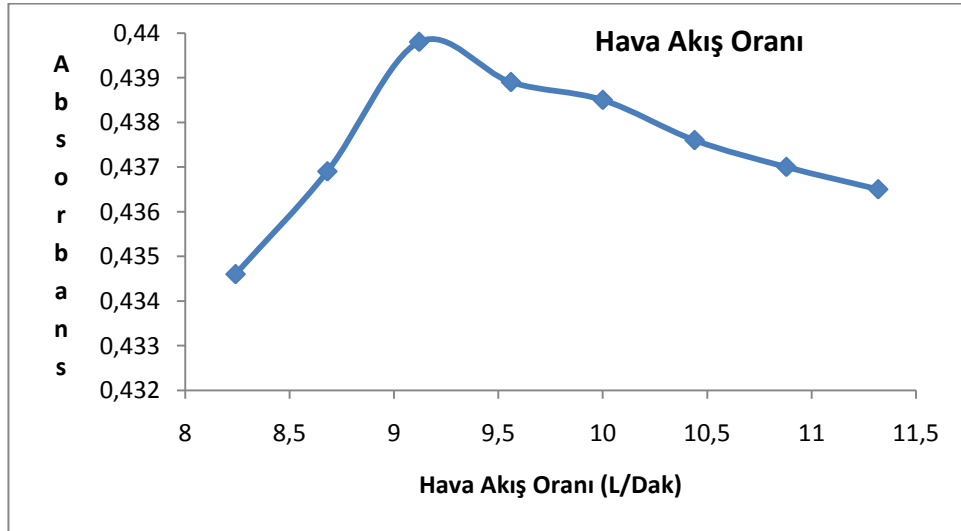
Şekil 4.8. YKT- FAAS İle Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Örnek : 1 mg/L lik Ag^+ , Hava Akış Hızı: 10 L/dak, Numune Çekiş Hızı: 8.0 mL/dak

YKT Aleve uzaklığı; 2 cm.

4.2.2 Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Hava akış hızı optimizasyonu 1 mg/L lik Ag^+ çözeltisi kullanılarak yapıldı. Hava akış hızı optimizasyonu sonuçları aşağıdaki Şekil 4.9 da görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 9.12 L/dak hava akış hızı optimum olarak tespit edilmiştir.

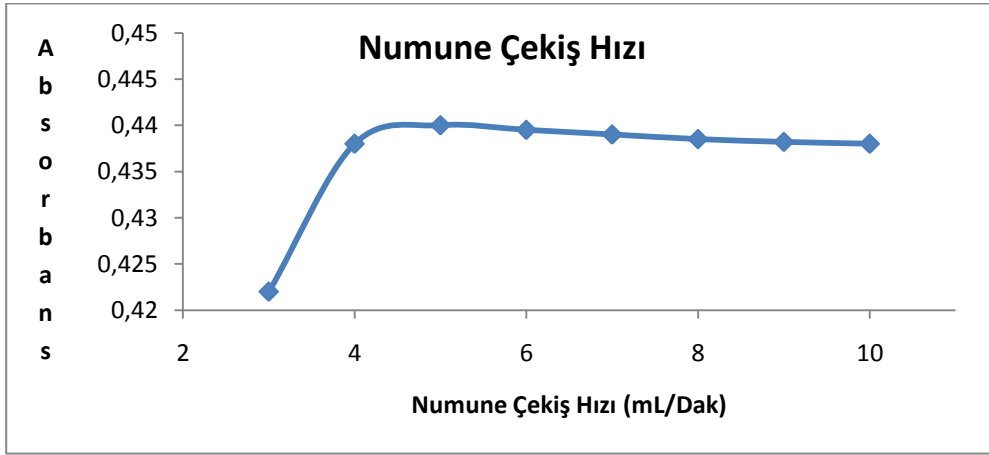


Şekil 4.9. YKT-FAAS İle Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Örnek: 1 mg/L lik Ag^+ , Numune Çekiş Hızı: 8.0 mL/dak, Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak, YKT Aleve uzaklığı; 2 cm.

4.2.3 Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

Numune çekiş hızı optimizasyonu 1 mg/L lik Ag^+ çözeltisi kullanılarak yapıldı. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları aşağıdaki Şekil 4.10'da görülmektedir. Bu şekilden de açıkça görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 5.0 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edilmiştir.



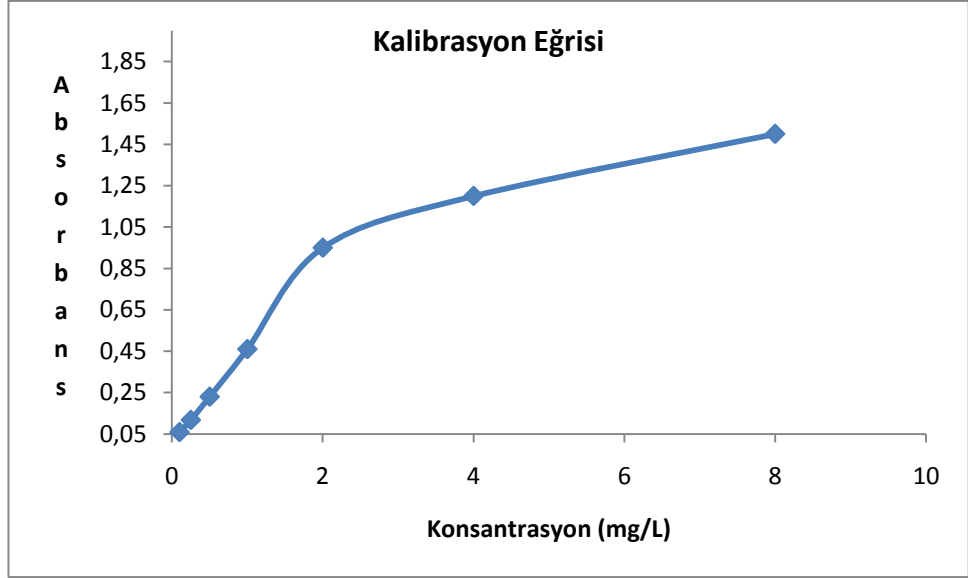
Şekil 4.10. YKT-FAAS İle Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

Örnek: 1 mg/L lik Ag^+ , Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak, Hava Akış Hızı: 9,12 L/dak

YKT Yüksekliği 2 cm

4.2.4 YKT-FAAS Metodu İle Kalibrasyon

FAAS metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 0.1-8 mg/L Ag^+ çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Şekil 4.11'de A-C grafiği görülmektedir.



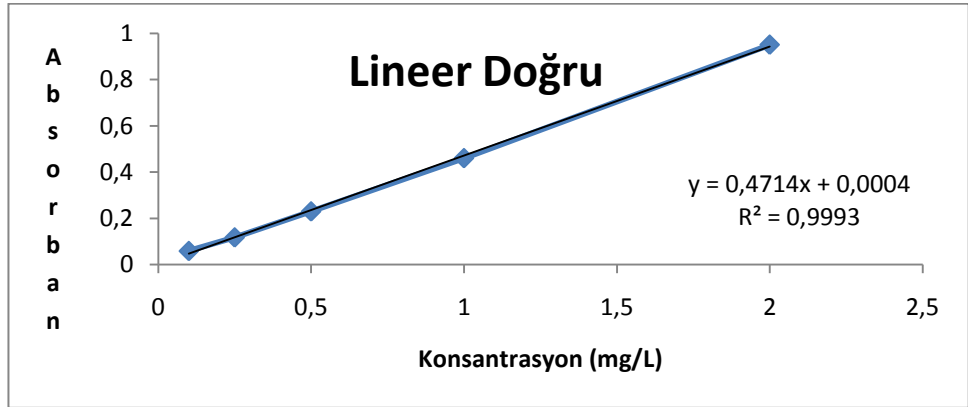
Şekil 4.11. YKT-FAAS İle Kalibrasyon Grafiği

Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak Hava Akış Hızı: 9.12 L/dak

Numune Çekiş Hızı: 5.0 mL/dak, YKT Yüksekliği 2 cm

4.2.5 FAAS Metodu İle Lineer Kalibrasyon Grafiği

0.1-2.0 mg/L değerleri arasında grafiğin lineer olduğu, Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. YKT-FAAS İle Lineer Kalibrasyon Grafiği

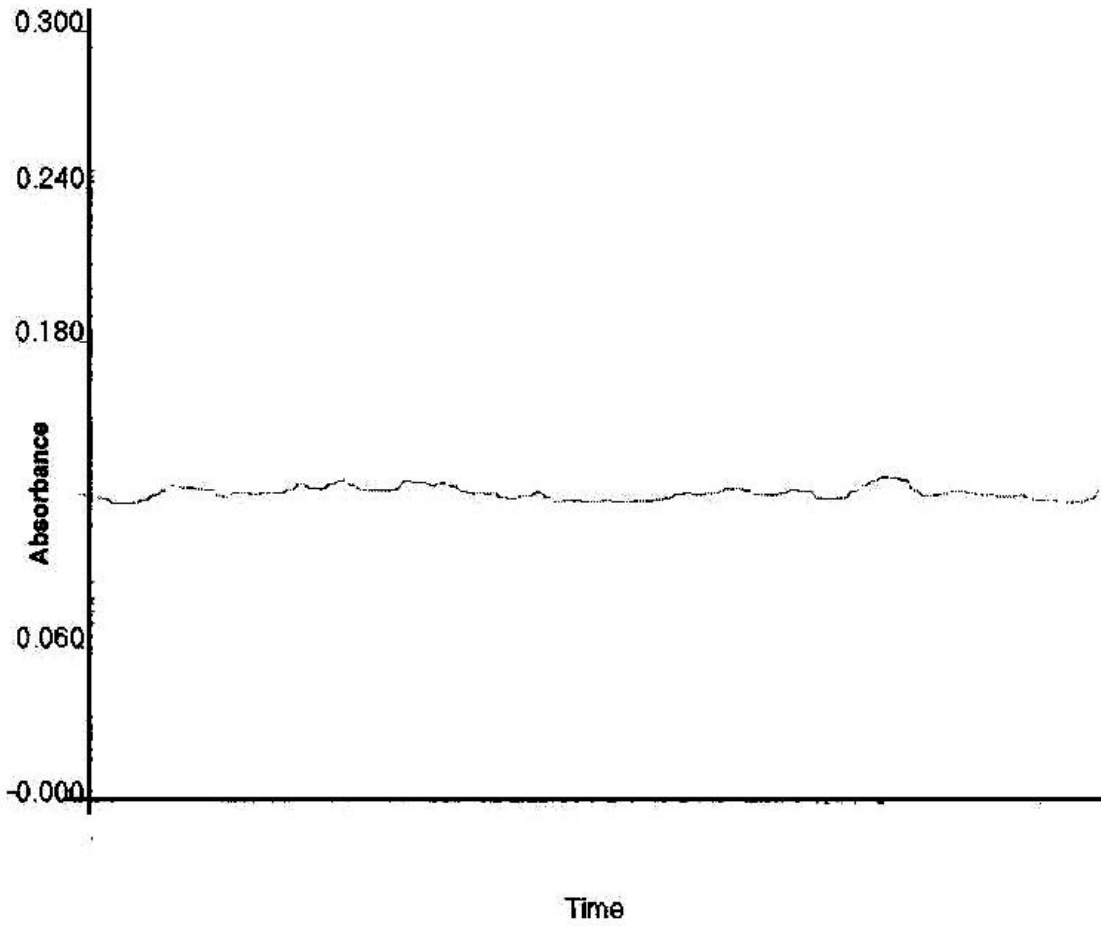
Asetilen Akış Hızı: 2.02 L/dak Hava Akış Hızı: 9.12 L/dak

Numune Çekiş Hızı: 5.0 mL/dak, YKT Yüksekliği 2 cm

YKT FAAS ile analiz edilen konsantrasyon 0.25 mg/L Ag^+ çözeltisi 11 kere ölçülüp hesaplama yapıldığında, LOD 1,92 ng/mL, LOQ 6,42 ng/mL, karakteristik konsantrasyon olan Co ise 9,26 ng/mL olarak bulundu. YKT-FAAS ile FAAS arasında karşılaştırma yaparsak duyarlılık 3,45 kat artmıştır.

Çizelge 4.2. YKT-FAAS İle Yapılan Çalışmanın Analitiksel Performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD) ng/mL	1,92
Tespit Sınırı (LOQ) ng/mL	6.42
Karakteristik Konsantrasyon (Co) ng/mL	9.26
Analit kütlesi (m_0) ng/mL	-
Lineer Range mg/L	0.1-2.0

**Şekil 4.13.** YKT-FAAS de 0.25 mg/L Ag^+ Çözeltisi Sinyali

4.3 YKT-AT-FAAS İle Yapılan Çalışmalar

3. cü basamaktaki çalışmalarda, duyarlılığın daha da artırılması için YKT-FAAS sisteminde yarıklı kuvars tüpte toplanan analit atomları ortamına organik çözücü gönderildi. Bu şekilde analit atomlarının serbest hale geçerek ışın yoluna gönderilmeleri sağlandı. Organik çözücünün seçimi, organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, numune çekiş süresi, hava akış hızı optimizasyonu, toplama süresi parametreleri optimize edildi.

4.3.1 Organik Çözücü Seçimi (YKT-AT-FAAS)

Organik çözücüler kullanılarak yarıklı kuvars tüp üzerinde toplanmış olan analitin daha kolay atomlaşması sağlanır. Bunun sonucu tayin edilebilecek konsantrasyondan daha düşük konsantrasyonlar tayin edilmiş olur. Organik maddelerde yüzey gerilimi düşük olduğu için atomlaşma daha iyi olur (Gündüz 2005).

YKT-AT-FAAS de ideal organik çözücüyü seçmek için bir çok çözücü kullanıldı. Bunlar; Metanol, Etil propil keton, Aseton, 1-Hekzanol, Benzaldehit, Bütil metil keton, İzo bütil metil keton (MIBK) dur.

Çizelge 4.3. Organik Çözücülerin Molekül Formülleri Ve Kaynama Noktaları

Organik Çözücü	Molekül Formülü	Parlama Noktası (°C)
Metanol	CH ₄ O	11 °C
Etil propil keton	C ₆ H ₁₂ O	23 °C
aseton	C ₃ H ₆ O	-20°C
1-Hekzanol	C ₆ H ₁₄ O	59 °C
MIBK(metilizobütilketon)	C ₆ H ₁₂ O	14 °C
Benzaldehit	C ₇ H ₆ O	64 °C
Bütil Metil Keton	C ₆ H ₁₂ O	35 °C

Organik solvent seçimini yapmak için farklı organik çözücülerin absorbands değerleri okundu. Bu okumalarda konsantrasyonu 30.0 ng/mL olan Ag⁺ çözeltisi 5 dakika boyunca YKT yüzeyinde toplandıktan sonra her seferinde her bir organik çözücünden 30.0 µL gönderilerek yapıldı, absorbands değerleri Çizelge 4.4 te gösterilmektedir.

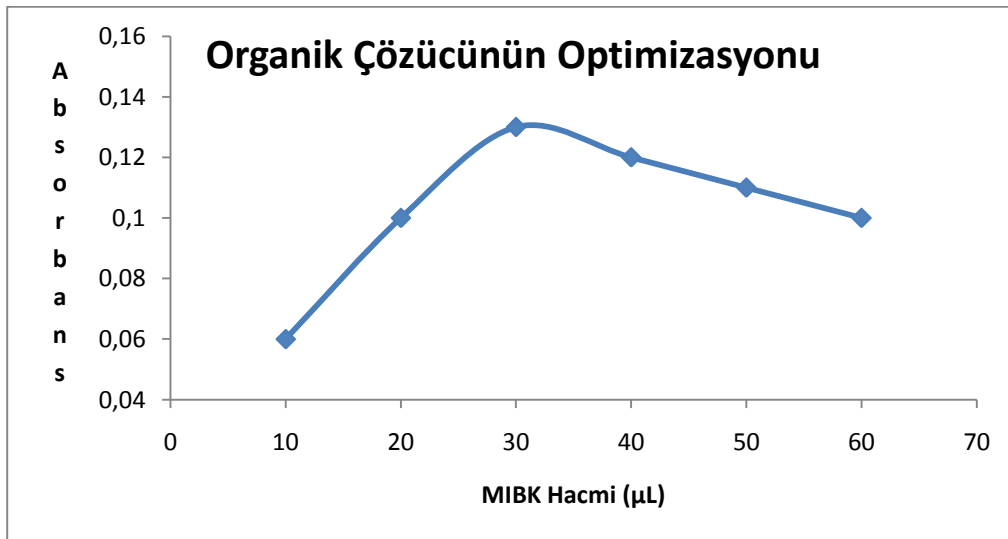
Çizelge 4.4. Organik Çözücülerin Absorbans Değerleri

Organik solvent türü	Absorbans
Metanol	0.089
Etil propil keton	0.109
aseton	0.100
1-Hekzanol	0.024
MIBK(metilizobütilketon)	0.165
Benzaldehit	0.006
Bütil Metil Keton	0.120

Bu çizelgeden de görüldüğü üzere en yüksek absorbans değerini veren MIBK, çalışmamız için ideal bir organik çözücü olduğu belirlenmiştir.

4.3.2 Organik Çözücünün Hacminin Optimizasyonu (YKT-AT-FAAS)

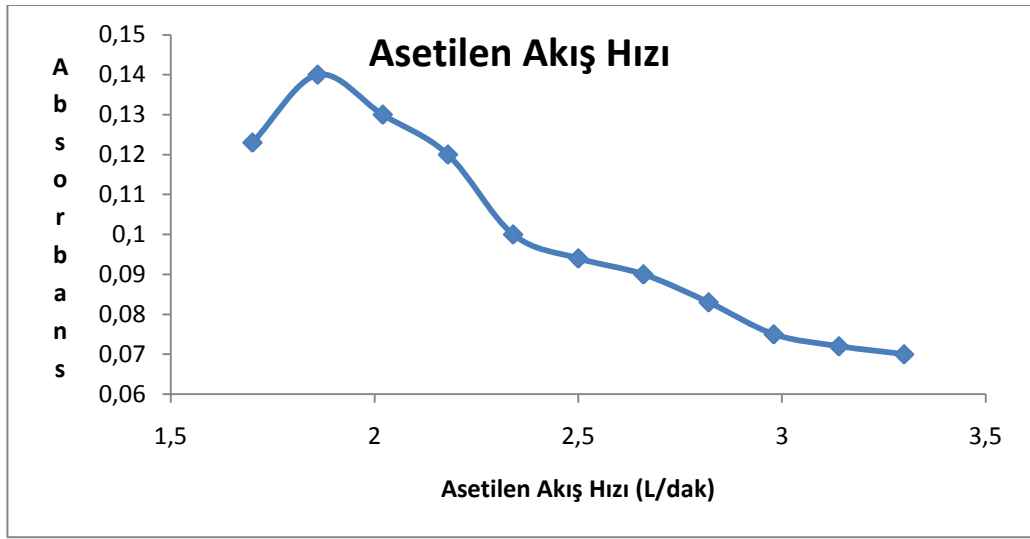
Organik çözücünün hacminin optimizasyonu için 10 ng/L Ag⁺ çözeltisi 5 dakika boyunca ortama verildikten sonra 10-60 µl MIBK ortama gönderildi ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.14'te görüldüğü üzere en yüksek absorbansı veren 30 µl ideal hacim olarak belirlendi.

**Şekil 4.14.** YKT-AT-FAAS Organik Çözücünün Hacminin Optimizasyonu

Numune: 10.0 ng/mL, Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.18 L /dak, YKT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune çekiş hızı: 8.0 mL/dak, Numune toplama süresi: 5.0 dakika

4.3.3 Asetilen akış hızı optimizasyonu (YKT-AT-FAAS)

Asetilen akış hızı optimizasyonunda farklı asetilen akış hızlarında 10.0 ng/L lik Ag^+ çözeltisi YKT-FAAS' ye 5 dakika boyunca sürekli gönderildi, daha sonra 30 μ L MIBK gönderildi ve absorbans değerleri okundu. Asetilen akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.15'te görülmektedir. Şekildende açıkça görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 1.86 L/dak değeri optimum asetilen akış hızı olarak belirlendi.

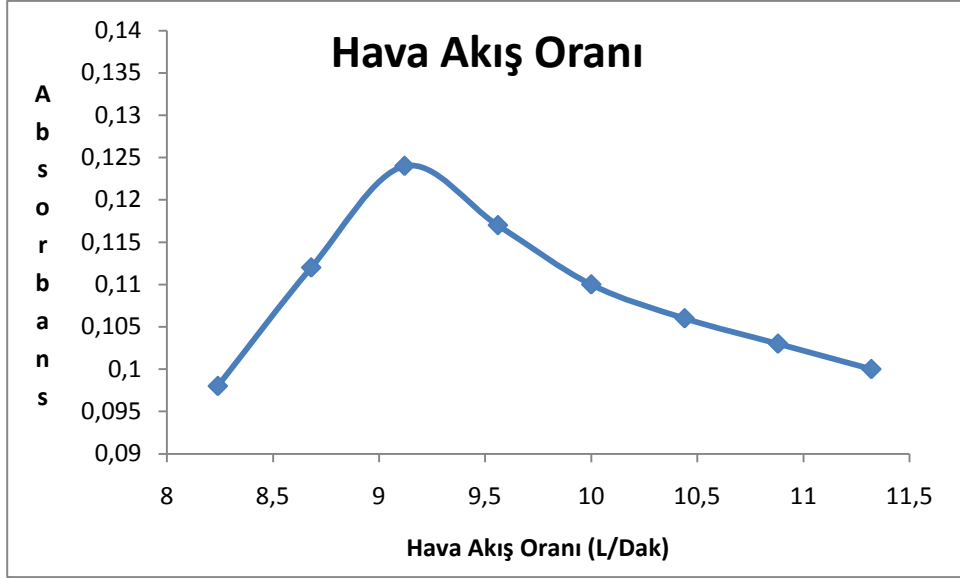


Şekil 4.15. YKT-AT-FAAS Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Numune: 10.0 ng/mL Ag^+ , Hava akış hızı: 10 L/dak, YKT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune çekiş hızı: 8.0 mL/dak, Organik çözücü hacmi 30 μ L MIBK, Numune toplama süresi 5.0 dakika

4.3.4 Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Hava akış hızı optimizasyonu 10 ng/L lik Ag^+ çözeltisi kullanılarak yapıldı. Hava akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu şekilden de açıkça görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 9.12 L/dak hava akış hızı optimum akış hızı olarak tespit edildi.

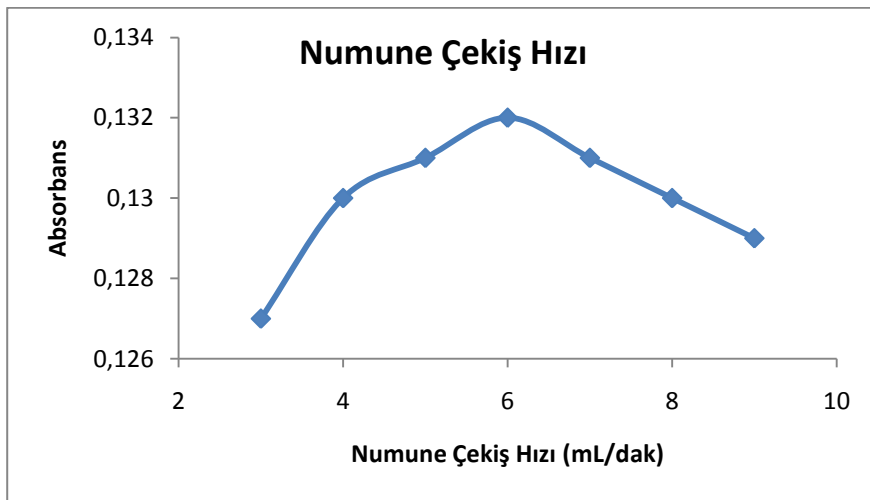


Şekil 4.16. YKT-AT-FAAS Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Numune: 10,0 ng/mL Ag^+ , Asetilen akış hızı: 1,86 L/dak, YKT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune çekiş hızı: 8,0 mL/dak, Organik çözücü hacmi 30 μ L MIBK, Numune toplama süresi 5,0 dakika

4.3.5 Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu (YKT-AT-FAAS)

Numune çekiş hızı optimizasyonunda farklı zamanlarda (3-9 dakika) 10 ng/L lik Ag^+ çözeltisi ortama gönderildikten sonra her seferinde 30 μ L MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.17. de açıkça görüldüğü üzere 6,0 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edildi. Burada tuzaklı sistemde daha fazla madde birikmesi için absorbansın düşük olduğu miktar seçildi.

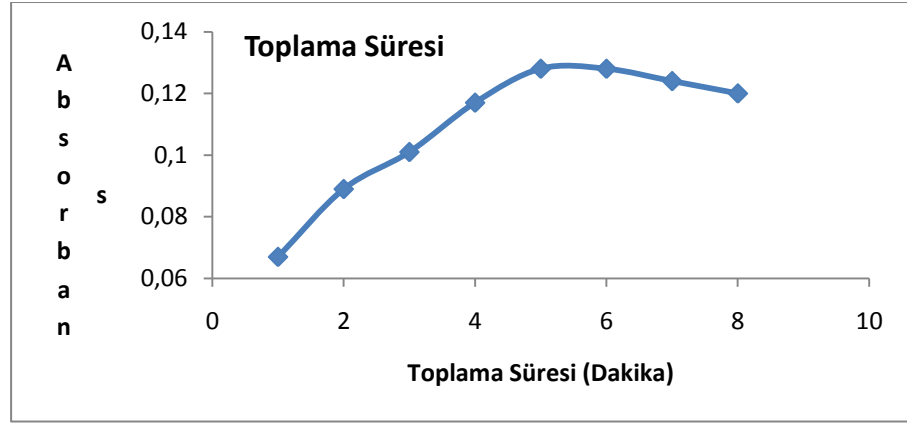


Şekil 4.17. YKT-AT-FAAS Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

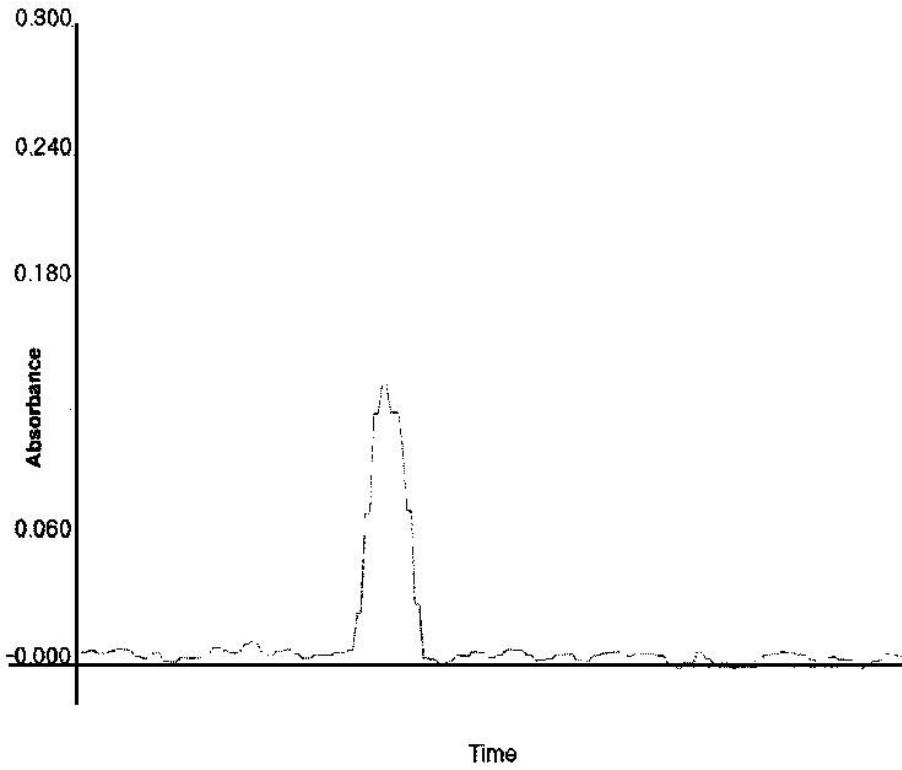
Numune: 10.0 ng/mL Ag⁺, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, Hava akış hızı: 9,12 L/dak YKT'nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi 30 µL MIBK, Numune toplama süresi:5.0 dakika

4.3.6 Toplama Süresi Optimizasyonu

Toplama süresi optimizasyonu için 10.0 ng/mL Ag⁺çözeltilisi farklı süreler de YKT ortamına gönderildi (1-8 dak) daha sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.18. de görüldüğü üzere optimum toplama süresi değeri 5 dak olarak tespit edildi. Ayrıca okunan sinyal pikide Şekil.4.19'de görülmektedir.



Şekil 4.18. YKT-AT-FAAS Toplama Süresi Optimizasyonu

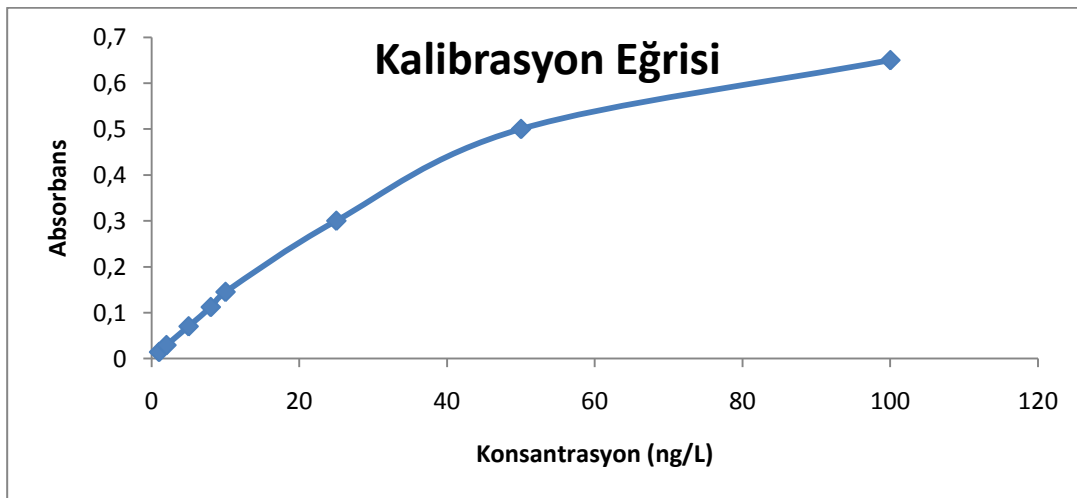


Şekil 4.19. YKT-AT-FAAS de 1 ng/mL Ag⁺ Çözeltilisi Sinyali

Numune: 10.0 ng/mL Ag⁺, Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, Hava akış hızı: 9,12 L/dak
 YKT' nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi 30 µL MIBK, Numune çekiş hızı: 6.0 ml/dakika, Numune toplama süresi:5 dak

4.3.7 YKT-AT-FAAS Metodu İle Kalibrasyon

FAAS metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 1-100 ng/L Ag⁺ çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Şekil 4.20. de A-C grafiği görülmektedir.



Şekil 4.20. YKT-AT-FAAS Kalibrasyon Eğrisi

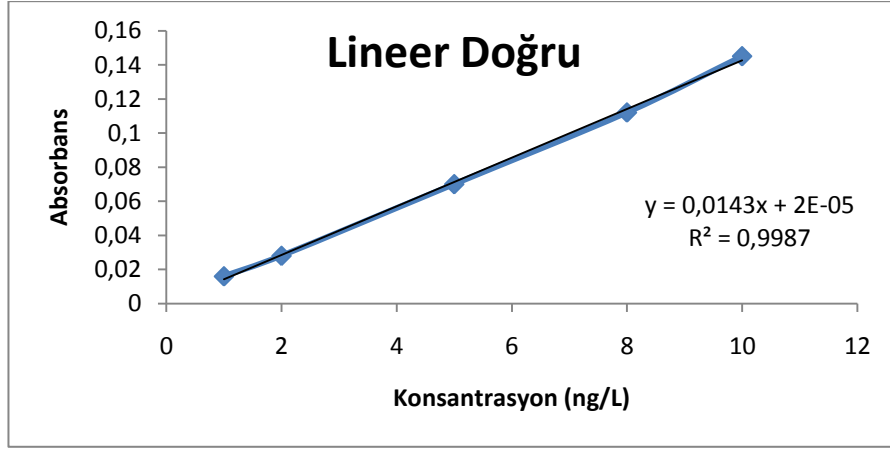
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, Hava akış hızı: 9,12 L/dak

YKT' nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi 30 µL MIBK, Numune çekiş hızı: 6.0 ml/dakika, Toplama Süresi: 5 dak.

4.3.8 YKT-AT-FAAS metodu ile lineer doğru grafiği

1-10 ng/L değerleri arasında grafiğin lineer olduğu, Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. YKT-AT-FAAS Lineer Kalibrasyon Eğrisi

Asetilen akış hızı: 1.86 L/dak, Hava akış hızı: 9,12 L/dak YKT' nin alevden uzaklığı: 2 cm, Organik çözücü hacmi 30 µL MIBK, Numune çekiş hızı: 6.0 ml/dakika, Toplama Süresi: 5 dak.

YKT-AT-FAAS ile yukarıda yapılan çalışmaları kısaca özeti çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. YKT-AT-FAAS Şartları

Parametreler	YKT-AT-FAAS Metodunun Şartları
Organik Çözücü	MIBK
Organik Çözücünün Hacmi	30 µL
Asetilen Oranı	1.86 dak /L
Toplama Süresi	5.0 dakika
Numune Çekiş hızı	6.0 mL/dak
Quartz Yüksekliği	2 cm

1.0 ng/mL Ag^+ alınıp 11 kere ölçülüp gerekli hesaplamalar yapıldığında LOD 0.83 ng/mL, LOQ 2.76 ng/mL, karakteristik konsantrasyon Co 0.27 ng/mL, m_o ise 6.75ng/mL olarak bulundu. Değerler Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. YKT-AT-FAAS'nin Analitik Performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD) ng/mL	0.83
Tespit Sınırı (LOQ) ng/mL	2,76
Karakteristik Konsantrasyon (Co) ng/mL	0.27
Analit kütlesi (m_o) ng/mL	6.75

4.3.9 YKT-AT- FAAS Metodunda Ag^+ in Interfer Çalışması

Çalışmada bazı katyon ve anyonların cihazın sinyalleri üzerine nasıl etki ettiği araştırıldı. Bunun için Ag^+ ile etkisi araştırılacak olan katyon veya anyon 1, 10, 100 kat olacak şekilde hazırlanıp, analizi yapıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

1 ng/mL Ag⁺, 1 ng/mL Katyon veya Anyon (1/1)

1 ng/mL Ag⁺, 10ng/mL Katyon veya anyon (1/10)

1 ng/mL Ag⁺, 100 ng/mL Katyon veya anyon (1/100)

Çizelge 4.7. YKT-AT- FAAS Metodunda Ag⁺ in Interfer Çalışması

ELEMENT	INTERFER ORANLARI		
	1	10	100
Na ⁺¹	100	97	96
Ca ⁺²	104	100	96
Mg ⁺²	97	92	90
K ⁺¹	102	98	95
Mn ⁺²	98	104	100
Cr ⁺⁶	95	98	97
Fe ⁺³	100	97	90
Zn ⁺²	100	104	106
Al ⁺³	92	97	105
Co ⁺²	99	106	102
Cd ⁺²	90	102	107
Ni ⁺²	99	95	93
Mo ⁺⁶	100	100	103
Au ⁺³	93	90	82
Se ⁺⁴	95	103	109
SO ₄ ⁻²	98	104	99
Cl ⁻	97	100	108
PO ₄ ⁻³	100	97	103

4.4 Kaplamalı YKT-AT-FAAS İle Yapılan Çalışmalar

Bu adımda daha iyi tayin limiti elde etmek için YKT çeşitli kaplama materyalleri ile kaplanarak modifiye edildi. En iyi kaplama materyali seçildikten sonra diğer adımlarda yapılan optimizasyon çalışmalarına başlandı.

4.4.1 Kaplama Materyalinin Seçimi

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

Çizelge 4.8. Kaplama Materyallerinin Bazı Özellikleri

Element	Sembol	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Tungsten	W	74	183.85	3387	5420
Kobalt	Co	27	58.6	1495	2927
Vanadyum	V	23	50.9	1910	3407
İridyum	Ir	77	192.7	2454	4428

Kaplama materyali seçiminde 100 mg/L lik kaplama çözeltileri YKT'nin yüzeyini kaplamak amacıyla yarım saat boyunca ortama gönderildi, sonra 0.5 ng/mL Ag⁺çözeltisi 5 dakika boyunca YKT yüzeyinde toplandıktan sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbands değerleri okundu. Çizelge 4.9' da görüldüğü üzere ideal kaplama materyali Tungsten (W) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Kaplama Materyallerinin Absorbans Değerleri

Kaplama Materyali (100 mg/L)	Absorbans
Kaplama Yapılmadan	0.0080
W	0.0692
Co	0.0294
V	0.0239
Ir	0.0341

4.4.2 Kaplamalı YKT-AT-FAAS de organik çözücünün seçimi

Organik solvent seçimini yapmak için farklı organik çözücülerin absorbands değerleri okundu. Bu okumalarda konsantrasyonu 5.0 ng/mL olan Ag⁺çözültisi 5 dakika boyunca W kaplamalı YKT yüzeyinde toplandıktan sonra her seferinde her bir organik çözücünden 30 µL gönderilerek absorbands değerleri okundu. Absorbans değerleri Çizelge 4.10'de gösterilmektedir.

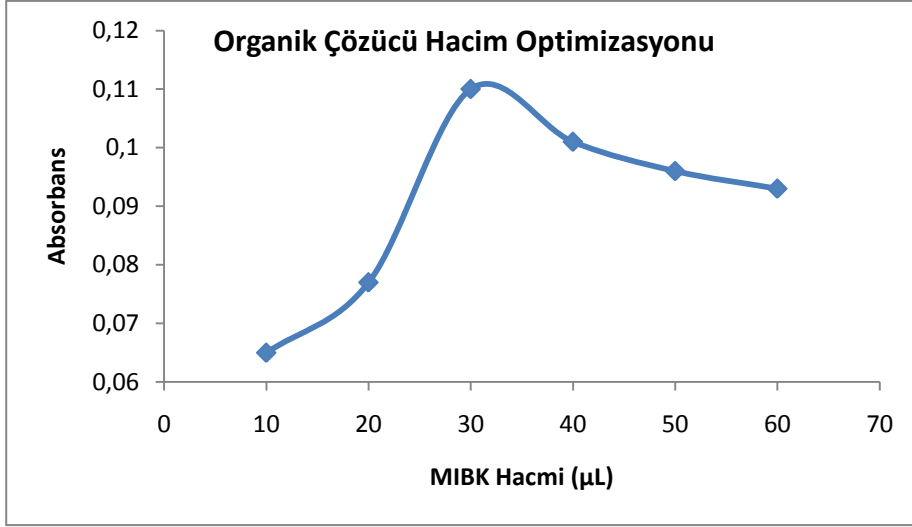
Çizelge 4.10. Organik Çözücülerin Absorbans Değerleri

Organik solvent türü	Absorbans
Metanol	0.089
Etil propil keton	0.109
aseton	0.100
1-Hekzanol	0.024
MIBK(metilizobütilketon)	0.165
Benzaldehit	0.006
Bütil Metil Keton	0.120

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

4.4.3 Kaplamalı YKT-AT-FAAS de Organik Çözücü Hacminin Optimizasyonu

Organik çözücünün hacminin optimizasyonu için 1 ng/mL Ag⁺ çözültisi 5 dakika boyunca ortama verildikten sonra 10-60 µl MIBK ortama gönderildi ve absorbands değerleri okundu. Şekil 4.22' den de görüldüğü üzere en yüksek absorbandsı veren 30 µl ideal hacim olarak belirlendi.

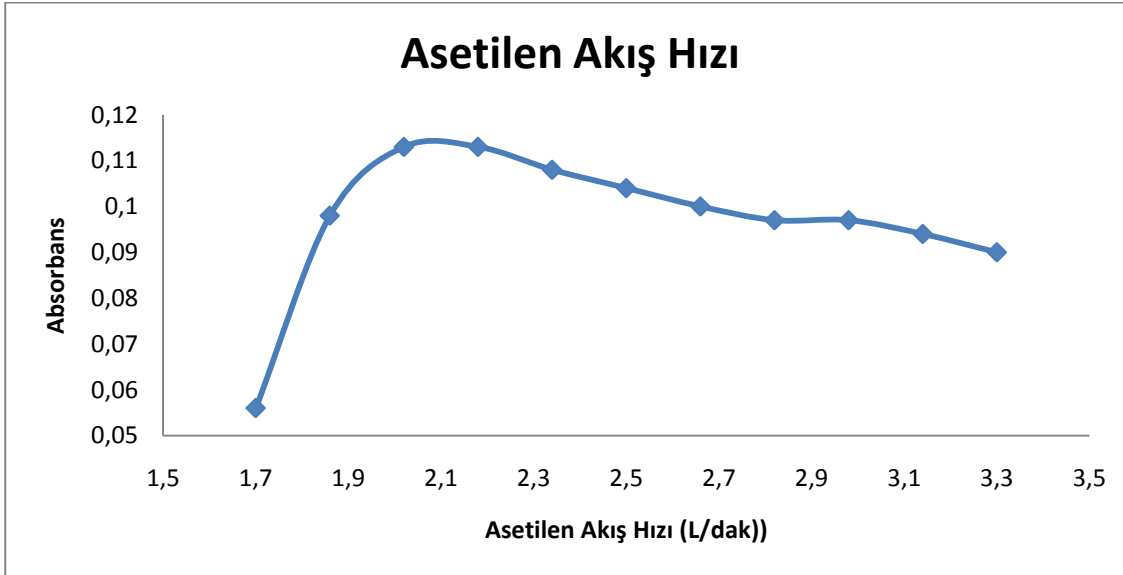


Şekil 4.22. W kaplamalı YKT de Organik Çözücünün Hacmi Optimizasyonu

Numune: 0.5 ng/mL Ag^+ . Hava akış hızı: 10 L/dak, Asetilen akış hızı: 2.18 L/dak, YKT nin alevden uzaklığı: 2 cm, , Numune toplama süresi: 5.0 dakika, Numune Çekiş Hızı: 6.0 mL/dak.

4.4.4 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Asetilen akış hızı optimizasyonunda 0.5 ng/mL lik Ag^+ çözeltilisi kullanıldı. Asetilen akış hızı (1.7-3.3) arasında değiştirilerek absorbans değerleri okundu. Şekil 4.23'den de görüldüğü üzere optimum asetilen akış hızı 2.02 L/dak olarak bulundu.

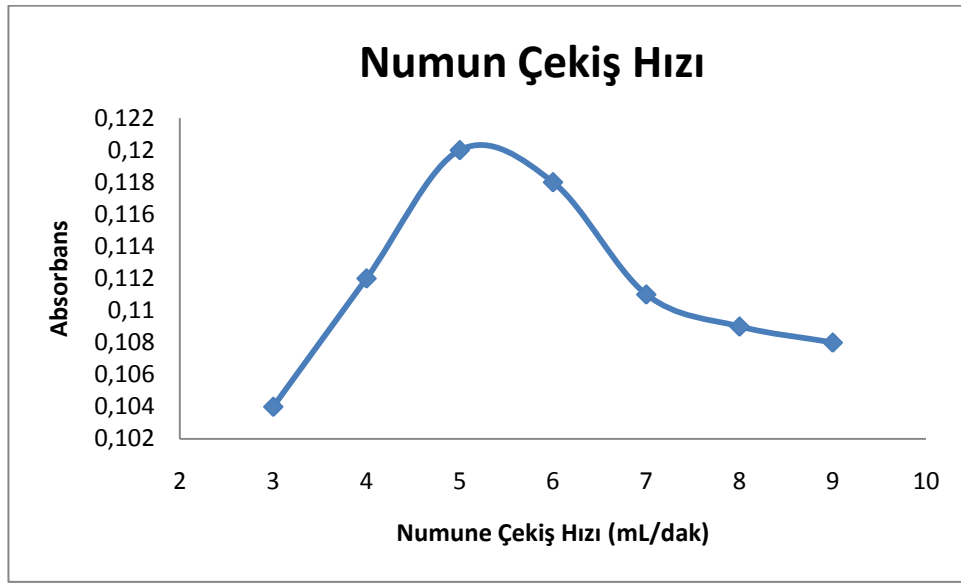


Şekil 4.23. W kaplamalı YKT AT-FAAS Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Numune: 0.5 ng/mL Ag⁺. Hava akış hızı: 10 L/dak, Organik Çözücü Hacmi:30 µl, YKT nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune toplama süresi: 5.0 dakika, Numune Çekiş Hızı: 6.0 mL/dak,

4.4.5 Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

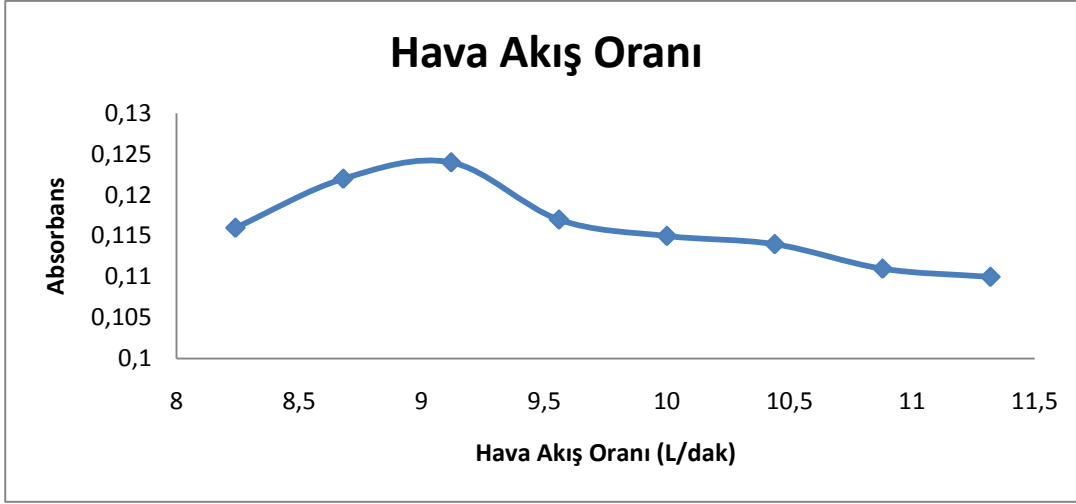
Numune çekiş hızı optimizasyonunda farklı zamanlarda (3-9 dakika) 0.5 ng/L lik Ag⁺ çözeltisi tungsten ile kaplamalı YKT ye gönderildikten sonra her seferinde 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Numune çekiş hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.24'de Şekilden de açıkça görüldüğü üzere 5 mL/dak çekiş hızı optimum çekiş hızı olarak tespit edildi.



Şekil 4.24. W kaplamalı YKT AT-FAAS Numune Çekiş Hızı Optimizasyonu

4.4.6 Hava Akış Hızı Optimizasyonu

Hava akış hızı optimizasyonu 0.5 ng/L lik Ag⁺ çözeltisi kullanılarak yapıldı. Hava akış hızı optimizasyonu sonuçları Şekil 4.25'de görülmektedir. Bu şekilden de açıkça görüldüğü üzere en yüksek absorbansın okunduğu 9.12 L/dak hava akış hızı optimum akış hızı olarak tespit edildi.

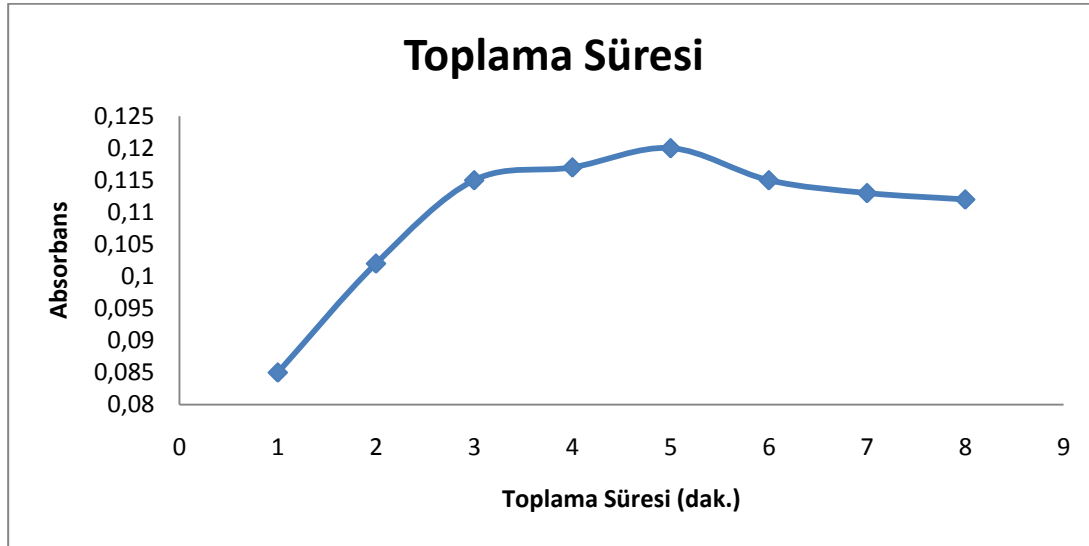


Şekil 4.25. W kaplamalı YKT AT-FAAS Hava Akış Oranı Optimizasyonu

Numune: 0.5 ng/mL Ag⁺. Asetilen Akış Hızı 2.02 L/dak, Organik Çözücü Hacmi:30 µl, YKT nin alevden uzaklığı: 2 cm, , Numune toplama süresi: 5.0 dakika,

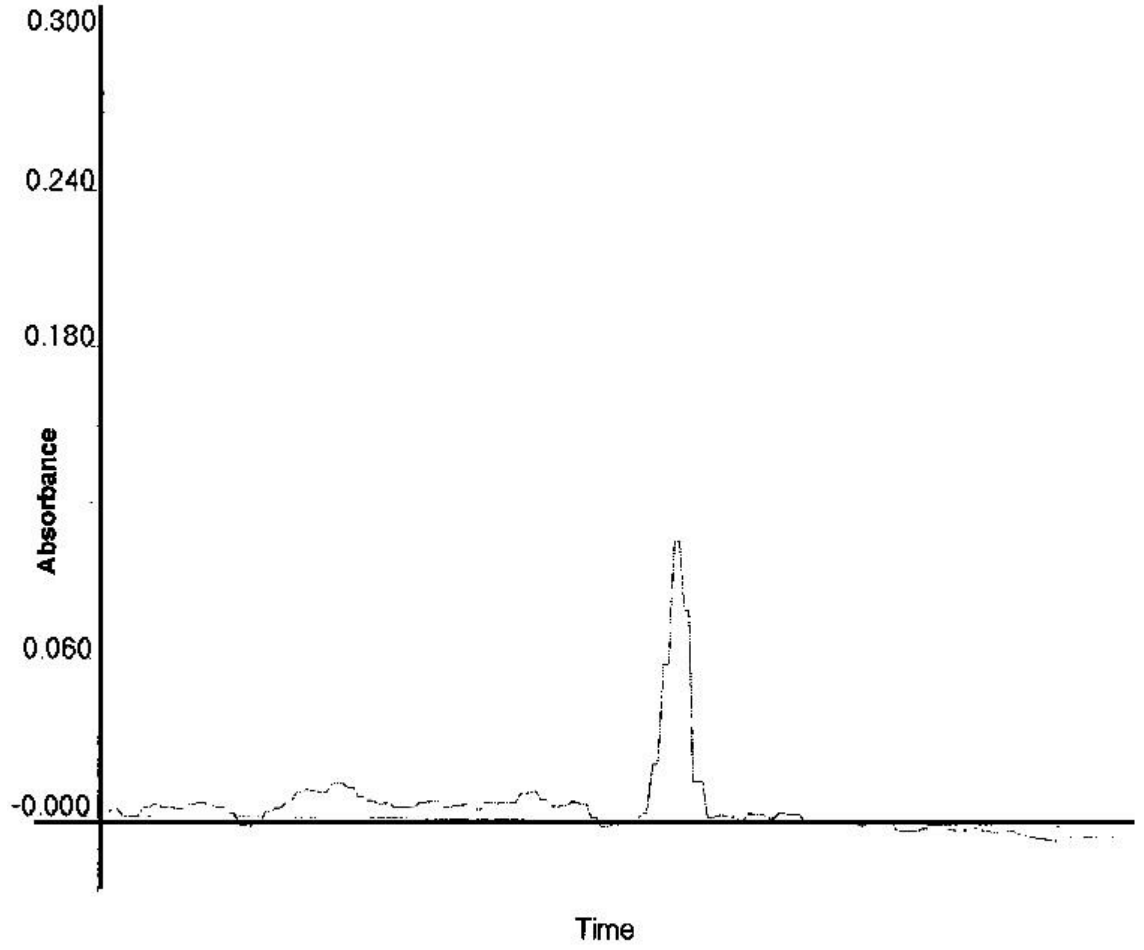
4.4.7 Toplama Süresi Optimizasyonu

Toplama süresi optimizasyonu için 0.5. ng/mL Ag⁺çözeltilisi farklı süreler boyunca W kaplamalı YKT ortamına gönderildi (1-8 dak.) daha sonra 30 µL MIBK püskürtüldü ve absorbans değerleri okundu. Şekil 4.26'de görüldüğü üzere optimum toplama süresi değeri 5 dakika olarak tespit edildi. Ayrıca okunan sinyal piki de Şekil.4.27' de görülmektedir.



Şekil 4.26. W kaplamalı YKT AT-FAAS Toplama Süresi Optimizasyonu

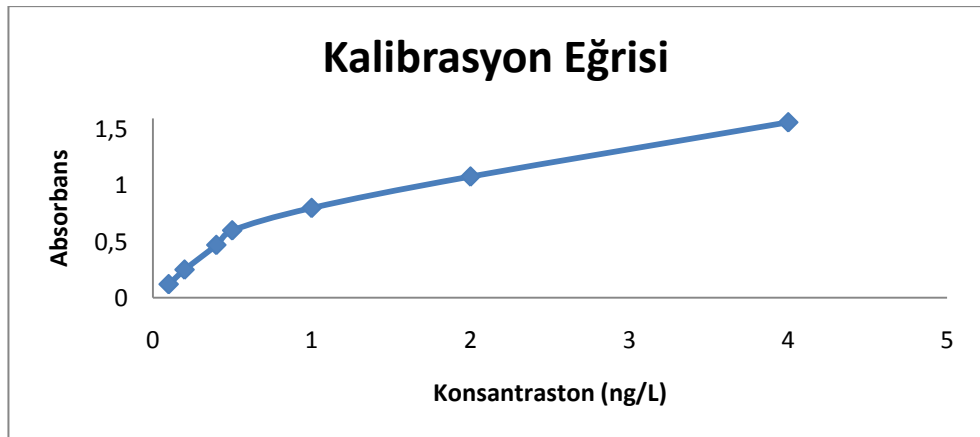
Numune: 0.5 ng/mL Ag⁺. Asetilen Akış Hızı 2.02 L/dak, Organik Çözücü Hacmi:30 µl, YKT nin alevden uzaklığı: 2 cm



Şekil 4.27. Kaplı YKT-AT-FAAS de 0.1 ng/mL'lik Ag⁺ çözeltisi sinyali

4.4.8 Kaplamalı YKT-AT-FAAS İçin Kalibrasyon

W kaplamalı YKT-FAAS-AT metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 0.1-4 ng/L Ag⁺ çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Kalibrasyon eğrisi Şekil 4.28'de verilmiştir.



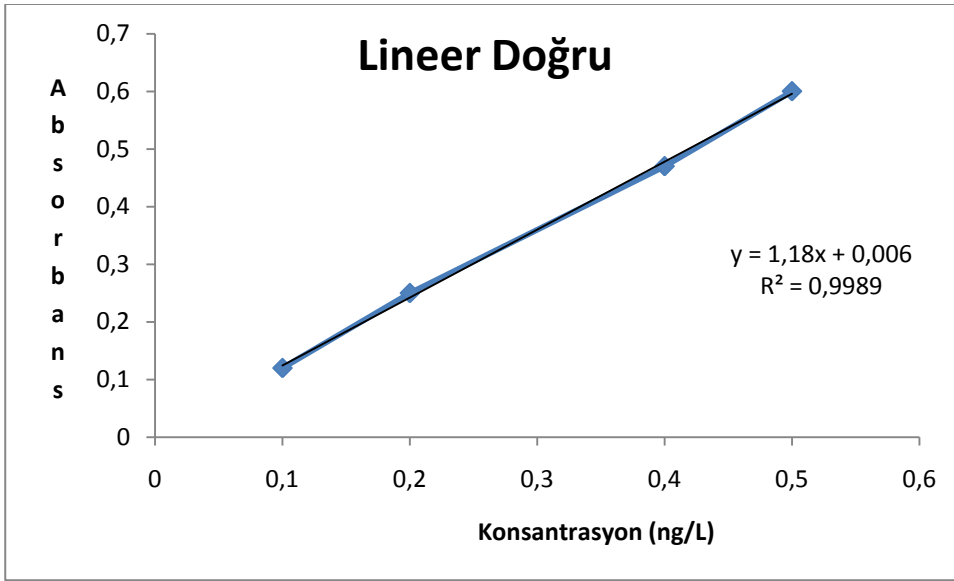
Şekil 4.28. W kaplamalı YKT AT-FAAS Kalibrasyon Eğrisi

Asetilen Akış Hızı 2.02 L/dak, Organik Çözücü Hacmi:30 µl,

YKT nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune toplama süresi: 5.0 dakika

4.4.9 Kaplamalı YKT-AT-FAAS için lineer kalibrasyon grafiği

W kaplamalı YKT-FAAS-AT metodunda kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için 0.1-0.8 ng/L Ag⁺ çözeltilerinin absorbans değerleri okundu. Lineer Kalibrasyon eğrisi Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. W kaplamalı YKT AT-FAAS Lineer Kalibrasyon Eğrisi

Asetilen Akış Hızı 2.02 L/dak, Organik Çözücü Hacmi:30 µl,

YKT nin alevden uzaklığı: 2 cm, Numune toplama süresi: 5.0 dakika

0.1 ng/mL Ag⁺ alınıp 11 kere ölçülüp gerekli hesaplamalar yapıldığında LOD 0.04 ng/mL, LOQ 0.15 ng/mL, karakteristik konsantrasyon Co 0.12 ng/mL, m_o ise 3.00 ng/mL olarak bulundu. Değerler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Şartları

Parametreler	YKT-AT-FAAS Metodunun Şartları
Organik Çözücü	MIBK
Organik Çözücünün Hacmi	30 μ L
Asetilen Akış Hızı	2.02 L/dak
Toplama Süresi	5.0 dakika
Numune Çekiş hızı	9.12 mL/dak
Kuvars Yüksekliği	2 cm
Kaplama materyali	Tungsten

Çizelge 4.12. W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Performansı

Gözlenebilme Sınırı (LOD) ng/mL	0.04
Tespit Sınırı (LOQ) ng/mL	0.15
Karakteristik Konsantrasyon (Co) ng/mL	0.12
Analit kütlesi (m _o) ng/mL	3.00

4.4.10 Kaplamalı YKT-AT- FAAS metodunda Ag⁺ in İnterfer çalışması

Çalışmada bazı katyon ve anyonların cihazın sinyallari üzerine nasıl etki ettiği araştırıldı. Bunun için Ag⁺ ile etkisi araştırılacak katyon veya anyon 1, 10, 100 kat olacak şekilde hazırlanıp, analizi yapıldı.

Çizelge 4.13. Kaplamalı YKT-AT- FAAS metodunda Ag⁺ in İnterfer çalışması.

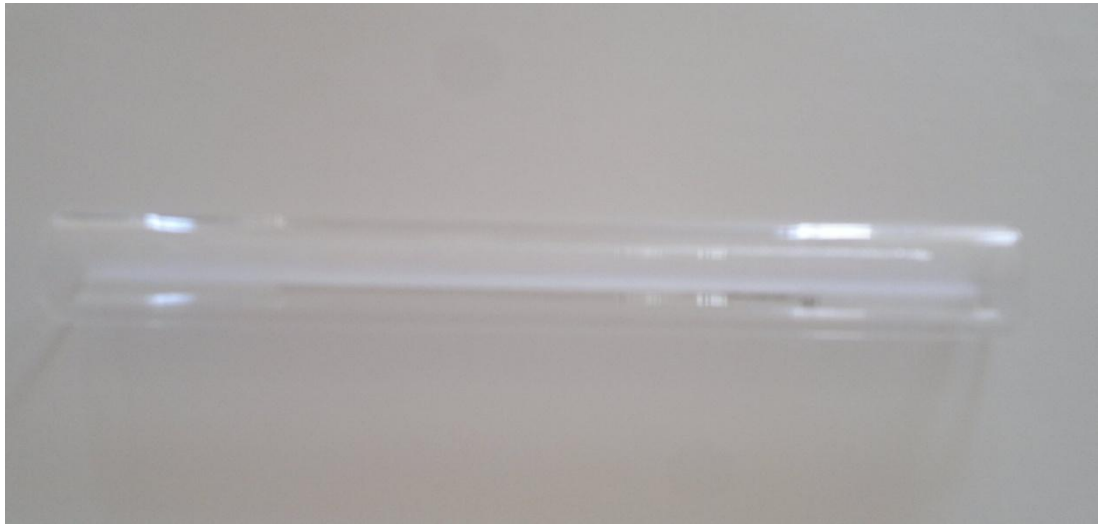
ELEMENT	INTERFER ORANLARI		
	1	10	100
Na	95	99	105
Ca	101	99	95
Mg	93	89	82
K	95	91	96
Mn	100	102	104
Cr	93	91	87
Fe	90	82	76
Zn	102	106	108
Al	92	97	105
Co	104	110	101
Cd	95	103	110
Ni	105	97	96
Mo	100	95	101
Sn	87	83	94
Se	108	105	110
SO ₄ ⁻²	93	96	98
Cl ⁻	105	108	108
PO ₄ ⁻³	107	103	100

Yapılan çalışmanın doğruluğu NIST 1643e Trace Elements in WaterSRM ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Doğruluğu

	Sertifika Değeri, µg/L	Bulunan Değer, µg/L
NIST 1643e Trace Elements in Water	1.062 ± 0.075	1.064 ± 0.018

Çalışmada kaplamadan önce ve kaplamadan sonra YKT'nin durumunu gösteren şekiller aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.30. İşlem Görmeden Önceki YKT'nin Şekli



Şekil 4.31. W Kapladıktan Sonra YKT'nin Şekli

4.5 W kaplamalı YKT-AT-FAAS Metodunun Gerçek Numunelere Uygulanması

Yaptığımız bu çalışma ile kaplamalı YKT-AT-FAAS ile içme suyu örneklerinin analizleri gerçekleştirildi. Her bir örnek için bulunan gümüş konsantrasyonları Çizelge 4.15'da verilmiştir.

Çizelge 4.15. W kaplamalı YKT-AT-FAAS ile Farklı Markalara Ait İçme Sularında Bulunan Gümüş Konsantrasyonları

İçme suyu markası	Gümüşkonsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)
A marka	N.D
B marka	1.05 ± 0.02
C marka	0.94 ± 0.03
D marka	0.89 ± 0.01
E marka	1.26 ± 0.09
F marka	1.26 ± 0.02
H marka	1.33 ± 0.05
I marka	N.D

Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere hiçbir markada gümüş miktarı konsantrasyonu WHO (1999) ve TSE 2005/266 yönetmeliklerinde belirtilen değerinin üstünde değildir. Ayrıca içme suyunun sağlandığı kaynağın bulunduğu bölgeye göre de gümüş konsantrasyonunda farklılıklar gösterdiği tespit edildi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile toksik bir metal olan gümüş tayini için duyarlı bir yöntem geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bunun için ilk olarak, analizler FAAS ile gerçekleştirilmiştir. FAAS ile yapılan çalışmalarda, Ag^+ analizini en iyi şekilde yapabilmek için bazı parametreler optimize edildi. Bunlar; asetilenin akış hızı, numune çekiş hızı, Hava akış hızı gibi parametreler incelendi. Bu parametrelerde en iyi adım belirlenerek, FAAS yönteminde analitiksel parametreler hesaplandı.

İkinci adımda, yarıklı kuvarz tüp kullanılarak (YKT-FAAS) sistem daha duyarlı hale getirilmeye çalışıldı. Kurulan bu sistemde, asetilen akış hızı, hava akış hızı ve numune çekiş hızı gibi parametreler optimize edildi. Lineer kalibrasyon eğrisi çizilerek, analitiksel parametreler belirlendi. Analit atomlarının ölçüm noktasında kalma süresini arttırmak amacıyla kullanılan yarıklı kuvarz tüplerle FAAS' ye göre yaklaşık 3.45 kat zenginleştirme yapıldı.

Üçüncü adımda, kurulan YKT-AT-FAAS sistemi ile, duyarlılık daha fazla arttırılmaya çalışıldı. Bu adımda gümüş atomları 5 dk. boyunca YKT yüzeyi üzerinde toplandıktan sonra, ortama Çizelge 4.3 te görülen organik çözücüler püskürtülerek bunların etkileri incelendi. En yüksek absorbansı MIBK verdiği için ideal organik çözücü olarak belirlendi. Organik çözücülerin kullanılmasıyla YKT üzerinde toplanmış olan analitin daha kolay atomlaşması sağlandı. Bunun sonucu tayin edilebilecek konsantrasyondan daha düşük konsantrasyonlar (ppb mertebesinde) tayin edilmiş oldu. Organik maddelerde yüzey gerilimi düşük olduğu için atomlaşmanın daha iyi olduğu sonucuna varıldı. Ortama MIBK püskürtüldükten sonra alev şiddetinin arttığı gözlemlendi. YKT-AT-FAAS yöntemi ile atom tuzaklı sistemde organik çözücünün hacmi, asetilen akış hızı, numune çekiş hızı, toplama süresi ve hava akış hızı gibi parametreleri optimize edildi ve lineer kalibrasyon eğrisi çizildi. FAAS' ye göre yaklaşık 118,5 kat zenginleştirme yapıldı.

Dördüncü adımda analizler, kaplamalı YKT-AT-FAAS ile gerçekleştirildi. İlk olarak YKT nin iç yüzeyi bazı metallere kaplandı. Bu metaller ve özellikleri Çizelge 4.9' da görülmektedir. Bunun için kaynama noktası, analitin kaynama noktasından çok yüksek olan metaller seçilerek, aralarında kolay iyonlaşmayan ve analiti ortama kolay bırakan metal kaplama malzemeleri tercih edildi. Tungsten, Iridyum, Kobalt ve Vanadyum kaplama materyalleri olarak denendi ve bu metaller arasında W en ideal kaplama materyali olarak belirlendi. Üçüncü adımda yapılan optimizasyonlar bu adımda tekrarlandı. Burada FAAS' ye göre 266,7 kat zenginleştirme yapıldı.

Analizlerin ve cihazın doğruluğunu belirlemek için, YKT-AT-FAAS ve kaplamalı YKT-AT-FAAS metodları ile 1643'e National Institute of Standart &Technology standart

referans maddesinin analizleri gerçekleştirildi (izelge 4.14). Sonuçtan da görüldüğü üzere, metotların doğruluğu oldukça yüksektir.

Diyarbakır ilindeki marketlerden alınan ve Türkiye'nin farklı illerinden çıkan değişik markalara ait içme sularının analizleri, kaplamalı YKT-AT-FAAS ile gerçekleştirildi. Bu analizlerden elde edilen değerler WHO 1999 ve TSE 2005/266 yönetmeliğine göre içme sularında izin verilen minimum gümüş konsantrasyonları ile kıyaslandı. Analizleri yapılan içme sularının hiçbirinde gümüş izin verilen değerin üzerinde çıkmadı. Yalnız gümüş miktarları maden yataklarının olduğu bölgelerde gümüş miktarı fazla ıktı. Bu da içme sularının sıklıkla analiz edilmesi gerektiği sonucunu çıkarmamıza neden oldu.

6. KAYNAKLAR

Svehla, G., 1992. Analytical Voltammetry (Comprehensive Analytic Chemistry). Elsevier, Vol XXVII, p.348-350.

Erişim:<http://www.ayhanattar.com/site/index>.01.05.2013 saat 15:18

Araújo, C.S.T., Alves, V.N., Rezende, H.C., Coelho N.M.M. 2010. Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using Moringa oleifera seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 96: 82-85.

Hosoba, M., Oshitab,K., Katarinaa, R.K., Takayanagia, T.Oshimaa, M., Motomizua, S. 2009.Synthesis of novel chitosan resin possessing histidine moiety and its application to the determination of trace silver by ICP-AES coupled with triplet automated-pretreatment system. *Analytica Chimica Acta* 639: 51–56.

Resano,M., Aramend'ia M., Garc'ia-Ruiz E., Crespo C., Belarra M.A., 2006. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels. *Analytica Chimica Acta* 571: 142-149.

Araujo,R.G.O.,Vignola, F., Castilho, I.N.B., Welz,B., Vale,M.G.R., Smichowski, P.,Ferreira, S.L.C., Becker-Ross, H.2012. Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. *Microchemical Journal*

Manzoori, J.L., Karim-Nezhad,G. 2003. Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta* 484: 155-161.

Mizuike, A., 1983. Enrichment techniques for inorganic trace element analysis .Springer-Verlag, New York.

Tünay, Z. 2003. Katodik sıyırma voltammetrisi (CSV) ile arsenik tayini, kemometrik yaklaşım ve uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir.

Erişim:<http://www.atsdr.cdc.gov> Giriş Tarihi, 23/07/2003.

Peker, i .,2006. Çevre Sorunları 3. Baskı. Sayfa:93.

Mertz, A., 1987. Trace elements in human and animal nutrition fifth Ed. Academic Press. New York.

Soylak, M., 2009. Bazı eser ağır metal iyonlarının membran filtreler üzerinde zenginleştirilmesi YİBO çalışmayı TUSSIDE-Gebze.

Erişim:<http://tr.wikipedia.org>

Gündüz, T., 2008. Yarı Mikro Kalitatif Analiz .9.baskı.Sayfa :57-61

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

Gündüz, T., 2007. Instrumental Analiz. 10. baskı. Ankara. Sayfa :533-591

Yıldız, A., ve Genç. Ö., 1993. Enstrümantal Analiz.69. baskı. Ankara.Sayfa: 121-155

Skoog-West-Holler-Crouch,2009.Analitik Kimya.8. baskı 1.Cilt. Sayfa: 92-94

Skoog-West-Holler-Crouch,2009.Analitik Kimya.8. baskı.2.Cilt Sayfa: 839-845

Oymak, T., 2003.Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile ÇeşitliÖrneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

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

Hazer, O., 2003.Çevre örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini, YüksekLisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Yılmaz, V.,2006. Amberlite XAD-1180/tan şelat yapıcı reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.

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

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

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

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

6. KAYNAKLAR

Tanrıverdi, N., 2012. Atom tuzaklı atomik absorpsiyon spektrometresi ile kurşun tayini, Yüksek lisans tezi, Dicle üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.

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

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

Gholami, M., Farjoud, J.M., Sepehri M., Nazari, A., Gholami, M., Behkami, S., Ataman, Y.O., 2011. Sensitivity Enhancement For Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Gas Screen. *Analytical Letters*, 44:2513-2520.

Gurbetlioglu, P., 2010. Determination of cadmium using slotted quartz tube atom trap absorption spectrometry and metal coatings .M.S. Department of chemistry METU, Ankara.

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

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

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

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

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

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

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

Roma, D.L., Olivares, M., Uauy, R. And Araya, M. 2011. Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis. *J. Trace Elem. Med Biol.* 25: 3–13.

Stout, JE., Yu VL. 2003.Experiences of thefirst 16 hospitals using copper and silver
İonization for Legionella control: implications for the evaluation of other disinfection
modalities. Infect Control Hosp Epidemio, 24:563-568.

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

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: M.Zeki BAYBURTLU

Doğum Tarihi : 01/06/1979

Doğum Yeri : Erzurum

Mesleği: Öğretmen

Yabancı dili: ingilizce

e-mail adresi : zbayburtlu@hotmail.com

Eğitim Bilgileri

Lise : Erzurum İmam Hatip Lisesi

Tezsiz Yüksek Lisans: Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği

Lisans : Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümü