İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA- OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİ (ICP-OES) TEKNİĞİ İLE DİŞ NUMUNELERİNİN ELEMENTAL ANALİZLERİ

Doğan ALP

Y.Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

2011

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA- OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİ (ICP-OES) TEKNİĞİ İLE DİŞ NUMUNELERİNİN ELEMENTAL ANALİZLERİ

Doğan ALP

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM
2011
Her Hakkı Saklıdır.

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAY FORMU

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopi (ICP-OES) Tekniğiyle Diş Numunelerinin Elemental Analizleri

Doç. Dr. Yüksel ÖZDEMİR danışmanlığında, Doğan ALP tarafından hazırlanan bu çalışma 24/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Doç. Dr. Yüksel Özdemir	*İmza*	:
Üye	: Prof. Dr. Neslihan Ekinci	*İmza*	:
Üye	: Doç. Dr. Taşkın Gürbüz	*İmza*	:

(imza)
Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA- OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİ (ICP-OES)TEKNİĞİ İLE DİŞ NUMUNELERİNİN ELEMENTAL ANALİZLERİ

Doğan ALP

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü ve Diş Hekimliği pedodonti bölümü ile yapmış olduğumuz bu ortak çalışmada diş numunelerinin element konsantrasyonlarına, İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP OES) tekniği kullanılarak bakılmıştır. Bu çalışmada, normal ratlar, normal 20 gün lazere maruz kalmış ratlar, diyabetli ratlar ve diyabetli 20 gün lazere maruz kalmış ratlar farklı gruplar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, lazere maruz kalmış numunelerde Ca element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %5 fazladır, diyabetli numunede ise %12 azdır, diyabetli lazere maruz kalmış numunede ise kontrol grubuna göre bağıl fark en yüksek olup %15 dir. Lazere maruz kalmış numunelerde P element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %3 fazladır, diyabetli numunede ise %13 azdır, diyabetli lazere maruz kalmış numunede ise %11 fazla dir. Lazere maruz kalmış numunelerde Mg element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %1 azdır, diyabetli numunede ise %4 azdır, diyabetli lazere maruz kalmış numunede ise kontrol grubuna göre bağıl fark en yüksek olup %20 dir.Lazere maruz kalmış numunelerde Na element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %11 fazladır, diyabetli numunede ise %17 azdır, diyabetli lazere maruz kalmış numunede ise kontrol grubuna göre bağıl fark en yüksek olup %32 oldukları görülmüştür.

2011, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: ICP- OES, Diş, Elemental Analiz, Nd:YAG Lazer, diyabet

ABSTRACT

Master Thesis

INDUKTIVELY COUPLED PLASMA-OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-OES) ANALYSIS TECHNIQUE AND DENTAL SAMPLES OF ELEMENTAL

Doğan ALP

Atatürk University
Faculty of Arts and Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

In the present study which is done with the collaboration of the Ataturk University, Faculty of Dentistry, Department of Pediatric Dentistry, the human teeth consisted of different groups have been investigated in terms of chemical composition via Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. Different groups are consisted of normal rats, normal rats exposed to laser for 20 days, diabetic rats and diabetic rats exposed to laser for 20 days. From the results, the Ca concentrations in normal rats exposed to laser were found to be higher (5%) than control group and the Ca concentrations in diabetic rats were also found to be lower (12%) when compared with control group. The relative difference between control group and the diabetic rats exposed to laser was found to be highest (15%). When compared with control group, the P concentrations were found to be 13% lower in diabetic rats, 3% higher in normal rats exposed to laser and 11% higher in diabetic rats exposed to laser, respectively. The Mg concentrations are decreased in normal rats exposed to laser (1%), in diabetic rats (4%) and increased in diabetic rats exposed to laser (20%) when compared with control group. It has been found that the Na concentrations are high in normal rats exposed to laser (11%), low in diabetic rats (17%) and high in diabetic rats exposed to laser (32%).

2011, 66 Pages
Keywords: ICP-OES, Dental, Elemental Analysis, diabetes, Nd:YAG laser

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Bölümü ve Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü analiz laboratuarında yapılmıştır.

Çalışmalarım süresince görüş ve önerilerinden istifade ettiğim çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yüksel ÖZDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Üzerinde çalıştığımız diş numunelerinin toplanılmasını sağlayıp, değerli bilgilerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Taşkın GÜRBÜZ'e ve ölçümleri almada yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Metin TURAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda bana destek olan Sayın Arş. Gör. Murat KURUDİREK, Sayın Arş. Gör. Adem GÜNEŞ'e ve Sayın Y. Lis. Öğr. Ekrem YAŞAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi yardımlarını esirgemeyen Bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT'e ve Fen Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme, eşime ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Doğan ALP

Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 3
2.1. Spektroskopi 3
2.2. Uyarma Olayı 6
2.3. Atomların Uyarılma Mekanizmaları 7
2.3.1. Sıcaklık ile uyarma 7
2.3.2. Optik uyarma 8
2.3.3. Çarpışma ile uyarma 9
2.4. Kantitatif Analiz Metotları 10
2.4.1. Giriş 10
2.4.2. Standart ilâve 11
2.4.3. Standart seyreltme 13
2.4.4. Çift seyreltme 14
2.4.5. Kalibrasyon standardizasyonu 18
2.5.Diabetes Mellitus 20
2.5.1.Diabetes Mellitus' un Tanımı 20
2.5.2. Tarihçe 21
2.5.3. WHO sınıflamasına göre diabetes mellitus 21
2.6. Laser 23
2.6.1.Lazer sistemlerinin sınıflandırılması 25
2.6.2. Nd: YAG Lazer (Neodymium-Yttrium-Aluminium Garnet) 26

3. MATERYAL ve YÖNTEM 30
3.1. ICP-OES Ölçümleri 30
3.2. Indüktif Kublajlı Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi 30
3.2.1. Optik cihazların bileşenleri 30
3.2.2. Işık kaynakları 31
3.2.2.a. Sürekli spektrum kaynakları 32
3.2.2.b. Çizgi spektrum kaynakları 32
3.2.3. Numune kapakları 33
3.2.4. Dalga boyu seçiciler 33
3.2.4.a. Filitreler 33
3.2.4.b. Monokromatörler 34
3.2.5. Dedektörler 34
3.2.6. Foto çoğaltıcı tüp 36
3.2.7. Sinyal işlemciler ve göstergeler 37
3.3.Atomik Emisyon Spektroskopisi 38
3.3.1. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi 39
3.3.1.a. Doğru akım plazması (DCP) 40
3.3.1.b.Mikrodalga uyarmaları plazma (MIP) 40
3.3.1.c. Kapasitif eşlemeli mikrodalga plazması (CMP) 40
3.3.1.d. Induktif eşleşmiş plazma (ICP) 41
3.3.2.Numune verilmesi 43
3.3.3.Elektro termal uyarma kaynakları 45
3.3.3.a. Elektrik ısıtmalı grafit tüp 45
3.3.3.b. Tel ve varak patlaması 45
3.3.4. Plazma tekniği 46
3.3.4.a. Radyal sistemler 50
3.3.4.b. Aksiyal sistemler 50
3.4. Analitik Hatalar 51
3.4.1.Cihaz hataları ..... ……..53
3.4.2.Kişisel hatalar ..... ……..53

3.4.3. Yöntem hataları 54
3.4.4. Hatanın sonuca yansıtılması 54
3.5. Deneysel Çalışmalar 55
3.5.1.Numunelerin hazırlanması 55
3.5.2.Numunelerin öğütülmesi 55
3.5.3. Numunelerin eleklerden elenmesi 55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 56
4.1. ICP-OES Sisteminde Ölçülen Numunelerin Ölçüm Sonuçları ve Spektrumları 57
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 61
KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopi
ºC	Celcius derecesi
C	Konsantrasyon
c	Işık hızı
d	Kristal tabakalar arasındaki mesafe
D.L.	Dedection Limiti
DM	Diabets Mellitus
E	Enerji
gör	Göreceli
gr	Gram
GHz	Gigahertz
h	Planck sabiti
ICP-OES	Induktif Kublajlı Plazma- Optik Emisyon Spektroskopi
I	Şiddet
k	Boltzmann sabiti
k	Verilen bir seri için bir sabit
kcps	Saniyedeki bir kilo sayım
ºK	Kelvin derece
Kw	Kilowatt
mA	Miliamper
mHz	Megahertz
mL	Mililitre
ms	Milisaniye
m	Elektron kütlesi
m_0	Elektronun durgun kütlesi

N	Aynı tür atomların sayısı
N_i	Uyarılmış seviyedeki atomların sayısı
N_m	Birim hacimdeki atomların sayısı
ppm	milyonda kısım
T	Sıcaklık
Z	Atom numarası
λ	Dalgaboyu
σ	Perdeleme sabiti
W	Watt
WHO	Dünya Sağlık Organizasyonu
ν	Frekans
θ	Işının kristalle yaptığı açı
XRF	X-ışını Floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Rezonans çizgiler 9
Şekil 2.2. Tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi 13
Şekil 2.3. Bağıl şiddet ile oransal konsantrasyon arasındaki ilişki 15
Şekil 2.4. Nd**:** YAG lazer 29
Şekil 3.1. Optima 2100 DV İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskobi Cihaz (ICP-OES) 30
Şekil 3.2. Optik spektroskopide kullanılan cihazların bileşenleri (a)absorbsiyon,(b)floresans, fosforesans ve saçılma, (c) emisyon ve kemilüminesa. 31
Şekil 3.3. Spektral Bölgede sürekli ve çizgi spektrum kaynakları. 32
Şekil 3.4. Monokromatör 34
Şekil 3.5. Hemoglobin için farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları. 35
Şekil 3.6. Foto çoğaltıcı tüpün yapısı. 36
Şekil 3.7. Farklı uyarılma ve emisyon durumları. 38
Şekil 3.8. Plazma 39
Şekil 3.9. ICP kaynağı 41
Şekil 3.10. ICP-OES spektrofotometresi. 43
Şekil 3.11. Plazmanın oluşturulduğu bölgeler. 47
Şekil 3.12. Torch ucundaki soğuk ve sıcak bölgeler. 48
Şekil 3.13. Plazmanın izlediği bölgeler. 49
Şekil 4.1. a) ‘‘Speed Wave ’’ model microdalga fırın, b) Microdalga fırının haznesi 56
Şekil 4.2. (a) ve (b) ‘‘ Speed Wave’’ model cihazından çıkan çözünmüş diş numunelerinin dizilimi 57
Şekil 4.3. Normal sağlıklı dişlerin element konsantrasyon grafiği 59
Şekil 4.4. Diyabetli dişlerinelement konsantrasyon grafiği 59
Şekil 4.5. Normal 20 gün Nd: YAG lazer ile Biositümülasyon uygulanan dişlerin element konsantrasyon grafiği 60
Şekil 4.6. Diyabetli 20 gün Nd: YAG lazer ile Biositümilasyon uygulanan dişlerin element konsantrasyon grafiği 60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Elekromagnetik ışına dayanan yaygın spektroskopik yöntemler. 5
Çizelge 4.1. Farklı gruplardaki diş örneklerinin mineral konsantrasyonları 58

1. GİRİŞ

Ölçüm işlemleri, araştırma bilimlerinin temelini oluşturmaktadır. Çeşitli istatistiksel yöntemlerle desteklenerek elde edilen ölçüm sonuçları, araştırılmakta olan konu, durum ya da olay hakkında en önemli bilgileri sağlamaktaki ilk adımı oluşturur. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre yapılan yorumlar ise ölçüm ile varılmak istenen sonuçları göstermektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi ölçüm ile ölçüm sonuçlarına dayanarak yapılan yorum ve değerlendirmeler, bütünün birbirinin fonksiyonunu oluşturmaktadır (İlerler 2006).

Tayinlerde kullanılacak olan yöntemler, basit ve hızlı olarak analitin miktarını uygun doğrulukta ve hassaslıkta belirleyebilmelidir (Weiteska *et al.* 1996). Atomik spektroskopi (AES/OES) teknikleri, bitkilerdeki metal miktarlarını belirlemek için uygundur (Hoening 2001; Baffi *et al.* 2002). Yalnız bu tekniklerde analiz yapabilmek için örnek olarak toplanan numuneler uygun çözücüler ve asitler kullanılarak çözülmelidir. Bir çok yaş çözme metotlarında, ortamda bulunan silisyumun, bazı elementleri katı fazdan sıvı faza geçmesini engellediğinden, elementten elemente değişen fakat gerçek değerin altında olan geri kazanım değerleri elde edilmektedir. Bu geri kazanım değerlerini artırmak için ortama florür ilavesi yapılarak silisyumun da çözeltiye geçmesi sağlanmalıdır (Hoening 2001; Baeten *et al.* 1998).

Bilim dünyasında son zamanlardaki evrenselleşmesiyle birlikte birçok bilim dalı bir araya gelerek çalışmalar yapmaktadırlar. Bizler sahip olduğumuz imkânlarla, sadece kendi alanımızda değil insanlığı ilgilendiren bütün konularda bu imkânları değerlendirmeliyiz. Diş Hekimliği Pedodonti bölümü ile yapmış olduğumuz bu ortak çalışmada diş numunelerinin element konsantrasyonlarına bakılmışdır. Lazerin diş dokusu ve kemikler üzerine etkisi ile ilgili ve diyabetin sert dokulardaki mineral yoğunluğu üzerine etkisi ile ilgili çok sayıda çalışmalar vardır.

Bazı çalışmalarda diyabetik sıcanlarda selenyumun kemik iyileşmesi üzerine etkileri histopotalojik ve biyokimyasal olarak incelemiş ve sonuç olarak, diabetes mellitus 'ta gözlenen kemik metabolizması bozukluklarının tedavisinde, oksidatif stresin azaltılmasına yönelik selenyum uygulamasının faydalı olduğu düşüncesindeyiz (Kabaca 2007). Düşük enerji seviyeli lazerin ratlarda yara iyileşmesi üzerine etkisinin histolojik ve deneysel incelenmesi amaçlanmış ve sonuçlar düşük enerji seviyeli lazerin ratlarda yara iyileşmesini hızlandırdığını ve lokal anesteziklerin, konsantrasyonu ve vazokonstrütör içeriğine bağlı olarak, yara iyileşmesini geciktirdiğini göstermiştir (Keleş 2006). Bu araştırma, kök kanallarının dezenfeksiyonu amacıyla uzun yıllardır kullanılmakta olan irrigasyon solüsyonları (NaOCl, EDTA) ve güncel endodontide kullanımı önerilen iki farklı lazer siteminin (Nd:YAG lazer) farklı mikroorganizmalar üzerindeki antibakteriyel etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır (Gerek 2008).

Günümüzde, yumuşak doku üzerinde etkisini kanıtlamış olan çeşitli lazer sistemlerinden, farlı özelliklere sahip CO_2 (10.600 nm), Nd: YAG (1.064 nm) ve Ar/F (193 nm) excimer lazer sistemleri seçilerek, dentin dokusu üzerine etkileri ve pulpa odasında sebep olabilecekleri ısı değişiklerinin deney ortamında olarak incelenmiştir (Türkmen 2007).

Çalışmamızda normal (sağlıklı) ratlar, normal 20 gün Nd:YAG lazerle Biositümilasyon uygulanmış ratlar, diyabetli ratlar ve diyabetli 20 gün Nd: YAG lazerle Biositümilasyon uygulanmış ratlardan farklı gruplar elde edilmiştir. Gruplar arasındaki element konsantrasyonu değişimi ICP-OES tekniği kullanılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Spektroskopi

Spektroskopi, maddelerin görünür veya görünmez ışıkla olan etkileşimlerini inceleyen, yaydığı-soğurduğu ışığı veya daha genel ifadeyle elektromanyetik dalgaları tespit ederek maddenin yapısı hakkında çıkarımlar yapan tekniktir. Kısacası, spektroskopi, elektromagnetik ışınımın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromagnetik ışınımın etkileştiği madde atom, molekül veya iyon olabilir. Spektroskopi, atom veya moleküllerin nitel veya nicel çalışmaları veya maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek için kullanılır.

Bir elementin özelliklerini taşıyan en küçük öğe atomdur. Atomların özelliklerini, çekirdeklerinin yapısı ve yörünge elektronlarının sayısı ve dizilişleri belirler. Bir atom çekirdeğinin kararsız durumdan daha kararlı bir duruma geçerken elektromagnetik dalga veya parçacık şeklinde enerji yaymasına radyasyon (ışıma) denir. Elektromagnetik radyasyonun dalga boyuna, frekansına ve enerjisine bağlı olarak; radyo dalgaları, mikrodalgalar, infrared ışınları, görünür ışık, ultraviyole ışınları, X-ışınları, gama ışınları ve kozmik ışınlar gibi türleri bulunmaktadır.

Elekromagnetik radyasyon, atomlardan çeşitli şekillerde ortaya çıkan enerji türleri ve bunların yayılma şekilleri olarak adlandırılır. İçinde X ve γ ışınlarının ve görülebilir ışığın da bulunduğu radyasyonlar, dalga boyları ve frekanslarına göre bir elekromagnetik radyasyon spektrumu oluştururlar. Bu spektrumun bir ucunda dalga boyları en büyük, enerjileri ve frekansları en küçük olan radyo dalgaları vardır. Diğer ucunda ise dalga boyları çok küçük, fakat enerji ve frekansları büyük olan X ve γ ışınları bulunur.

Bir elementin nasıl en küçük birimi atomsa, eletromagnetik radyasyonların da en

küçük birimi fotondur. Fotonların durgunluk kütleri yoktur ve boşlukta ışık hızıyla enerji paketleri şeklinde yayılırlar.

Elektromagnetik radyasyonların ortak özellikleri şunlardır;

1. Boşlukta düz bir çizgi boyunca yayılırlar.
2. Hızları ışık hızına (yaklaşık 300.000 km/sn) eşittir. ($c=\lambda.f$)
3. Geçtikleri ortama, frekanslarıyla doğru orantılı, dalga boylarıyla ters orantılı olmak üzere enerji aktarırlar.
4. Enerjileri; maddeyi geçerken, absorbsiyon ve saçılma nedeniyle azalır, boşlukta ise uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak değişir.

Elektromagnetik radyasyonların madde ile etkileşimini dalga boyları belirler.Dalga boyları metreler bulan radyo dalgaları radyo antenleriyle alınabilir. Mikrodalgaların dalga boyları santimetrelerle belirtilir. Görülebilir ışığın dalga boyu, görme hücrelerini (rod ve cone) etkileyecek boyuttadır. Ultraviyole ışığı ile X- ışını ise atom ve subatomik parçalarla etkileşir.

Görülebilir ışığın, madde ile etkileşimi X-ışınından farklıdır. Görülebilir ışık fotonu, maddeye çarptığında madde uyarılır ve foton, maddenin moleküler yapısına göre değişen diğer bir foton şeklinde yansıtılır. Bir madde, gün ışığında eğer kırmızı görülüyorsa, bu madde gün ışığındaki kırmızı dışında tüm görülebilir ışık fotonlarını absorbe eder, yalnızca uzun dalga boylu olan kırmızı ışığı yayar.

Elektromagnetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden uyarılmış düzeylere geçmiş atomlar, temel düzeye dönüşü sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışıma yapar (emisyon). Böylece her atom için emisyon spektrumu belirlenir. Elekromagnetik ışıma uzayda çok büyük hızla hareket eden enerji şeklidir. Elektromagnetik ışınımın dalga boyları arasında çok büyük farklar vardır.

Evrendeki yıldızların ve diğer ışık kaynaklarının hepsi aynı türde ışıma yapmazlar. Bu farklı ışınlar, dalga boyuna göre sınıflandırılır. Farklı dalga boylarının oluşturduğu yelpaze ise çok geniştir. En küçük dalga boyuna sahip olan gama ışınları ile en büyük dalga boyuna sahip olan radyo dalgaları arasında 10^{16} m' lik bir fark vardır.

Her atom veya molekülün elektromagnetik ışınım ile kendine has bir etkileşimi vardır. Atom veya molekülerin, dönme, titreşim ve elekronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur.

Çizelge 2.1. Elekromagnetik ışımaya dayanan yaygın spektroskopik yöntemler (Skoog *et al*. 1998).

Spekroskopi Tipi	**Dalga Boyu Aralığı**	**Dalga Sayısı Aralığı,cm^{-1}**	**Kuantum Geçiş tipi**
γ –ışını yayınımı	0,005-1.4 Å	-	Nükleer
X- şını soğurması, yayınımı, floresansı ve kırınımı	0,1-100Å	-	İç elektronlar
Vakum ultraviyole soğurması	10-180 nm	$1 \times 10^{6} - 5 \times 10^{4}$	Bağ elektronları
Ultraviyole-görünür bölge soğurması, yayınımı ve floresansı	180-780 nm	$5 \times 10^{4} - 1{,}3 \times 10^{4}$	Bağ elektronları
Infrared (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0.78-300 μm	$1{,}3 \times 10^{4} - 3{,}3 \times 10^{1}$	Moleküllerde dönme/ titreşim
Mikrodalga soğurması	0,75-3,75 mm	13-27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alanda elektron spini
Nükleer manyetik rezonans (NMR)	0,6-10 m	$1{,}7 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{3}$	Manyetik alanda çekirdek spini

Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. Elektron spin rezonans (ESR) tekniği, molekülü bu bölgede de inceler. Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler, infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir.

Görünür-Ultraviyole bölgesi, bir atom veya molekülün dış kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri ise X-ışınları bölgesinde incelenir (Parlak 2004).

γ ışınları bölgesinde ise, çekirdeğin enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır, dolayısıyla oldukça büyüktür.

Spektrometri ve spektrometrik yöntem terimleri, ışın şiddetinin fotoelektrik transduser (ışık enerjisini elektrik sinyaline çeviren düzenek) veya başka türden bir elektronik araç ile ölçülmesiyle ilgilidir. En yaygın şekilde kullanılan spektrometrik yöntemler, elektromagnetik ışımaya dayanır. Birkaç şekilde bulunan bu enerji tipinin en kolay tanınabilenleri ışık ve ısı ışımasıdır. İnsan duyularıyla daha zor algılanan enerji tipleri ise γ –ışınları, X- ışınları, ultraviyole ışınlar, mikrodalga ve radyo frekans dalgaları (Skoog *et al.* 1998).

2.2. Uyarma Olayı

Herhangi bir yolla atomdan elektron söküp, iyonlaşma meydana getiren her olaya uyarma diyebiliriz. Uyarılmış atom, yörünge elektronlarının yeniden düzenlenmesiyle genellikle foton yayınlar ve bu fotona karakteristik X-ışını denir. Bu ışınların spektrumlarına X- ışını floresans spektrumu adı verilir. Atomlar, çalışmanın amacına göre uyarılır (Pajek *et al.* 1990; Özdemir 2002).

2.3. Atomların Uyarılma Mekanizmaları

Dış etkiler olmadığı sürece atomların hepsi enerjilerinin minimum değerine karşılık gelen temel halde olur. Atomlar, uyarılmış hallere yalnız dış etkiler sonucu geçebilir. Atomların genel uyarılma mekanizmalarını şu şekilde sıralayabiliriz (Kulli-Zade and Tektunalı 1995).

2.3.1. Sıcaklık ile uyarma

Birim hacimde N sayıda aynı tür atom bulunduğunu varsayalım. Eğer sıcaklık mutlak sıfırda olursa, bu atomların hepsi temel halde olur. Sıcaklık mutlak sıfırdan büyük olduğunda, atomların bir kısmı temel halden uyarılmış hallere (enerji seviyelerine) dağılırlar. Bu olaya sıcaklık ile uyarma denir.

Sıcaklık ile uyarılan atomların elektromanyetik enerji yayınlanmasına termal radyasyon yayınlanması adı verilir. Sıcaklık arttıkça, termal radyasyon yayınlanmasının şiddetinin artacağı açıktır.

Termodinamik denge halinde atomların farklı enerjili seviyelerine göre dağılması Boltzmann kanunu ile verilir. Bu kanun, birim hacimdeki m ve i uyarılmış seviyelerdeki atomların sayısı için aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$N_m = N_i \frac{g_m}{g_i} \exp\left[-\frac{E_m - E_i}{kT} \right] \tag{2.1}$$

Burada; g_m, g_i, E_m ve E_i sırasıyla m ve i uyarılmış enerji seviyelerin istatistik ağırlıkları ve enerjileri, k Boltzmann sabiti, T ise sıcaklıktır. (2.2) ifadesindeki sıcaklık, atomların uyarılmış enerji seviyelerine göre dağılımını karakterize eder ve uyarılma sıcaklığı diye adlandırılır.

Benzer olarak, atomun temel ve herhangi bir *m* uyarılmış seviyesi için aynı kanunu yazalım:

$$N_m = N_1 \frac{g_m}{g_i} \exp\left[-\frac{E_m - E_i}{kT} \right] = N_1 \frac{g_m}{g_1} \exp\left[\frac{\varepsilon_m}{kT} \right] \qquad (2.2)$$

(2.2) ve (2.3) ifadelerinden görüldüğü gibi $T \to 0'a$ yaklaştıkça, $N_m \to 0'a$ yaklaşır. Yani sıcaklık sıfıra yaklaştıkça, herhangi bir uyarılmış haldeki atomların sayısı sıfıra yaklaşır. Başka bir değişle, atomların hepsi temel halde olur.

Termodinamik denge koşulunda, sıcaklığın istenilen bir değerinde

$$N_1 > N_2 > N_3 >,..., \qquad (2.3)$$

olur. Burada N_1, birim hacimde temel halde olan atomların sayısı, $N_2, N_3,...$ ise sırasıyla birinci, ikinci,... uyarılmış haldeki atomların sayısıdır.

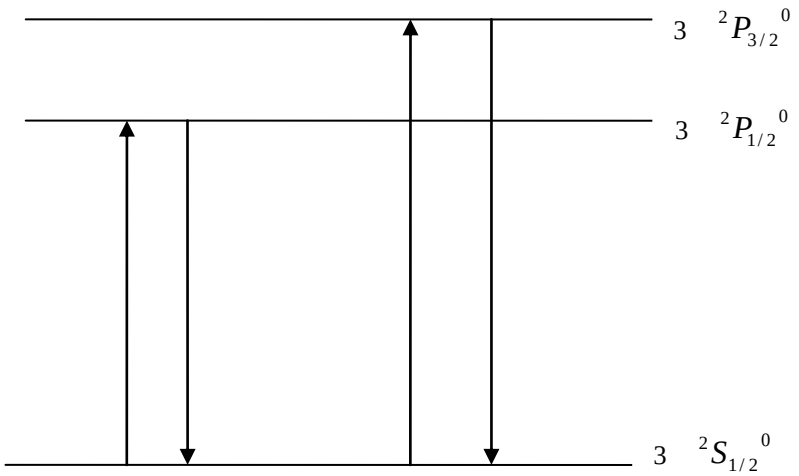
2.3.2. Optik uyarma

Atomlar optik yollarla da uyarılabilirler. Temel halde bulunan atomlar, üzerlerine düşen ışık fotonlarını soğurarak temel halden uyarılmış hallere geçebilir. Atomun temel halden herhangi bir uyarılmış hale geçmesi için, üzerine düşen fotonun enerjisinin, söz konusu seviyenin uyarılma enerjisinden küçük olmaması gerektiği açıktır. Eğer atom üzerine düşen fotonun enerjisi, seviyenin iyonlaşma enerjisinden küçük değilse atom elektron kaybeder veya iyonlaşır. Bu olaya fotoiyonizasyon denir.

Uyarılmış seviyelerin yaşam süresi çok kısadır. Bu nedenle optik uyarma bittikten sonra atom bir süre elektromanyetik ışınım yayınlar. Optik yolla uyarılmış atomların elektromanyetik ışınım yayınlamasına, fotolüminesans denir. Foto uyarma bittikten sonra ışınım yayınlanması kısa süre devam ederse yayınlanma floresans diye adlandırılır.

Atom belli ν frekanslı fotonları soğurarak temel halden herhangi bir hale uyarılırsa ve hemen aynı frekanslı foton yayınlayarak tekrar temel hale geçerse, elektromanyetik radyasyon yayınlamasına rezonans yayınlanması denir. Rezonans yayınlanmasına karşılık gelen spektral çizgiler rezonans çizgiler olarak adlandırılır. Rezonans çizgiler atomun temel ve ona en yakın uyarılmış seviyeleri arasında meydana gelir ve bu sebeple atomun en şiddetli spektral çizgileridir.

Şekil 2.1' de NaI' nın spektrumunda meydana gelen D_1 ve D_2 rezonans çizgilerine karşılık gelen geçişler gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Rezonans çizgiler

2.3.3. Çarpışma ile uyarma

Atomun uyarılma mekanizmalarından biri de çarpışma ile uyarmadır. Çarpışan parçacıkların (atomlar, iyonlar, elektronlar,...) kinetik enerjisi, atomun uyarılma

enerjisinden küçük değilse, atom bu enerjiyi ya kısmen yada tamamen soğurarak temel halden uyarılmış hallere geçebilir.

Çarpışma ile uyarmaya, spektroskopide ışık kaynakları gibi kullanılabilen gaz boşalmaları iyi bir örnek olarak gösterilebilir. Bu durumda uyarıcı parçacıklar rolünü, elektrik alanda hızlanan elektronlar oynar (Özdemir 2002).

2.4. Kantitatif Analiz Metotları

2.4.1. Giriş

M matrisli bir numunede, *A* analitinden yayınlanan $I_{A,M}$ analit çizgi şiddeti, W_A, *M* matrisindeki *A* analitinin yüzdesi ve saf *A* analitinden yayınlanan $I_{A,A}$ analit çizgi şiddetinin bir fonksiyonu olacaktır. Dolayısıyla;

$$I_{A,M} = I_{A,A} W_{A,M} \tag{2.4}$$

yazılabilir. Analitik metot veya stratejilerin asıl amaçları, matris etkilerini (yani soğurma ve şiddetlendirme etkilerini) azaltma, minimuma indirme ya da düzeltmektir. Ancak bu, analitik metotların tek amacı değildir.

X-ışını spektrometrik analizlerde tamamen matematiksel araçlar vasıtasıyla şiddet verilerinin analitik veriye dönüşümü ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Hesaplamalar şu bilgileri gerektirir:

- Primer X-ışını şuasının şiddet-dalgaboyu dağılımı,
- Her bir primer dalgaboyunun analitik çizgiye dönüşüm verimi,
- Her bir primer dalgaboyu ve analit çizgi için numunenin soğurma verimi,

- Her bir primer dalgaboyunun, analit çizgiyi uyarabilen her bir matris element çizgisine dönüşüm verimi,
- Bu çizgilerin her biri için numunenin soğurma katsayısı,
- Bu çizgilerin her birinin analit çizgiye dönüşüm verimi,
- Analit çizginin tespiti, kırınımı ve geçişi için spektrometrenin verimi (kolimatör, kristal, dedektör vb.).

Bu bilgilerin ışığında, hesaplamaların oldulça karmaşık olduğu ve metotlarında sınırlı sonuçlara ulaştığı görülmektedir. Görülmektedir ki, hesaplamalar oldukça karmaşıktır ve metotlar sadece sınırlı başarılara sahip olmuştur. Bu sonuçlar, çok az bileşene sahip basit sistemler ve varsayımlarla elde edilmiştir (Eugene 1970-1975).

X-ışını spektrometrik analiz ekseriyetle bir kalibrasyon metodudur. Şiddet verileri, standartlar üzerinde yapılan ölçümlerden türetilen matematiksel ilişkilere veya kalibrasyon eğrilerinin kullanımı ile analitiksel konsantrasyonlara dönüştürülmektedir.

2.4.2. Standart ilâve

Standart ilâve yöntemi, herhangi bir numunede incelenecek elementin numuneye ilâve edilmesiyle bulunan sonuçların incelenmesi ve değerlendirilmesi esasına dayanır. Şayet analit, element numunede az miktarda bulunuyorsa ve uygun şartlar mümkün değilse (yani matris bilinmiyorsa) standart ilâve yöntemi kullanılabilir. Bu metodun prensibi şöyledir: bilinmeyen bir numuneye bir *i* analitinin bilinen miktarı (ΔW_i) ilâve edilirse, şiddette bir ΔI_i artışı meydana gelir. Kısaca,

$$I_i = M_i W_i \tag{2.5}$$

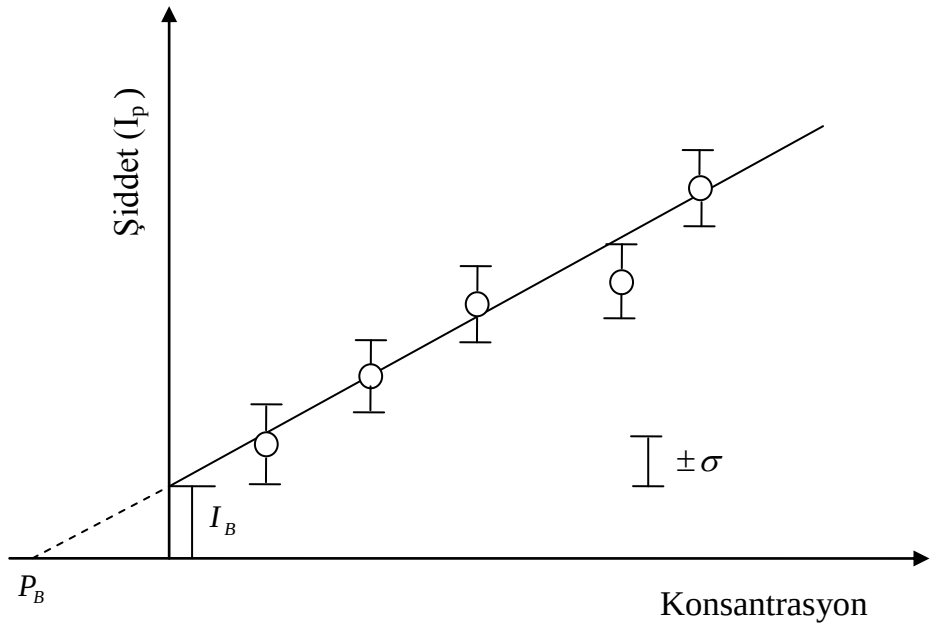
yazılabilir. İlaveli numune için ise,

$$I_i + \Delta I_i = M_i (W_i + \Delta W_i) \tag{2.6}$$

olur. Böyle analit konsantrasyonunun ΔW_i kadar artmasının, şiddete $M_i \Delta C$ artışını vereceğini kabul etmekle, ilâve edilen aralıkta lineer bir kalibrasyonu kabul etmiş oluruz. Bu lineerliği kontrol etmek için işlem, farklı analit miktarlarıyla tekrarlanır ve ilâve edilen konsantrasyona karşı şiddet grafiği çizilir (Şekil 2.10). Doğrunun % konsantrasyon ekseni ile kesişme noktası W_i'yi verir. Kalibrasyon için kullanılan şiddetlerde temel sayma ve üst üste binme düzeltmeleri yapılmalıdır. Ayrıca yüksek sayma hızlarında,

$$I_t = \frac{I_i}{1 - I_i t_d} \tag{2.7}$$

bağıntısı gereğince ölü zaman düzeltmesi yapılmalıdır. Burada I_i, i. elemente ait ölçülen şiddet, I_t ölçülen doğru şiddet ve t_d ise ölü zamandır. Bu metot az ve iz miktarda bulunan analit konsantrasyonu için uygundur. Çünkü numuneye ΔW_i ilâvesi, bu durumlarda ancak W_i'nin kesirleri mertebesinde olup, numune muhtevasını fazlaca değiştirmez. Şayet doğrunun eğimi iyi bilinmiyorsa, lineer regrasyon analizi ile kolayca bulunabilir. İlave maddeden numunede büyük oranlarda kullanılması, matris etkilerini değiştireceğinden lineerlikten uzaklaşmaya yol açabilir.



Şekil 2.2. Tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisi

2.4.3. Standart seyreltme

X numunesi ve C_S analit konsantrasyonuna sahip olduğu bilinen standart bir *S* elementi, hiçbir analit içermeyen pasif bir seyreltici ile bilinen oranda karıştırılır. Analit çizgi şiddeti, ilâve edilmemiş numuneden I_X ve standarttan I_S, seyreltilen numuneden $I_{X'}$ ve standarttan $I_{S'}$ ölçülür. İlave yapılmamış numunelerdeki analit konsantrasyonu

$$C_X = C_S \frac{I_S - I_{S'}}{I_X - I_{X'}} \tag{2.8}$$

ile verilir.

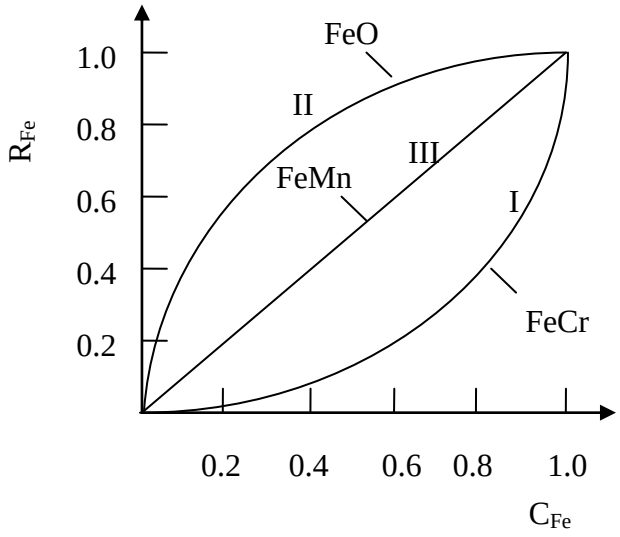
2.4.4. Çift seyreltme

Çift seyreltme yönteminin amacı, matris etkilerini incelemek değil, onları bilinen iki seyreltme seviyesinde ölçülen şiddetler için düzeltmektir. Aynı analit, farklı matrisler içerisinde incelenirse, analiz sonucunda analitin çizgi şiddetlerinin matris farkından dolayı birbirinden farklı oldukları görülür. Yine aynı analit farklı seyrelmiş numune seviyelerinde incelenirse numune matrisinin seyrelticiden daha soğurucu olmasına veya olmamasına bağlı olarak analit çizgi şiddetleri farklılık gösterir. Eğer numune matrisi seyrelticiden daha soğurucu ise eğri aşağı doğru, matris seyrelticiden daha az soğurucu ise eğri yukarı doğru olur. Eğer numune ve seyrelticinin soğurma şiddetleri birbirine eşitse düz bir eğri elde edilir. Buradan eğrinin numune matrisinin X-ışını soğurmasının bir ölçüsü olduğu sonucu çıkarılabilir. Seyreltmenin oldukça büyük olduğu orijine yakın bölgelerde, soğurma matristen bağımsız olur.

Bir eriyik ürününde, çözücüde veya seyrelticide C_x orijinal numune konsantrasyonuna sahip bir *A* analiti için I_{A,C_X} analit çizgi şiddeti;

$$I_{A,C_X} = \frac{C_x}{1+\varphi C_x} \tag{2.9}$$

olur. Burada φ, o eriyik, çözücü veya seyrelticideki *A* analiti için karakteristik bir matris faktörüdür. İki farklı C_x ve C_x' konsantrasyonları için yapılacak iki şiddet ölçümü φ'nin hesaplanmasına ve dolayısıyla soğurma-şiddetlendirme etkileri için ölçülen şiddetlerin düzeltilmesine imkân verir. Esas itibariyle bu yüntem, numunenin bileşimi ve doğası hakkında herhangi bir bilgi veya varsayım olmaksızın seyreltilebilen herhangi bir matristeki, herhangi bir konsantrasyonda herhangi bir analite uygulanabilir.



Şekil 2.3. Bağıl şiddet ile oransal konsantrasyon arasındaki ilişki

Hiçbir sistematik kalibrasyon gerekmez. Fakat birçok standart ilâve ve seyreltme yöntemine benzemeksizin, bu yöntem her bir analit için bir standart gerektirir. Bu standartlar, saf analitler, saf standart bileşikler veya konsantrasyonu tamamen bilinen analitleri içeren numuneler olabilir. Yöntem genellikle, mineraller gibi değişebilen ve kompleks matrisler için uygulanır. Orijinal ilâve yapılmamış bir numunede *A* analitinin bağıl spektral şiddeti;

$$\frac{I_A}{I_{100A}} = \frac{C_A}{C_A + \left[r + (1 - C_A)\right]} = \frac{1}{r}\left[\frac{C_A}{1 + \{[(1-r)/r]C_A\}}\right] \qquad (2.10)$$

olur. Burada I_A ve I_{100A} sırasıyla ilâvesiz numuneden ve saf *A* elementinden ölçülen analit çizgi şiddetleridir. *r* matris faktörü ve C_A analit konsantrasyonudur.

Orijinal numunenin iki farklı yüzdesinin cam içinde seyreltildiğini düşünelim. Öyle ki iki eriyik ürünündeki örnek konsantrasyonları, çözeltileri veya karışımları C_x ve C_{2x} olsun. İki ilâveli numuneden ölçülen analit çizgi şiddetlerinin ilâvesiz numuneye bağlılığını,

$$\frac{I_{A,C_x}}{I_A} = \frac{1}{r}\left[\frac{C_x}{1+\varphi C_x}\right] \tag{2.11}$$

ve

$$\frac{I_{A,2C_x}}{I_A} = \frac{1}{r}\left[\frac{2C_x}{1+2\varphi C_x}\right] \tag{2.12}$$

şeklinde verebiliriz. Burada φ yukarıda açıkladığımız matris faktörüdür. O halde, düzeltilen şiddetlerin karşılığı

$$\frac{\left(I_{A,C_x}\right)_{cor}}{I_A} = \frac{1}{r}C_x \tag{2.13}$$

ve

$$\frac{\left(I_{A,2C_x}\right)_{cor}}{I_A} = \frac{1}{r}2C_x \tag{2.14}$$

olur. Düzeltilen ve ölçülen şiddetler ise

$$(I_{A,C_x})_{cor} = I_{A,C_x}(1+\varphi C_x) \tag{2.15}$$

ve

$$\left(I_{A,2C_x}\right)_{cor} = I_{A,2C_x}\left(1+2\varphi C_x\right) \tag{2.16}$$

olur. φ matris faktörü iki ilâveli numuneden ölçülen şiddetlerin oranından bulunur:

$$\frac{I_{A,2C_x}}{I_{A,C_x}} = \frac{2C_x}{C_x}\frac{(1+\varphi C_x)}{(1+2\varphi C_x)} \tag{2.17}$$

$$\varphi = \frac{1}{2C_x}\frac{2-(I_{A,2C_x}/I_{A,C_x})}{(I_{A,2C_x}/I_{A,C_x})-1} \tag{2.18}$$

$2C_x$ örneği için düzeltilen şiddet,

$$(I_{A,2C_x})_{cor} = \frac{I_{A,2C_x}}{(I_{A,2C_x}/I_{A,C_x})-1} \tag{2.19}$$

şeklinde yazılabilir. Düzeltilen şiddet konsantrasyonla orantılı olduğundan;

$$(I_{A,C_x})_{cor} = kC_xC_A \text{ ve } (I_{A,2C_x})_{cor} = 2kC_xC_A \tag{2.20}$$

olur. Böylece

$$C_A = \frac{(I_{A,C_x})_{cor}}{kC_x} = \frac{(I_{A,2C_X})_{cor}}{2kC_x} \tag{2.21}$$

yazılabilir. Burada k bir orantı sabiti ve C_A ilâvesiz numunedeki analit konsantrasyonudur. k değeri bilinen bir analit konsantrasyonuna sahip bir numune, bir analit bileşiği veya saf bir analitin olabileceği bir standardın kullanılmasıyla deneysel olarak tayin edilebilir. Standartların oranı aynı eriyik, çözücü veya seyreltiside ve numuneninkiyle aynı işlem ile hazırlanır. Eklenen iki standart, ilâveli iki numunedeki gibi 2:1 konsantrasyon oranına sahiptir. Şiddetler ölçülür ve (2.16) ve (2.19) denklemlerinden hesaplanan şiddetler ile düzeltilir. Düzeltilen şiddetlerden ve bilinen C_A değerlerinden (2.21) denklemi (burada, ilâve edilmemiş standarttaki analit konsantrasyonu) ile k hesaplanır. k sadece her bir çözücüde, seyreltici veya

eriyikte her bir analit için bir kez değerlendirilmelidir (Eugene 1970,1975; Şahin 2005).

2.4.5. Kalibrasyon standardizasyonu

Standart ilâve ve seyreltme metotlarının dışındaki tüm X-ışını spektrometrik analiz metotları, bir ya da daha çok standart ve numuneden ölçülen analit çizgilerinin mukayesesine dayanır. Seyreltilen veya yoğunlaştırılan numuneler standart olarak düşünülürse, bu mukayeseler standart ilâve ve seyreltme metodunda da kullanılırlar. Bu durumda numune ve standartların fiziksel form, analit konsantrasyonu, matris bileşimi ve fiziksel özellikler bakımından birbirleriyle benzer olmaları gerekir.

Standartlardan ölçülen verileri düz bir eğriye fit etmede "Cohen en küçük kare" yöntemi kullanılır. Bu, her bir deneysel noktanın o noktadaki ortalama değerden sapmalarının karelerinin toplamı minimum olan bir eğri verir. Doğru analiz, matris etkisi önemli veya önemsiz olduğunda, analit konsantrasyon bölgesi küçük ve standartlar numunelerle çok benzer olduğunda, doğru analit konsantrasyona karşı analit çizgi şiddetinin çizilmesiyle elde edilen basit bir kalibrasyon eğrisiyle yapılır.

Diğer taraftan bu yöntem, dahili standart, ince film, seyreltme, matematiksel veya özel deneysel metotlar gibi temel kantitatif analiz yaklaşımlarının biriyle destekleniyor olmalıdır. Şekil 2.10, tipik bir X-ışını spektrometrik kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Eğrinin orijinden geçmemesi bize temel sayma şiddetine karşı düzenleme yapılmadığını söyler. Ancak eğrinin extrapole edilmesiyle şiddet eksenini kesen noktanın temel sayma şiddetine karşılık geleceğini söyleyebiliriz. Böyle bir grafiğin analizi, numuneden analit çizgi şiddetinin ölçülmesi ve buna karşılık gelen konsantrasyonun tespit edilmesinden ibarettir. Böyle bir grafik matematiksel olarak da analit konsantrasyonunu bulmaya yardım eder. Örneğin Şekil 2.2' den,

$$I_P = mC + I_B \tag{2.22}$$

$$m = I_P - I_B / C \tag{2.23}$$

yazılabilir. Burada *m* eğrinin eğimidir ve kalibrasyon faktörü olarak düşünülebilir. *m*'nin birimi, birim konsantrasyon başına saniyedeki saymadır (%, mg/ml, μg/cm^2, vb.). O halde, analit konsantrasyonunu numuneden ölçülen net şiddetle alâkalı olarak

$$C = \frac{I_P - I_B}{m} \tag{2.24}$$

şeklinde verebiliriz.

Kalibrasyon eğrisinin lineer olduğu ve orijinden geçtiği biliniyorsa, tek bir standart bu eğriyi belirlemek için yeterlidir. Geniş bir kalibrasyon bölgesi için hemen hemen hiçbir analizci, en azından üç standart olmadan eğriyi çizmeyi başaramadı. Konsantrasyona karşı analit çizgi şiddetinin çizildiği lineer kalibrasyon eğrisi, düşük soğurma katsayılarına sahip matrislerde küçük miktarlar veya düşük konsantrasyonlu analitler için söz konusudur. Ayrıca lineer kalibrasyon eğrisini verecek numune türleri de şunlardır: İnce filmler, bir filtre kağıdındaki analit elementinin materyalin küçük miktarına sahip olan numuneler, düşük Z'li matrisler ve plastiklerdeki az ve iz analitler, seyreltilen, kristalleştirilen ve çözdürülen numunelerde küçük ve hatta büyük bileşenler ve onların orijinal matrislerindeki iz analitler.

Her ne kadar lineer bir eğri tercih edilse de kalibrasyon eğrisinin analitiksel bir anlamı olması için illâ da lineer olması gerekmez. Lineer olmayan bir eğriyi çizmek, lineer bir eğriden daha çok standart gerektirir ve eğrilik ne kadar büyük olursa, o kadar çok standart gerekir. Analit konsantrasyonuyla ilgili bölge küçükse, lineer olmayan bir eğrinin küçük bir parçasını kaplıyorsa ve standartlar bu konsantrasyon bölgesiyle üst üste düşüyorsa, bu bölge lineer olan bir aralık gibi düşünülebilir.

Analit konsantrasyonunda küçük bir değişmenin analit şiddetinde büyük bir değişme vermesi için eğim yükseltilmek istenebilir. Öncelikle, analit çizgi için, matrisin kütle

soğurma katsayısı eğim ile ters orantılıdır, yani matris soğurması ne kadar büyük olursa eğim o kadar düşük olacaktır. Kısa dalgaboyu bölgesi; (<1 Å) uygun eğim ve yüksek temel sayma, uzun dalgaboyu bölgesi; (3–20 Å) düşük eğim ve temel sayma ile karakterize edilir. Yüksek eğim ve düşük temel saymaya sahip olan orta dalgaboyu bölge en çok tercih edilenidir. Genelde lineer bir kalibrasyon eğrisi için eğim ne kadar yüksek ve temel sayma ne kadar düşük ise analitiksel metodun hassaslığı o kadar büyüktür. Eğim, ölçülen analit çizgi şiddetinin artması ile artar. Aynı zaman aralığı tüm çizgi ve temel saymalar için kullanılıyorsa, toplam saymalar şiddet yerine de kullanılabilir. Tüm ölçümler için aynı saymalar kullanılıyorsa, sayma zamanı kullanılabilir. Tüm durumlar için kalibrasyon fonksiyonu grafiksel olarak kullanılabilir veya matematiksel kalibrasyon faktörleri türetilebilir. Genelde şiddet oranları, saf şiddetten daha güvenli analitiksel sonuçlar verir ve bu, artan sayma hatalarını düzeltmeden güvenilirliği daha da artırır.

2.5. Diabetes Mellitus

2.5.1. Diabetes Mellitus'un tanımı

Diabetes mellitus, pankreas Langer adacıklarından salgılanan insülin hormonunun yetersizliği, eksikliği veya etkisizliği ile ortaya çıkan kronik seyirli ciddi bir metabolizma hastalığıdır. Başta karbonhidrat metobolizması olmak üzere protein, yağ ve elektrolit metabolizmasında önemli bozukluklar meydana getirmektedir. Diabetes mellitus sonucu ortaya çıkan kronik hiperglisemi; özellikle göz, böbrekler, sinir sistemi, kalp ve damar sisteminde uzun vadede hasar ve fonksiyon bozukluğuna yol açmaktadır. (Foster 1998; Olefsky 1998; Altıntaş 2001; Laokso and American Diabets Association 2004).

2.5.2. Tarihçe

Diabetin klasik başlangıç semptomları olan polidipsi, poliüri, polifaji, kilo kaybı ve bunları izleyen koma ve ölüm bir sendrom olarak yüzyıllar öncesinden beri hekimlerin dikkatini çekmiştir. M.Ö.1500'de Mısır Ebers Papiruslarında fazla idrar yapılan, idrar yoluyla şeker kaybedilen bir hastalık olarak tanımlanmış, M.Ö. 6. ve 4. Yüzyıllarda eski Hint hekimler ''tatlı idrar hastalığı'' diye tarif ettikleri rahatsızlığı bir üriner sistem hastalığı olarak değerlendirmişlerdir. Bu tarife göre hastalar'' genellikle şişmandır ve tatlılara düşkündürler, ağızları kurur, el ve ayaklarında yanmalar hissederler, bitkindirler ve ağızları fena kokar ''. Bu hastaların idrarlarının karıncalar ve sinekleri çektiğini farkeden eski Hint hekimleri bu idrarın tatlı olduğu saptamışlardır. Milattan 200 yıl sonra Kapadokya'lı Areateus hastalığa ''diabetes'' ismini vermiştir.

1850 yılında Langerhans'ın pankreas adacıklarını bulması ve 1865 yılında Claud-Bernad' ın diabetin nörohormanal mekanizmasını açıklamasından sonra, 1879 yılında Mering ve Minkowski' nin pankreotektomiyle diabet oluşturarak, şeker hastalığının merkez organını tanımlamışlar, 1912 yılında Best ve Banting pankreas ekstersi ve insülin ile hastalığın tedavisine yeni boyutlar getirmişlerdir. (Hatemi and MacFarlene 1996).

2.5.3. WHO sınıflamasına göre diabetes mellitus

Amerikan Diyabet Cemiyeti 2006 yılında yayınladığı durum bildirisi ile Diabetes Mellitus'u etyolojik olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırmaktadır:

I. Tip I diabetes (Pankreatik β-hücre yıkımı, çoğunlukla mutlak insülin eksiği)

A. İmmunolojik.

B. İdiopatik.

II. Tip II diabetes (ağırlıklı olarak insülin direnci veya insülin salgı bozukluğu neden olabilir.)

III. Diğer spesifik tipler

A. Pankreatik β-hücre fonksiyonunda genetik defektler.
B. İnsülin etkisinde genetik defektler.
C. Ekzokrin pankreas hastalıkları

Pankreatit, Travma/pankreatektomi, Neoplazm, Kistik fibrosis, Hemokromatozis ve diğerleri.

D. Endokrinopati

Akromegati, Cushing Sendromu, Glucagonoma, Feokromositoma, Hipertirodizm, Somatostatinoma, Aldosteronoma ve diğerleri.

E. İlaç ya da kimyasallara bağlı

Pentamidin, Nikotinik asit, Glukokortikoidler, Tiroid hormonu, Diazoksit, β-adrenerjik agonistler, Tiazidler, Dilantin, α- Interferon ve diğerleri.

F. Enfeksiyonlar

Konjenital rubella, Sitomegalovirus ve diğerleri.

G. İmmun Diabetin bilinmeyen formları

‘‘Stiff-man’’ sendromu, Anti-insulin reseptör antikoru ve diğerleri.

H. Diyabetle seyredilebilen genetik sendromlar

Down sendromu, Klinefelter sendromu, Turner sendromu, Wolfram sendromu, Huntington’s korea, Myotonik distrofi, Porfiria ve diğerleri.

IV. Gestasyonel Diabetes Mellitus (GDM).

2.6. Laser

Lazer ışınları günümüzde bilimsel araştırma, sanayi, tıp, ışık, gösterileri ve kompakt disk çalışıcıları gibi değişik alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lazer ışını kuantum teorisi bu yüzyılın ilk yarısında Albert Einstein’ ın (1916) da katkılarının bulunduğu Quantum fiziği sahasında yapılan çalışmalara dayanır. Pratikte ise ilk lazer, 1960 yılında Amerikalı Theodore Harold Maiman tarafından bir yakut kristalinden elde edilmiş olan Ruby lazeridir. Bir yıl sonra ise Neodymium lazeri geliştirilmiştir. Lazerlerin tedavi amaçlı olarak kullanımları icatlarından çok kısa bir süre sonra başlamıştır (Midda *et al.* 1991; Myers 1991; Gilde 1992).

Türkçede ‘‘laser’’ veya lazer olarak yazılan kelime aslında İngilizce’de ‘‘Ligh Amplification by the Stimulated Emission of Radiation’’ tanımının baş harflerinden oluşmaktadır ve ‘‘uyarı ile elde edilen radyasyondan kaynaklanan ışık amplifikasyonu’’ manasını taşımaktadır. Bu kelime IADS (International American Dental Society) terimleri arasına girmiştir. Türkçe telafuzuna uyumu açısından burada ‘‘lazer’’ yazılışı kullanılmıştır (Neiburger *et al.* 1988; Midda *et al.* 1991;Myers 1991; Powell 1992; Miserendino 1995).

Einstein 1916 yılında şu fikri ortaya atmıştır : ‘‘Eğer uygun boyuttaki bir foton (ışığı oluşturan en küçük parçacık) daha önce uyarılmış bir moleküle çarparsa aynı

boyutlardaki bir fotonu yayacaktır.'' Böylece değişiklik iki şekilde gerçekleşir; moleküller ya daha yüksek bir seviyeye çıkarlar ya da daha düşük bir seviyeye inerler. Normalde ilk olay daha baskındır, fakat moleküllerin enerjisi yüksek ise ilginç bir etki görülür. Bir moleküle çarpan foton ile o molekülden salınan foton diğer iki fotonu üretecek olan başka iki moleküle çarpacaktır. Böylece bütün fotonların aynı yönde hareket ettiği bir reaksiyon şekli gerçekleşir. Bu etkiye ''MASER'' (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) denir. Maser prensibi, içinde ışığın da bulunduğu herhangi bir dalga boyundaki bütün elektromanyetik dalgalara uygulanabilir. Amerikalı bir fizikçi olan Charles Hard Townes 1958 yılında böyle bir olasılığın mümkün olabileceğini belirtmiştir ki; bu yöntem ''LASER'' dir (Kişniçi 1990; Midda *et al.* 1991; Myers 1991; Gilde 1992; Miserendino 1995).

Dişin sert dokuları üzerine lazer ışınının etkilerini ilk araştıranlar arasında olan Goldman (1965) (Goldman *et al.* 1995) bugün az kullanılan yakut lazerin minede kraterler oluşturduğunu söylemiştir. Bazı yazarlar (Stern *et al.* 1972; Myers *et al.* 1988; 1991; Ferreiar *et al*. 1989; Midda *et al.* 1991; Bayırlı 1992; Meurman *et al.* 1992; Miserendino 1995) bunun sebebini dentinin organik kısmının daha fazla olmasına bağlamakta ve aynı enerji yoğunluğuna sahip lazerin, sert, koyu renkli ve çürük içeren minede, sağlam mineye kıyasla daha fazla krater oluşturduğunu bildirilmişlerdir.

Düşük güçlü soft lazerin kullanılmasına ilişkin ilk çalışma 1969 da (Midda *et al.* 1991) yapılmıştır.

Adrian ise 1971' de lazerin pulpaya olan etkilerini incelemiş ve minede krater oluşturabilecek güçteki yakut lazerin pulpada nekroz meydana getirdiğini belirtmiştir. Yine aynı araştırmacı 1977 yılında ise Nd**:** YAG lazerin pulpaya olan etkisini araştırmış ve enerjinin krater meydana getirmek için yoğunlaştığını ve pulpaya hasar veremeyecek kadar uzak olduğunu, bu sebeple pulpada nekroz oluşturmadan kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Adrian 1971,1977).

Bugün diş hekimliğinde kullanılan lazer teknolojisinin yaratıcı bir diş hekimi olan Terry Myers 'tir. Myers'in göz doktoru olan kardeşinin kliniğinde retinadaki vasküler ve yapısal anomalilerin tedavisinde lazeri kullanırken, Dr. Myers diş hekimliği pratiğinde de kullanılabilecek bir lazer cihazını geliştirmeye karar vermiştir. Böylece iki kardeş birlikte göz için kullanılan lazeri çekilmiş dişler üzerine uygulamalar ve sonuçlarını elektron mikroskobunda incelemişlerdir. Lazeri diş hekimliğinde kullanmak amacıyla yapılan araştırmalar 1960'lı yıllardan beri sürmektedir Pratik uygulamada kullanımı ise Dr. Myers ve kardeşinin deneyleri ile gerçekleşmiştir (Myers *et al.* 1985; Myers 1989; Klein and Midda *et al.* 1991).

2.6.1.Lazer sistemlerinin sınıflandırılması

1) Lazer aktif maddesine göre
2) Lazer ışınlarının hareketine göre
3) Dalga boyuna göre
4) Işınların enerjilerine göre sınıflandırılmalar yapılmıştır.

1) Lazer aktif maddesine göre sınıflandırma

a) Katı maddeler (Granit, Rubin, Alexandrit)
b) Gazlar (Argon, CO_2)
c) Uyarılmış asalgaz halojenit (Excimer lazer : Xenon/Fluor, Argon/Chlor)
d) Boyu tanecikleri (Dye lazer)
e) Yarı iletken lazerler (Diyod lazer)

2) Lazer ışınlarının hareketine göre

a) Devamlı (continuous) ışın verenler
b) Atılım (pulse) ışın verenler
c) Dalgalı akım olarak ışın verenler

3) Dalga boyuna göre

a) Uv ışınlar
b) Infrared ışınlar
c) Görünen ışık spektrumundaki ışınlar

4) Işınların enerjilerine göre
a) Soft lazer b) Mid lazer c) Hard lazer

2.6.2.Nd: YAG Lazer (Neodymium-Yttrium-Aluminium-Garnet)

İlk olarak 1961 yılında Snitzer tarafından icat edilen Nd**:** YAG (Neodymium-Yttrium-Aluminium-Garnet) lazer, 1964 yılında Geusic tarafından daha da geliştirilmiştir. Diş hekimliğinde ilk kez Myers kardeşler (1985) tarafından kullanılmıştır. Mayıs 1990 da, FDA tarafından American Dental Laser firmasına bu lazerin dLase 300 modeline, diş hekimliğinde yumuşak doku cerrahisinde kullanılmak üzere satışına izin verilmiştir (Myers 1989; Sandallı 1989; Klein 1991; Pick 1993; Miserendino 1995).

Aktif ortamda transparent YAG kristali olan solid bir lazerdir. Dalga boyu 1,064 nm dir. Işını near-infrared dir (yakın kızılötesi). Bu lazer sisteminde yine rehber ışık olarak He-Ne lazeri kullanılır. Nd**:** YAG lazerin önemli özellikleri; ince fiberoptik kablolardan geçebilmesi, ‘‘pulse’’, ‘‘superpulse’’ ve kontakt tiplerinin olması, melanin pigmenti içeren koyu renkli dokular ile hemoglobin tarafından yüksek derece absorbe edilir ve yansıma olayı minumum (minmal). Koyu ve pigmente dokularda penetrasyon derecesi CO_2 lazere nazaran daha fazladır. Ama buna karşın sudaki absorbsiyon derecesi daha azdır. Suda az absorbe olduğu için sistem üzerine external su ve hava çıkışları eklenebilir (Sandallı 1989; Dederich 1991; Kutsch and Pick 1993).

Nd **:** YAG lazerin Hertz atım süresi 100-200 mikrosaniyedir ($1/10^6$s). Atım tekrarlama süresi ise 10-100 Herz' dir ve her atılımın sahip olduğu enerji 200-300 mj' dur. Bu lazer sistemi, kesici veya safir uç kullanılarak ya da fiber takılarak kontakt veya non-kontakt şekilde kullanılabilir. Piyasada genellikle revaçta olan, 320 mikron çaplı optik fiberlere sahip olan Nd**:** YAG lazerdir. Dokuyla temas olduğu için lazer enerjisi pek yansımaz. Özellikle çıplak fiberlere sahip lazerlerin uygulanması esnasında, bu fiberlerle dokuya temas edince fiberin ucuna karbonize doku artıkları yapışır. Bu da lazer enerjisinin gücünü düşürür. Bu nedenle her uygulamadan sonra fiberin ucu bir petle temizlenmelidir (Myers 1991; Pick 1993).

Nd**:** YAG lazer, icat edilişinden bu yana teknik olarak da en fazla geliştirilmiş ve üzerinde en çok araştırmalar yapılan bir lazer sistemidir. Dişhekimliği pratiğine de teknik olarak en yatkın olan mevcut lazerlerden biridir.

Nd**:** YAG lazerin dişhekimliğinde kullanım alanları şunlardır**:**

1) Diş çürüklerinin önlenmesi ve çürüğün uzaklaştırılması**:** Diş minesine lazer uygulamasıyla mine yüzeyinde gözle görülmeyen ince bir tabakanın (özellikle organik yapının) eridiği, inorganik maddenin burada çökeldiği görülür ve daha sonra rekristalizasyonla çok daha sağlam bir apitit yapı oluşur. Eğer lazer uygulamasından sonra topikal fluorid de uygulanırsa asitlere karşı çok daha dirençli bir mine yüzeyi sağlanır. Nd**:** YAG lazer uygulamasından önce mine yüzeyi siyah çini mürekkeple boyanmalıdır. Nd**:** YAG lazer, etrafındaki sağlam dokuya zarar vermeden sealantlama işlemi için geren, pit ve fissürlerdeki organik ve inorganik debrisi çıkarır. Yine etrafındaki dokuya zarar vermeden koyu olan mine ve dentin çürüğünü de buharlaştırabilmektedir (Yomamoto *et al*. 1980; Goldman *et al.* 1987,1992; Myers *et al.* 1988; Şandallı 1989; Tagomori *et al.* 1989; Frentzen *et al.* 1991; Midda *et al*. 1991; Behrens *et al.* 1993; Miller *et al*. 1993; Kutsch 1993; Bahar *et al*. 1994; Cox *et al.* and White *et al.* 1994).

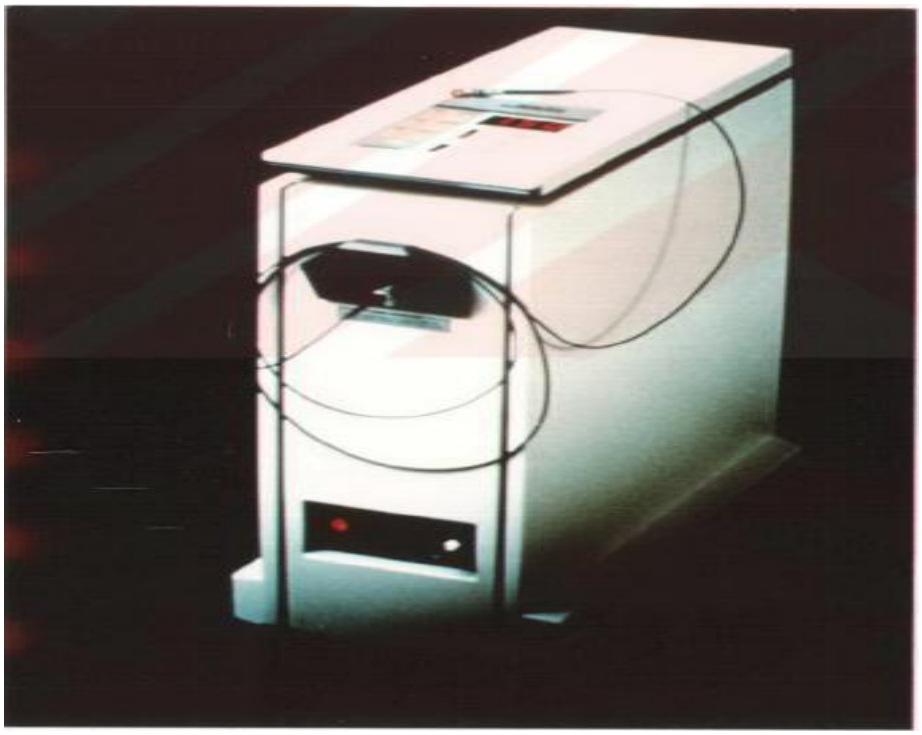
2) Minenin Dağlanması**:** Minede dağlanması istenen bölge siyah mürekkeple çizilir ve o bölgeye lazer ışını uygulanır. Lazerde dağlama için ayarlanan güç. Fosforik asitle dağlama olduğu gibi istemeyerek yumuşak doku veya dentin ile temasında hiçbir zarara ve buharlaşmaya neden olmamaktadır. Aksine lazere maruz kalmış dentinde demineralize artıklarla tubüller tıkanmaktadır ve daha sağlam bir dentin yapısı meydana gelmektedir. Ayrıca zamandan da %50 kazanç sağlanır (Tagomori *et al.* 1989; şandallı 1989; Arcoria *et al.* 1991; Meurman *et al.* 1992; Miller *et al.* 1993; Jennett *et al.* 1994).

3) Dentin hipersensitivitesinin giderilmesi : Bu işlem için Nd**:** YAG lazer, 10 pulse/s ile 10 mj enerjiyle 2 dakika uygulanır. Bir kez, bazen 2 hafta aradan sonra ikinci bir uygulamayla hipersensitivite giderilmektedir. Lazer ışını uygulanmış dentin bölgesinde makroskobik olarak hiçbir değişiklik görülmemektedir. Fakat SEM incelemelerinde dentin tubüllerinin tıkandığı gözlenmiştir. Ayrıca tubüllerdeki hidrolik iletkenlikte (dentin lenfinin tubüllerdeki akış oranında) ve odontoblastlarda değişiklikler gözlenmiştir (Frentzen *et al.* 1991; Renton *et al.* 1992; Miller *et al.* 1993; Kutsch 1993; Jennett *et al.* 1994).

4) Endodonti ve periodontolojide kullanımı**:** Nd**:** YAG lazerle çok ince fiberler (200 nm) kullanarak kök kanallarındaki artıkları buharlaştırılabilir ve kök kanalı steril bir hale getirilebilir. Periodontolojide yine ince fiberlerle granulasyon dokusu buharlaştırılabilir, dişeti cep derinliği azaltılıp, steril bir hale getirilebilir. Bu lazerin koyu dokularca absorbsiyonu nedeniyle pigmente bakterilerin DNA sistemlerini bozarak onları öldürdüğü saptanmıştır. Bu bakteriler : *Actinobacillus, Actinomyceten commitans, Prevotella intermedia, Eikohenella corrodens, Wolinella recta, Enterococcus feacais* vb. dir (Dederich *et al.* 1984; Goldman *et al.* 1987; Frentzen *et al.* 1991; Gutknecht *et al.* 1991; Önal 1991;Levy 1992; Bahcall *et al.* 1992; Dederich 1993; Kutsch 1993; Frentzen 1994; Wong *et al.* 1994; Gençoğlu *et al.* 1994; Gutnecht *et al.* 1994; Wilson 1994; Hardee *et al.* 1994; Goldstein *et al.* 1995).

Yukarıda bahsedilenlerden başka bu lazer sistemi protez lehimlenmesinde, aftöz lezyonların tedavisinde, gingivektomi, gingivoplasti, operkülektomi, frenektomi, piyojenik granuloma ve hemangiomanın eksizyonel biyopsisi vb. gibi işlemlerinde kullanılabilir. Bu işlemler ağrısız olur ve hekim için kansız bir ortam sağlar.

Uygulama sırasında ağrı olmamasının mekanizması tam bir kesinlik kazanmış değildir. Yazarlar bunu Nd**:** YAG lazerin atım süresinin (yaklaşık saniyenin trilyonda biri), sinir aksiyon potansiyelini başlatmak için gereken süreden daha kısa olmasına bağlamaktadırlar. Ayrıca yine bazı yazarlarca lazer analjezi olayının, sinir hücresi membran permeabilitesinin değişmesiyle ya da sodyum pompası mekanizmasına mani olmasıyla ilgili olduğu ileri sürülmektedir (Goldman *et al.* 1987; White *et al.* 1991; Yamagishi *et al.* 1993; Dederich 1993; Kutsch 1993; Wayman *et al.* 1994; Gençay 1994; Herzog *et al.* 1994; Whitters *et al.* 1995).



Şekil 2.4. Nd**:** YAG lazer

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. ICP-OES Ölçümleri

Bu çalışmada, Perkin Elmer firması tarafından üretilen Optima 2100 DV İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopi cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1).

Şekil 3.1. Optima 2100 DV İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopi Cihaz(ICP-OES)

3.2. Indüktif Kublajlı Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi

3.2.1. Optik cihazların bileşenleri

Optik spektroskopik yöntemler 6 olaya dayanır;

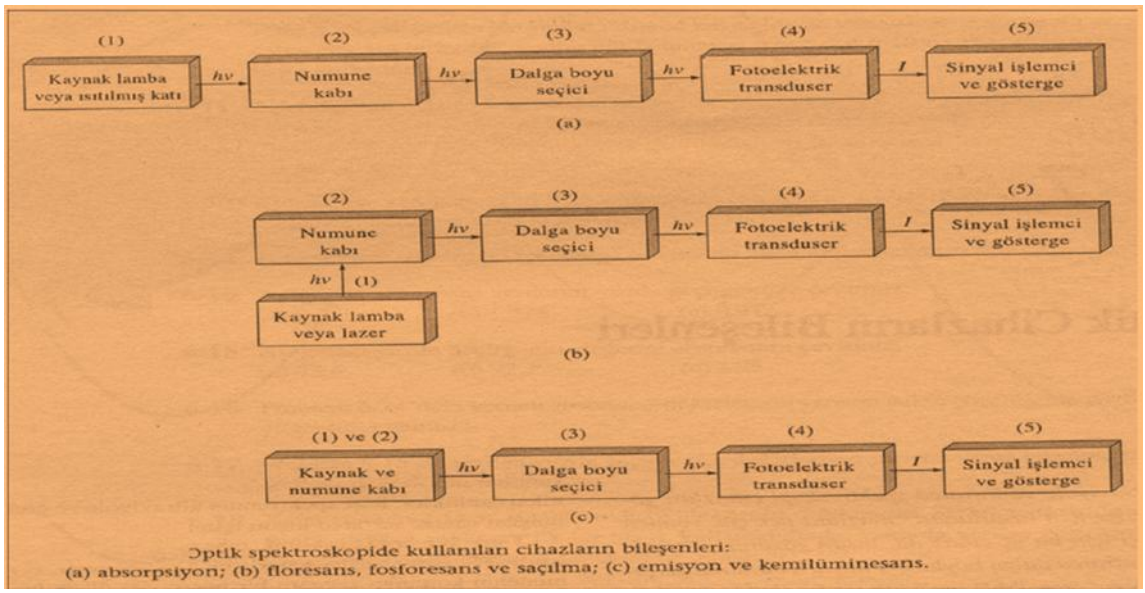
1. Absorpsiyon,
2. Floresans,
3. Fosforesans,
4. Saçılma,
5. Emisyon,

6. Kemilüminesans.

Her olayı, ölçen cihaz yapısal olarak farklılık gösterirken, temel bileşenlerinin çoğu dikkate değer ölçüde benzerlik gösterirler.

Tipik bir spektrsokopik cihaz başlıca beş bileşen içerir :

1. Işın enerjisi karalı bir ışık kaynağı,
2. Numunenin konduğu saydam bir hücre,
3. Ölçümler için spektrumun belirlibir bölgesini ayıran bir düzenek,
4. Işınların enerjisini ölçebilir bir sinyale (genellikle elektriksel) dönüştüren bir dedektör,
5. Sinyal işlemcisi ve kayıt sistemidir.



Optik spektroskopide kullanılan cihazların bileşenleri:
(a) absorpsiyon; (b) floresans, fosforesans ve saçılma; (c) emisyon ve kemilüminesans.

Şekil 3.2. Optik spektroskopide kullanılan cihazların bileşenleri : (a)absorbsiyon, (b)floresans, fosforesans ve saçılma, (c) emisyon ve kemilüminesans (Gündüz 2003).

3.2.2. Işık kaynakları

1- Yeterli güçte ışın demetleri oluşturmalı,

2- Yaydığı ışın şiddeti belirli sürede sabit kalmalı, (bunu sağlamak zor olduğundan iki iki ışın yollu cihazlar kullanılır. Numuneden geçen ve geçmeyen ışınlar karşılaştırılır)
3- İstenilen dalga boyunda ışın yayılabilmeli.

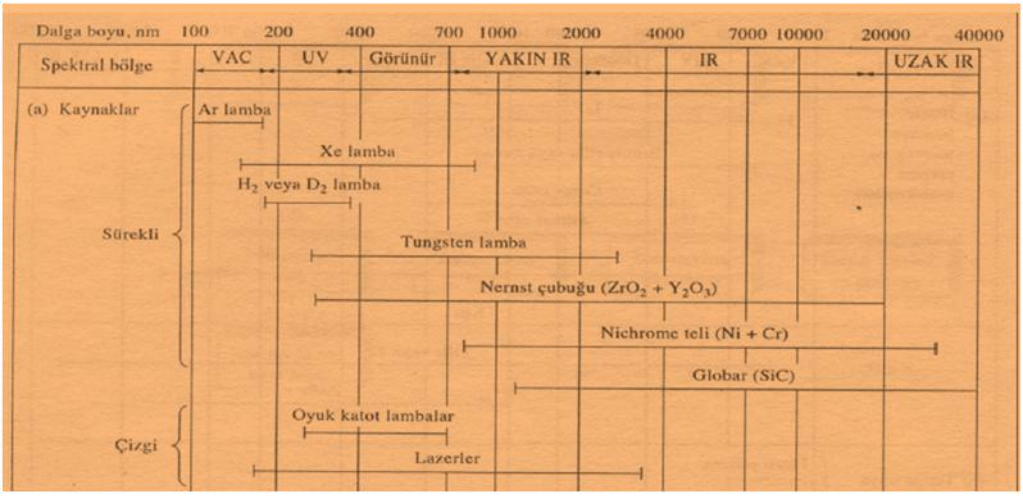
Bütün bu özellikler tek bir ışın kaynağında olmadığından amaca uygun olarak çeşitli ışık kaynakları kullanılır. Kaynaklar yaydıkları ışına göre ‘‘sürekli’’ ve ‘‘çizgi’’ ışık kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.2.a. Sürekli spektrum kaynakları

Bunlar absorbsiyon ve floresans spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Belli bir dalga boyu aralığında tüm dalga boylarındaki ışınlar yayarlar.

3.2.2.b. Çizgi spektrum kaynakları

Sadece bazı dalga boylarında ışın yayan kaynaklardır.



Şekil 3.3. Spektral Bölgede sürekli ve çizgi spektrum kaynakları (Gündüz 2003).

3.2.3. Numune kapakları

Emisyon spektroskopisi hariç, bütün spektroskopik yöntemlerde numune kaplarına ihtiyaç duyulur. Numune kapları hücre veya küvet olarak adlandırılır. Çalışılan dalga boyu aralığı için geçirgen olmalıdır. Mesela cam küvetler 350 nm altındaki ışığı absorblayacağı için UV bölgesindeki çalışmalarda kuvars veya erimiş silis küvet kullanılır. Sodyum klorür kristalleri IR bölgede uygun hücre penceresi olarak kullanılır.

3.2.4. Dalga boyu seçiciler

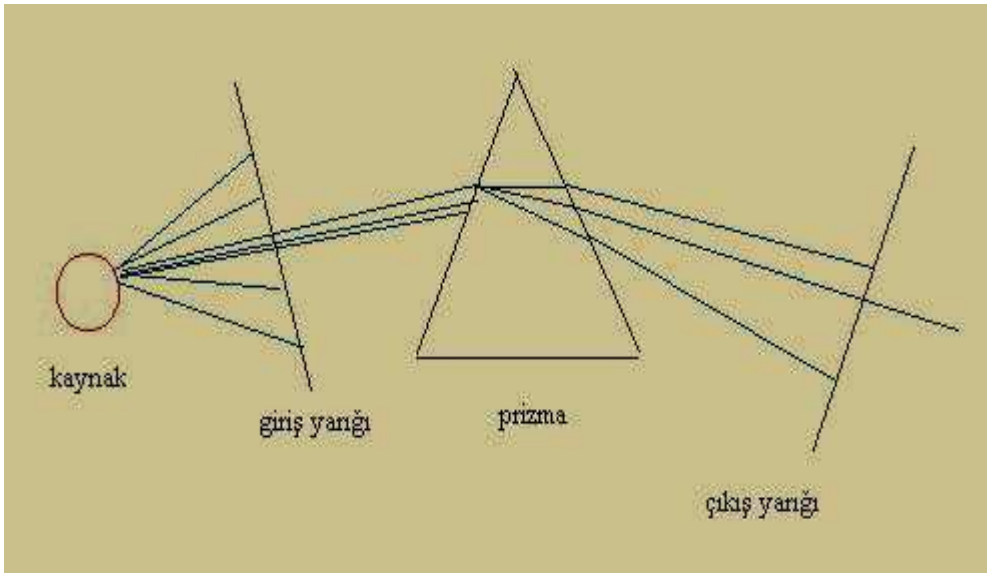
Spektroskopik analizlerin çoğunda, analit tarafından absorplanan veya yayılan bir ışın bandını diğer ışınlardan ayıracak bir sistem gerekir. Bu sistemler cihazın hem seçiciliğini hem de duyarlılığını büyük ölçüde arttırır. Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boylu olması ideal olarak beklenir. Ancak hiçbir dalga boyu ayırıcısı bunu tam olarak yerine getiremez. Bir bant oluştururlar. Bandın inceliği cihazın performansını arttırır. Dalga boyu seçiciler filtreler ve monokromatörler olarak iki başlıkta incelenir.

3.2.4.a. Filitreler

Filtreler, sürekli ışın veren bir kaynağın yaydığı ışınlardan belli bir ışıma bandındaki diğer dalga boylarını absorblayarak çalışır. Absorbsiyon filtrelerinde etkin bant genişliği 30-250 nm aralığındadır. Absorbsiyon duyarlı çalışan filtreler görünür bölgede (GB) kullanılır. Genelde renkli camdırlar. Bunun dışında girişimleri UV, GB ve IR bölgelerde kullanılır. Girişim filitreleri çok dar ışın bandı elde etmek için optik girişimlerden yararlanır. Filtreler basit sağlam ve ucuzdur.

3.2.4.b. Monokromatörler

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek gerekir. Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmıştır. UV, GB, ve IR için kullanılan monokromatörlerin yapılarında mercekler, pencereler, optik ağ veya prizmalar kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Monokromatör

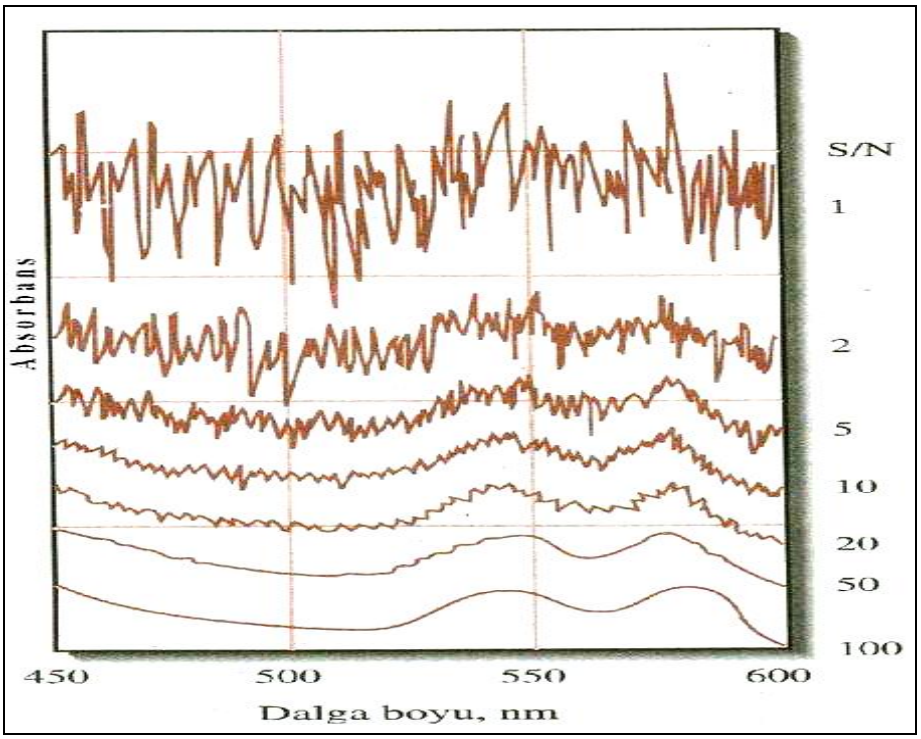
3.2.5. Dedektörler

Dedektör, genel anlamda herhangi bir fiziksel olgunun varlığını gösteren cihazlardır. Elektromagnetik veya radyoaktif ışınların varlığını gösteren fotoğraf filmleri, kütle farklarını gösteren terazi ibresi, termometrelerdeki civa seviyesi, bilinen dedektörlerdir. İnsan gözü de dedektördür. Göz GB ışılarını bir elektrik sinyaline dönüştürür ve bu sinyal optik sinilerdeki nöronlar zinciri ile beyne iletilir.

İdeal bir dedektörün özellikleri;

1. Yüksek duyarlılığa sahip olmalı,
2. Sinyal/Gürültü (S/G) oranı yüksek olmalı,
3. Geniş dalga boyu aralığında sabit ve orantılı cevap vermeli,
4. Hızlı cevap vermeli,
5. Işın gelmediğinde çıkış sinyali ‘‘0’’ olmalı.

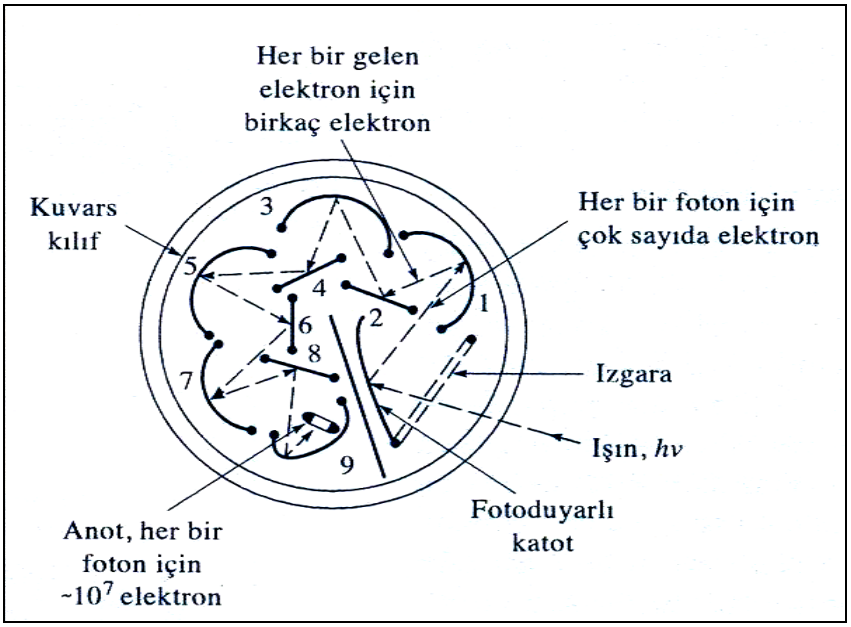
Gürültü; analitik cihazlardan elde edilen sinyal, kontrolü mümkün olmayan pek çok değişkenin etkisiyle rastgele şekilde dalgalanır. Cihazın duyarlılığını azaltan bu dalgalanmalara gürültü denir. Şekil 3.5’ de Hemoglobinin farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.5. Hemoglobin için farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları (Skoog *et al.* 2002).

3.2.6. Fotoçoğaltıcı tüp

Fotoçoğaltıcı tüp en çok kullanılan dedektörlerdendir. Tüpte fotoduyarlı katoda karşı 9 tane dinod adı verilen ek elektrotlar vardır. Fotokatodun yüzeyine ışın düşünce elektron yayar. Dinod 1 katoda oranla 90V daha pozitif tutularak elektronlar ona doğru hızlanır. Dinoda çarpan her bir elektron ilave elektronların oluşmasına yol açar. Dinod 1' den, daha pozitif olan dinod 2' ye yönelirler. Burada tekrar yüzeye çarpan elektronlar ilave elektronlar oluşturur. Bu işlem 9 dinod da tamamlandığında her bir foton için $10^6 - 10^7$ elektron oluşur. Oluşan bütün elektronlar anotta toplanır ve oluşan akım ölçülür.



Şekil 3.6. Fotoçoğaltıcı tüpün yapısı (Skoog *et al.* 2002).

Dedektörler fotonlara ve ısıya duyarlı olmak üzere iki türlüdür. Foton dedektörleri, ışın fotonlarının aktif bir yüzeye çarparak ya elektron koparması ya da yüzeydeki elektronları uyararak yüzeyi iletken hale getirmesi esasına dayanır. Yaygın olarak 6 tip foton dedektörü kullanılır.

1. Fototüpler,
2. Fotoçoğaltıcılar,
3. Silisyumlu foto diyotlar,
4. Fotovoltaik hücreler,
5. Fotoiletken hücreler,
6. Yük aktarım düzenekleri,

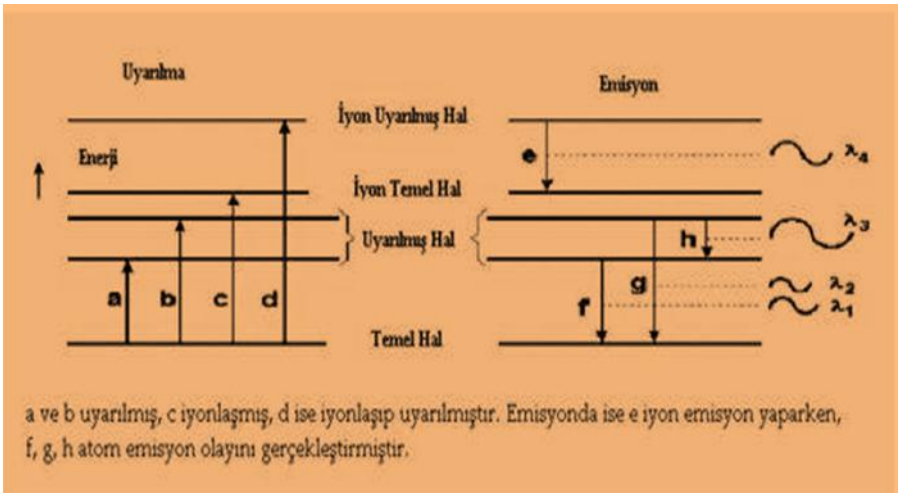
Isı dedektörleri ise, IR ışınları gibi düşük enerjili ışınların ölçümünde kullanılır. Isı dedektörleri, üzerine ışın düşünce sıcaklığı yükselen siyah bir yüzeyden ve bu sıcaklık artışını elektrik sinyaline dönüştüren bir elektrik devresinden oluşur (Gündüz 2003).

3.2.7. Sinyal işlemciler ve göstergeler

Sinyal işlemcisi dedektörden gelen elektrik sinyalini yükselten elektronik bir düzenektir. Sinyali doğru akımdan alternatif akıma ya da alternatif akımdan doğru akıma çevirebilir. Sinyalde istenmeyen bileşenleri uzaklaştırabilir.

3.3.Atomik Emisyon Spektroskopisi

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal karasız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektroskopisi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımasının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışınımın dalga boyu farklıdır.



Şekil 3.7. Farklı uyarılma ve emisyon durumları (Welz 1985).

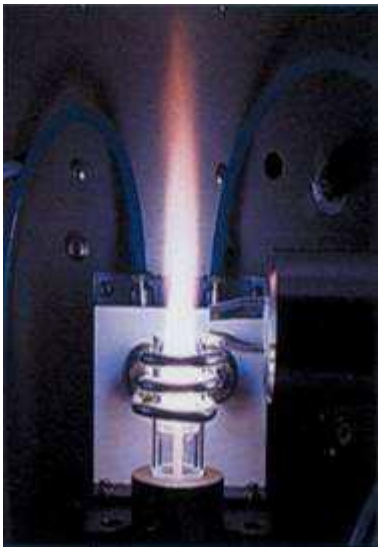
Atomik emisyon spektroskopisi, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır. Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yöntem alev emisyon spektroskopisi, olarak adlandırılır.

3.3.1. Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi

Analiz örneğinin atomlaştırılması ve uyarılması dışındaki düzeneklerin kullanıldığı cihazlarda, alev yerine elektronların veya plazmanın yerleştirilmesinden başka bir değişiklik yoktur. Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve uyarılması için yaygın olarak kullanılan yöntem, iki elektrot arasına elektrik boşalımı uygulamaktır. Bu yöntemde, örnek elektrotlardan birisinin içine konulur ve örnek içermeyen bir karşıt elektrotla bu elektrotun arasına elektrik boşalımı uygulanır. Elektrot malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Bunun nedeni, grafitin yüksek iletkenliği ve spektral girişimlere neden olmayışıdır. Pek yaygın olmamakla birlikte bazı uygulamalarda grafit yerine bakır elektrotlar da kullanılmaktadır.

Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımına dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynakları son yıllarda yerini plazmalara bırakmıştır.

Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlaşan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlaşan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elekronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürebilmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı 10000 ºK' de sabit olarak tutar.



Şekil 3.8. Plazma

Bugün kullanılan plazma tipleri :

1. Doğru akım oluşturan plazmalar (DCP)
2. Mikrodalga ile güçlendirilen plazmalar (MIP)
3. İndüktif etkili (eşleşmeli) yüksek frekans plazmaları (ICP)

3.3.1.a. Doğru akım plazması (DCP)

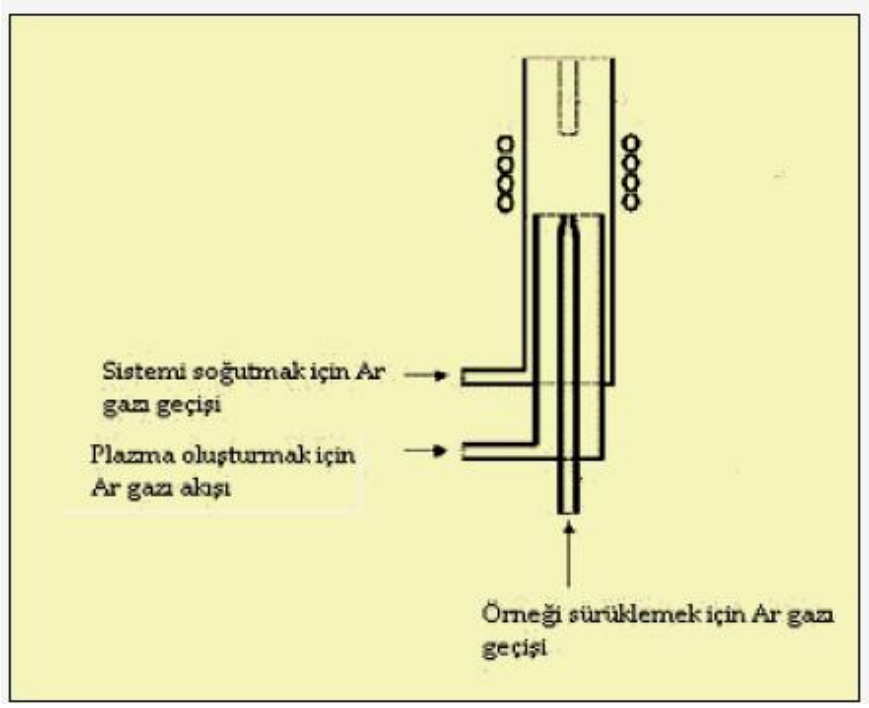
Bu plazma özellikle 1959' da Margoshes ve Schribner tarafından geliştirildi. Plazma iki eğik elektrot arasında yanma ile oluşur. Plazmanın bir kısmı elektrotlar arasında kalan gaz akımında oluşur. Kolay iyonlaşan alkali elementlerin eklenmesi ile elektrik iletkenliği değiştirilebilir. Akımsız bir plazmadır. Ancak özel düzenekli doğru akım arkı ile oluşturulan bir plazmadır.

3.3.1.b.Mikrodalga uyarmaları plazma (MIP)

Bu plazma diğer plazmalardan oldukça farklı bir plazmadır. Oyuk bir ortamdaki Resonatörden değişken alanda bir dalga oluşturulur. Plazma elektrik alanın en yüksek olduğu yerde oluşturulur. Tipik 50-200 W ve frekans 2.45Ghz' dir. Çalışma gazı olarak Ar veya He kullanılır. Düşük basınçta veya normal basınçta plazma oluşturulabilir. Uyarma sıcaklığı çalışma koşullarına göre 4000-6000ºK ve gaz sıcaklığı 1500-3000ºK (He' da yüksek değerler) olup, örnek plazmaya girmeden önce kurutulmalıdır. Çok az örneklerin analizlerine uygun olup MIP çoklukla gaz kromatogralisinde element seçici dedektör olarak kullanılır.

3.3.1.c. Kapasitif eşlemeli mikrodalga plazması (CMP)

Bu plazma 1951-1963 yılları arasında gelişti. CMP' nin basit şeması Şekil 4.3' de görülmektedir. CMP başlıca bir koaksial güç jenaratörü ve bunun ucunda aerosolün sürüklendiği bir yanma ucundan oluşur. 2.45GHz gibi yüksek frekans oluşturan 100W gücündeki değişken elektrik alanı yanma ucu ile dış çeper arasına özel şekilli bir boşalım oluşturur. Plazma, örneği taşıyan aerosol içinde oluşur. Aerosol taşıyıcı gaz olarak N_2 ve Ar kullanılır. CMP akım taşıyan plazmadır. Bu nedenle kolay iyonlaşan maddelerin eklenmesi ICP' den daha kuvvetli reaksiyon verir. Uyarma sıcaklığı 5000-9000ºK, gaz sıcaklığı 3000-5000ºK arasındadır. Bu nedenle molekülleri ayrıştırmaya yeterli enerji mevcuttur.



Şekil 3.9. ICP kaynağı

3.1.d. Induktif eşleşmiş plazma (ICP)

Bu tür plazmalar önce Reed tarafından geliştirildi. Ancak bunlar Greenfield ve arkadaşları (1964) tarafından analiz amacıyla kullanılmak üzere geliştirildi. Daha sonra Fassel, Robin, Mermet, Boumans, Beroekaert ve Barnes' in çalışmaları ile geliştirilen bu kaynak son yıllarda emisyon spektroskopisinin, özellikle çözelti analizleri için en uygun uyarma kaynağı olarak yerini almıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP (Inductively Counpled Plasma) dır. Plazma katyon ve anyon içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Birçok değişik yöntemle plazma oluşturmak mümkün olmakla birlikte; bu yöntemde plazma, elektromagnetik olarak argon gazının, indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jenaratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır. Bunların arasından dakikada 10-17 ml argon gazı geçer. En geniş borunun çapı 2,5 cm' dir.

Bu borunu üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jenaratörünün gücü 27 veya 41 MHz ve 0,5-2 kW' dır. Şekilde görüldüğü gibi örnek çözeltisi argon gazı ile birlikte silindirik bir kuvartz tüp içinden plazmaya pompalanır (Gündüz 2003).

Çapı bir silindirik tüpten biraz daha büyük olan, ikinci bir kuvartz silindirin içinden plazmayı oluşturacak argon gazı geçer. Dış silindirin uç kısmına değişik sayıda indüksiyon sarımı sarılır ve bu sarımlar bir radyo frekans jeneratörüne bağlanır. Akan argonun iyonlaşması bir tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan magnetik alan sarımları ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç (ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma) ile ortamın sıcaklığı 6000-10000ºK arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. Plazmanın magnetik alandan enerji absorplaması elektrik transformatörlerinde birincil sarımdan ikincil sarıma enerji aktarımına benzer bir prosesdir (Skoog *et al.* 2002; Gündüz 2003).

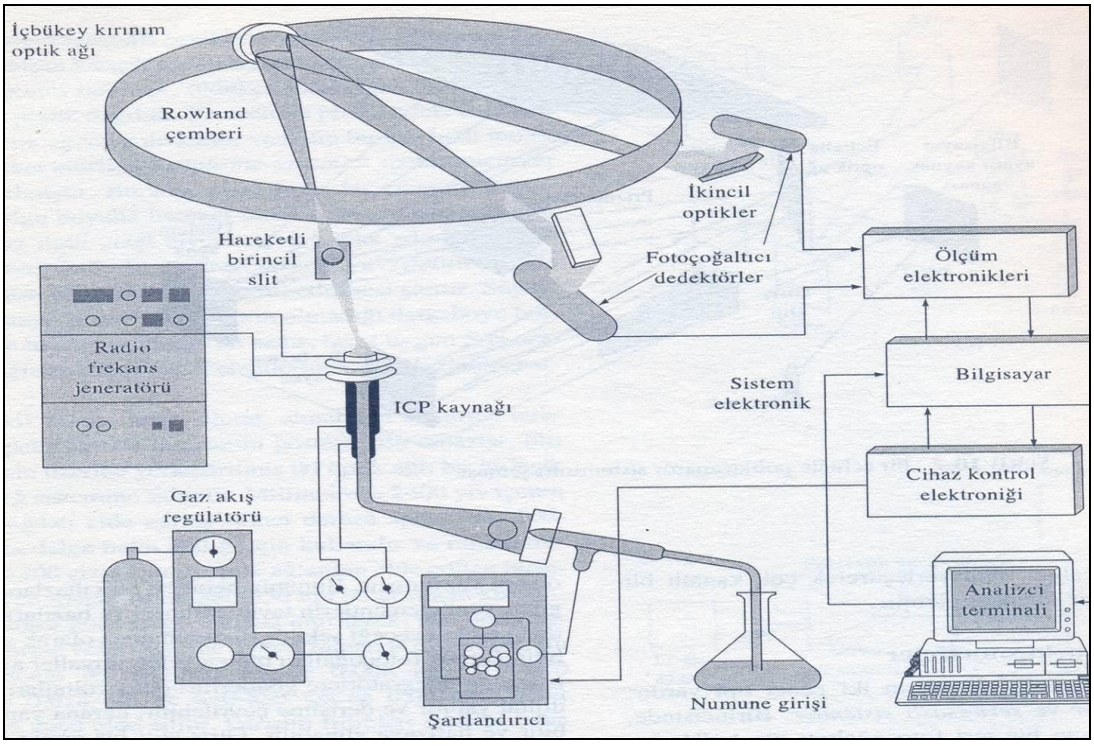
ICP-OES bir çok araştırma alanında kullanılmaktadır. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için uygundur ve tercih nedenidir.

ICP-OES' in çevresel analizler için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır;

1. ICP-OES' in element analizi tekniği yaklaşık yetmiş değişik kimyasal elementinin yüksek gerilimlerde izlenimlerine imkan sağlar.
2. ICP-OES çoğunlukla bilinen, izlenen metallerin (örneğin, Cu, Cr, Ni ve Zn) belirlenmesinde yeterli hassasiyete sahiptir. Diğer tekniklere kıyasla gözle görülür derecede yüksek performans sağlar. Ti, W, V gibi elementlerin ve bazı ametallerin belirlenmesine de olanak sağlar.

3. Teoride örnekler sıvı, gaz veya katı olarak sunulabilir. Fakat pratikte çoğu örnekler katı ve gaz çözelti değil de sıvı halde elde edilebilir. Gaz örneklerinin ölçümünde As, Se ve Sb gibi gaz halindeki kararlı hidrürler önemli ikincil (yardımcı) tekniktir.

4. ICP-OES oldukça geniş, dinamik, kalibrayon aralığına sahiptir. Tek örnek hazırlanarak yüksek ve düşük ppm seviyelerinde ölçüm yapılabilir (Welz 1985).



Şekil 3.10. ICP-OES spektrofotometresi(Welz 1985).

3.3.2.Numune verilmesi

En içteki kuvartz borudan geçen argon gazı akışıyla numune plazma içerisinde taşınır. Numune, cihaza üç şekilde ilave edilebilir.

1. Aerosol halinde **:** Ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla oluşan çok küçük damlacıklar argon gazı yardımıyla plazmaya taşınır.

2. Buhar halinde **:** Plazmaya katı ve sıvı numuneleri vermek için elektrotermal buharlaştırıcılar kullanılır.
3. İnce toz halinde **:** Nubulizer yerine lazer kullanılır.

Numune atomları, taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000º K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma oluşur. Plazma sıcaklığında ark ve alevdeki gibi yerel teknik denge yoktur. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması a) Atomlaşma derecesini ve bununla tayin kapasitesini yükseltirken, aynı zaman da alev ve AAS'de görülen moleküller girişimi önlenmiş olur. b) Çok çeşitli atom ve iyon hatları uyarabilir. Böylece değişik derişim aralığında değişik analiz hatları, hatta atom hatlarından daha şiddetli olan iyon hatları seçilebilir. Burada başlıca etken soğutucu ve taşıyıcı olarak kullanılan argonun yarı kararlı enerji düzeyleridir. c) Çalışma koşullarının uygun seçimiyle ve spektral tampon kullanımıyla iç element etkisi de önlenir. Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz (Welz 1985).

ICP çözelti analizlerinde AAS kadar yüksek tayin kapasitesine sahiptir (hatta bazı elementlerde daha iyidir). Katı örneklerin de doğrudan analizi yapılacak şekilde ICP düzenekleri de vardır. Son yıllarda soğutucu gaz (dış gaz) olarak, hatta taşıyıcı gaz olarak da argon yerine azot gazı kullanılan çalışmalar yayınlanmıştır. Bu plazmalar daha karalı olup duyarlılığı biraz daha düşüktür.

Son yıllarda ICP, kütle spektrometrelerinde iyonlaşma kaynağı olarak yaygın ve önemli bir yer tutmuştur. Pratikte yüksek güçlü (4-6 kW) ve düşük güçlü (0,4-2 kW) ICP kullanılmaktadır. Gücün düşmesi ICP' nin üstün özelliklerini değiştirmediğinden, düşük güçlü plazmalar daha üstündür.

ICP' nin Tipik çalışma koşulları **:**

- Frekans **:** 50Mhz
- Jeneratöre giren max. Güç **:** 2-3 Kw

- Plazmaya çıkış gücü **:** 0,4-1,0 Kw
- Osilatör anot akımı **:** 400-600mA
- Aerosol nemlendirici **:** Ultrasonik aerosol jeneratörü
- Taşıyıcı gaz hızı **:** 1-3 lt/dak argon

3.3.3.Elektrotermal uyarma kaynakları

Son yıllarda doğrudan elektrik ısıtmalı iki tür kaynak da AES' de uyarma kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri AAS' de atomlaşırma ve absorpsiyon olarak kullanılangrafit tüp fırın, diğeri ise ince tel ve varakların elektriksel yakınmasıdır (flas tipi) (Skoog *et al.* 2002).

3.3.3.a. Elektrik ısıtmalı grafit tüp

Eletrikle ısıtılan grafit fırın sıvı ve katı maddelerin atomlaşması ve uyarılmasından emisyon spektroskopisi amacıyla yıllar önce kullanıldığı halde 1968-1978 yılları arasında yalnızca AAS absorpsiyon ortamı olarak kullanılmıştır. Yıllar önce emisyon amaçlı denenen bu teknik 1977 yılında Ottaway ve arkadaşları tarafından emisyon amaçlı rutin kullanılabilir bir yöntem haline getirilmiştir. Katı örneklerin de duyar analizinde kullanılabilen bu teknik özellikle küçük miktardaki sıvı örneklerin simultan mikro analizine çok uygundur. Ancak bu yöntemde ortam etkisi mutlaka dikkate alınmalıdır. Zira matrisle grafit arasındaki karmaşık tepkimeler atomlaşmanın yanında uyarmada da etkilidir (Welz 1985; Skoog *et al.* 2002).

3.3.3.b. Tel ve varak patlaması

Bu yöntemde az miktardaki bir örnek, elektrik iletken bir tel, ince bir metal varak veya metal tozu kaplanmış bir plastik üzerine yerleştirilir. Aniden verilen kondansatör boşalımı gibi şiddetli akım pulsu ile flaş gibi patlama sonucu oluşan yüksek basınç nedeniyle, spektral hatlar geniş ve zemin ışıması şiddetlidir. Ancak bu

işlem düşük basınçta ve helyum ortamında yapılırsa bozucu etkiler önlenebilir. Mikroteknik olarak uygun bir analiz yöntemidir.

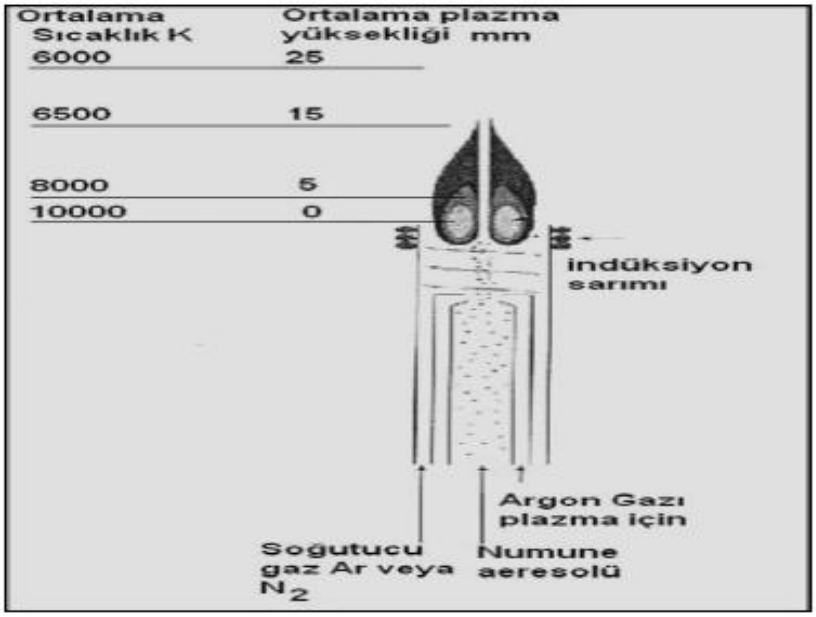
Emisyon spektroskopisinde kullanılan çok sayıda ışık kaynağı arasında bir seçim yapmak güç olmakla birlikte analizde amaç ve örnek cinsine göre dört kaynak kendini kabul ettirmiştir.

Bunlar;

1. Katı örneklerde eser element analizi için doğru akım arkı,
2. Metalik örneklerde çok düşük konsantrasyonda olmayan ve kesinliğin ve analiz süresinin önem kazandığı hallerde ortam ve düşük gerilim kıvılcım,
3. Metalik ve toz haline gelebilen katı örneklerde ana bileşen ve yan bileşen analizlerinde, güç uyarılan ve uçucu elementin yan yana ve düşük konsantrasyonlarda kesin tayini için Indüktif çifleşmiş plazma (ICP) tercih edilen kaynaklardır (Gündüz 2003).

3.3.4. Plazma tekniği

ICP teknolojisinin ilk yıllarında sistemlerde, emisyonların plazmanın yan tarafında gözlendiği Radyal teknikler kullanılmaktaydı.



Şekil 3.11. Plazmanın oluşturulduğu bölgeler

Farklı elementlerin sıcak bölgede (NAZ) farklı yüksekliklerde emisyon vermesi nedeniyle Radyal plazma tekniğinde gözlem yüksekliği çok önemlidir. Genelde optik yapının hemen girişinde bulunan giriş sliti tüm elementler için ortalama bir değerde olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu sistemler geniş bir ölçüm aralığında çalışabilirler. Aksiyel sistemlerde ise plazma ekseni boyunca daha yoğun olarak gelen emisyonlar kullanılmakta, dolayısıyla duyarlılık artmaktadır. Ancak; duyarlılığın artmasına (dedeksiyon limitinin azalmasına) karşılık bu sistemlerde dinamik sınır (çalışma üst sınırı) düşmektedir. Bu nedenle aksiyal sistemlerde ancak düşük konsantrasyondaki numunelerin analizi mümkün olabilmektedir.

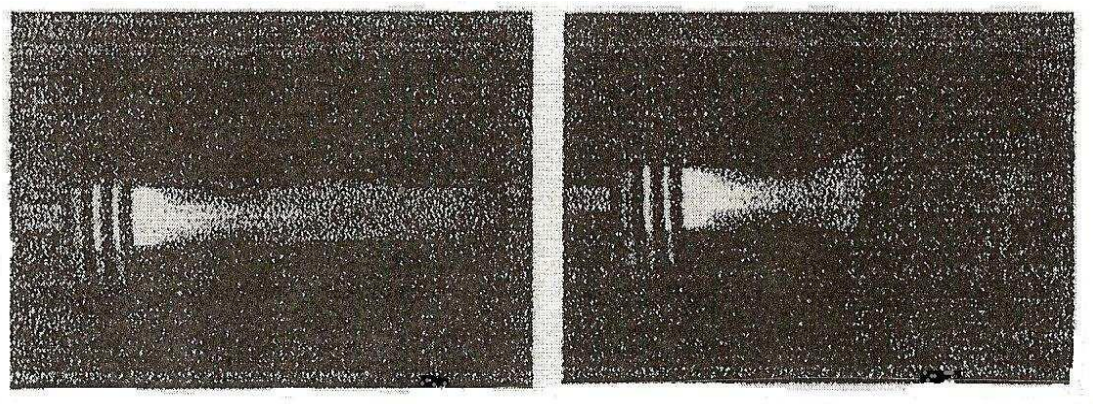
Aksiyal sistemlerde yüksek konsantrasyonlu örneklerin analizi için daha az hassas dalga boylarının kullanımı ile dinamik sınırın genişletilmesi bir alternatif olarak kullanılmakla birlikte, bu yöntemin bazı olumsuzlukları bulunmaktadır. Bunlar;

EPA, DIN ve ASTM gibi uluslararası kullanılan standart analiz metodlarında genelde analizin yapılması gereken dalga boyu açıkça belirtilmektedir. Bu dalga

boyu yerine ölçümler başka bir dalga boyunda yapıldığında bu analizin standart metodlara uyumluluğundan söz etmek mümkün olmaz.

Standart metodlar alternatif dalga boylarının kullanımına izin verse bile, her örnek matrisi için bu dalga boylarında, normal dalga boyunda olmayan interferansların olup olmadığının araştırılması gereklidir. Bu işlem ise oldukça zaman alıcıdır. Her element için uygun alternatif dalga boyu olmayabilir. (Örnek sodyum). Her alternatif dalga boyu için ayrıca kalibrasyon yapılmalıdır. Bu ise zaman alıcı bir işlem demektir.

Aksiyal sistemler Radayal sistemlere oranla 5 ilâ 10 kat arasında daha düşük dediksiyon limitlerine ulaşabilmekle birlikte kullanım açısından bazı kısıtlamaları bulunmaktadır. Plazmanın aksiyal olarak gözlendiği uç kısımdaki soğuk bölgede (tail plume) bulunan taban enerji düzeyindeki atomlar emisyonları absorbe ederek ‘‘ Self Absorpsiyon’’a neden olurlar. Radyal sistemlerde ise self absorpsiyon ancak çok yüksek konsantrasyonlarda gözlenir. Self absorpsiyonun sonucu, kalibrasyon ancak yüksek konsantrasyonlarda olduğu zaman gözlenir. Self absorpsiyonun sonucu, kalibrasyon grafiğinin lineer olmayan bir yapıda oluşmasıdır. Aksiyal sistemlerdeki bu sorunun giderilmesi için bölgenin ucunda soğuk bölgenin yok edilmesi gerekir.

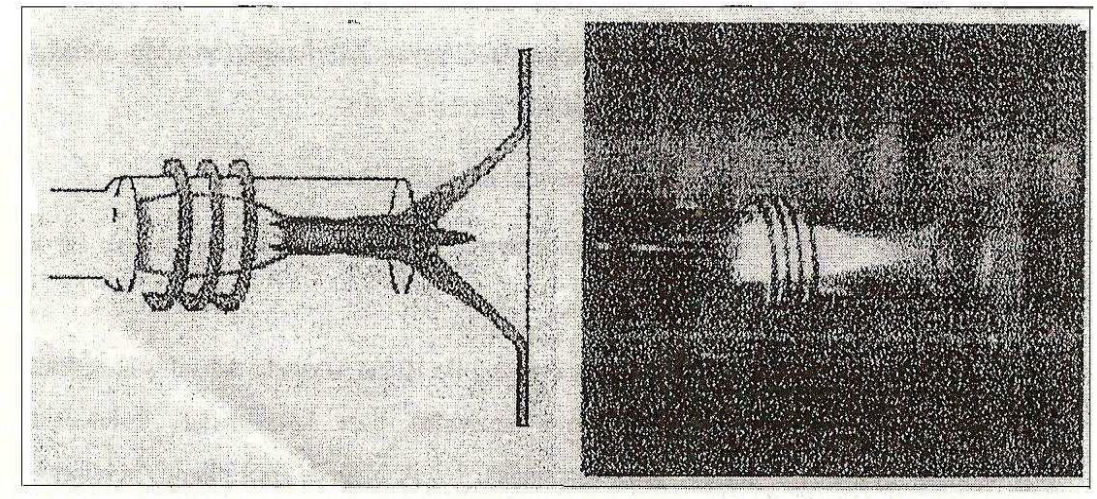


Şekil 3.12. Torch ucundaki soğuk ve sıcak bölgeler (Welz 1985 and Gündüz2003).

Bu yöntemin avantajları **;**

Normal basınçlı hava pek çok laboratuarda bulunur. Temini kolay ve ucuzdur. Plazma alevi, optik sisteme ulaşmadan yön değiştirip bacadan atılmaktadır. Bu sayede optik sistem girişinde herhangi bir korozyona veya diğer tekniklerde olduğu gibi tıkanma ve numune depozitlenmesine neden olmaz.

Bu amaca yönelik olarak kullanılan bir diğer teknik ise Varian sistemlerinde kullanılan (CCI-Soğutmalı Konik Interface) konik yapıdaki aparattır.



Şekil 3.13. Plazmanın izlediği bölgeler (Gündüz 2003).

Şekil 3.14'de görüleceği üzere; plazma ucu delik olan konik yapıda bir plakanın üzerine yönlendirilmekte, böylece delikten yalnız sıcak bölge geçerken, uçtaki soğuk bölge koninin dışında kalmaktadır.

Plazmanın aşırı sıcaklığından (7000-8000ºC) korunması için koninin soğutulması gerekmektedir. Bu işlem için yüksek akış hızlarında (2,8 litre/dakika) argon gazı kullanılmaktadır. Soğutma gazı maliyeti oldukça yüksektir. Soğutulmasına rağmen plazmanın aşındırıcı etkisi nedeniyle koninin, 1-2 yılda bir değiştirilmesi gerekmektedir. Parça ve servis maliyeti yüksektir.

Tuzluluk oranı veya çözünmüş katkı oranı yüksek numunelerde koninin ortasındaki delik tıkanmakta ve koninin üzerinde numune depozitlenmesi oluşmaktadır. Bu nedenle Aksiyal sistemler ile kirli numunelerin çalışılmaması halinde 2-3 günde bir koninin temizlenmesi gerekmektedir.

Bu tekniğin interferansları ortamdan kaldırılıp, lineeriteyi arttırdığı iddia edilmesine rağmen, ETE' lerin (kolay iyonlaşabilen elementler) interferaslarını önlemek için metotlarında internal standardizasyon avantajları ve dezavantajlarını özetleyelim.

3.3.4.a. Radyal sistemler

Avantajları :

- Yüksek konsantrasyonlarda çalışır,
- Kolay iyonlaşabilen elementlerden fazla etkilenmez,
- Daha az miktarda spektral interferans,
- İnternal standardizasyon gerektirmeyebilir,
- İyonizasyon engelleyiciler önemli değildir.

Dezavantajları :

- İz elementler için uygun değildir,
- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti azalır,
- İlgilenilen konsantrasyonlarda pek çok dalga boyu duyarlı olabilir.

3.3.4.b. Aksiyal sistemler

Avantajları :

- Dedeksiyon limitleri çok iyidir,

- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyeti Radyal sistemlere göre çok iyidir,
- Çok iyi sinyal/background oranlarına sahiptir,
- Matris etkisini veya toplam çözünmüş katı miktarını azaltmak için numunenin seyreltilmesi daha uygundur.

Dezavantajları :

- Sisleşme etkileri çok belirginleşir,
- Kolay iyonlaşabilen element etkileri artar, tampon kullanılması gerekir,
- Internal standardizasyon gerektirir.

Sonuç olarak, Plazma teknikleri açısından bakıldığında, ne yazık ki Aksiyal ve Radyal teknikler geniş kapsamlı uygulamalarda tek başlarına yeterli olmamaktadır. Radyal teknikler kullanım kolaylığı sağlarken yeterli düzeyde düşük dedeksiyon limitlerine inememekte, buna karşılık, Aksiyal sistemlerin dedeksiyon limitleri düşük olmakla birlikte kullanım bakımından bazı kısıtlamalar getirmektedir (Skoog *et al.* 2002).

3.4. Analitik Hatalar

Hata; ölçülen değer ile gerçek değer arasındaki fark olarak adlandırılır. İyi bir kantitatif analiz yapmak için, sırasıyla metot seçimi, temsili numune almak, laboratuar numunesinin hazırlanması, tekrar numunelerinin alınması, numunelerin çözülmesi, bozucu etkilerin giderilmesi, analitin özelliğinin ölçülmesi, sonuçların hesaplanması ve güvenilirliğinin belirlenmesi gerekir (Day *et al.* 1991; Skoog *et al.* 1996).

Güvenilirliği bilinmeyen veriler değersiz olduğundan, sonuçların olası doğruluğunun değerlendirilmesi her analizin en önemli kısmıdır. Verilerin güvenilirliğinin karşılaştırılmasında iki terim çok önemlidir. Bunlar kesinlik ve doğruluktur.

Kesinlik; sonuçların tekrarlanabilirliği olarak tanımlanır ve iki veya daha fazla tekrarla elde edilen sonuçların veya tamamen aynı yolla elde edilen ölçüm sonuçlarının sayısal değerleri aralarındaki uyumdur.

Genel olarak bir analitik yöntemin kesinliği, ölçümlerin tekrarlanması suretiyle kolaylıkla buluna bilir. Doğruluk ise, deneysel bir sonucun gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır. Bağıl bir terim olup, mutlak hata veya bağıl hata terimleriyle açıklanır.

Az sayıda tekrar analiziyle elde edilen bir veri takımının, ortalamanın mutlak hatası,

$$\text{Ea;} \quad Ea = X' - X_1 \tag{5.1}$$

bağıntısıyla verilir (Christial 1944; Skoog *et al.* 1996).

Burada X' ölçüm sonucu bulunan değer ve X_1 ölçüm sonucu elde edilen büyüklüğün kabul edilen değeridir. Doğruluk genellikle bağıl hata ile açıklanır.

$$Bağıl\ hata = \frac{Ea}{\sqrt{N}} X\%100 \tag{5.2}$$

şeklindedir. Genellikle yüzde olarak gösterilir.

Mutlak veya bağıl hataların önüne bir işaretin yazıldığına dikkat etmek gerekir. Pozitif işaret, bulunan değerin gerçek değerden büyük olduğunu, negatif işaret ise bunun tersini gösterir.

İki tür hata vardır. Bunlar rastgele veya belirsiz hatalar (Er) ve sistematik veya belirli hatalar (Es)’ dır (Skoog *et al.* 1996).

Aynı numune üzerinde ne zaman analitik ölçme yapılırsa yapılsın, veriler üzerinde rastgele dağılım şeklinde yansıyan belirsiz hatalar meydana gelir. Şekil 5.1'de sapma, rastgele hataları birbirine eşit olan iki yöntemle numunelerin analizinden elde edilen sonuçların dağılımının frekansını veren iki eğri ile gösterilmiştir. Gerçek ortalama, gerçek değer, (X_1)' e eşit olduğundan, Yöntem A'nın sapması yoktur. Yöntem B'nin sapması vardır ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$Sapma = \mu_B - X_1 = \mu_B - \mu_A \tag{5.3}$$

Sapmanın bir takımdaki bütün verileri etkilediğine ve bir işaretinin olduğuna dikkat etmek gerekir (Skoog *et al.* 1996).

3.4.1.Cihaz hataları

Cihaz hatalarının tipik kaynakları, elektronik devredeki kaymalar, vakum sistemlerindeki sızma, dedektörlerdeki sıcaklık etkileri, 110V'luk güç hatlarındaki devrelerde indüklenmiş akım ve kullanıma bağlı olarak kalibrasyon hatalarıdır.

Sistematik cihaz hataları genellikle uygun standartlarda kalibrasyon yapılarak tespit edilir ve düzeltilir. Aşınıma, korozyon ve kötü kullanım neticesi cihazların periyodik olarak kalibrasyonunun yapılması gerekir (Skoog *et al*. 1996).

3.4.2.Kişisel hatalar

Kişisel hatalarla, analizcinin yargıya varmak durumunda kaldığı ölçümlerde karşılaşılır. İki skala bölmesi arasından bir göstergenin yerini, bir titrasyonda çözeltinin dönüm noktasındaki rengini, taksimatlı bir pipetle taksimatlara göre sıvı seviyesini veya iki ışın kaynağının bağıl şiddetlerini belirlemek, bu hata kaynaklarına örnek gösterilebilir. Kişisel hataların bir çoğu, dikkatle ve kendimizi eğiterek en aza indirilebilir (Skoog *et al.* 1996).

3.4.3. Yöntem hataları

Herhangi bir kantitatif analizde önemli basamak, metot seçimidir. Bir analizin dayandığı reaksiyonların ve analizde kullanılan reaktifin ideal olmayan fiziksel ve kimyasal davranışları genellikle sistematik yöntem hatalarına yol açar. Muhtemel kaynakları kimyasal reaksiyonların yavaşlığı veya tamamlanamaması, buharlaşmayla olan kayıplar, katılar tarafından analitin absorpsiyonu, reaktiflerin kararsızlığı, kirlenme ve kimyasal bozucu etkilerdir. Yöntem hataları, diğer sistematik hatalara oranla daha zor tespit edilebilir ve düzeltilebilir. Bir yöntemin geçerliliğinin tespitinin en iyi ve emin yolu, fiziksel ve kimyasal özellikleri analiz edilecek numuneye benzer standart malzemelerin o yöntemle analizidir (Üstündağ 2003).

Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) tarafından analitik yöntemlerin kontrolü için özel olarak çeşitli standart maddeler (SRM) hazırlanmakta ve satılmaktadır. Ayrıca saf kimyasalların karışımıyla da standartlar elde edilebilir (Üstündağ 2003).

3.4.4. Hatanın sonuca yansıtılması

Bir nesnenin uzunluğu veya bir çözeltinin sıcaklığı gibi bir özel ölçümle ilgili rastgele hatanın tahmini veya ölçümü mümkündür. Hata, bir cihazın ne kadar iyi okunabildiğine veya özel metotla ilgili tecrübelere bağlı olarak değişir (Haris 1994).

Verileri kullananlar için sosyal bir sonuç, onun doğruluğu hakkında bazı şeyler bilinmedikçe değersizdir. Bu nedenle, daima verilerin güvenilirliğini en iyi şekilde göstermek gerekir. Güvenilirliği göstermenin en iyi yollarından biri, %90 veya %95' lik bir güven sınırı vermektedir. Diğer bir metot ise, mutlak standart sapmasını veya varyasyon katkısını vermektedir.

Çok sayıdaki veri için ortalamanın tam değeri (μ) de içinde kaldığı sınırları bulmamıza yardım eder. Bu sınırlar güven sınırları, bu sınırların belirlediği aralık da

güven aralığı olarak bilinir. μ için güven sınırı

$$(GS) = X + Z\sigma \tag{5.4}$$

olarak ifade edilir. N adet ölçümün ortalaması için, σ yerine ortalamanın standart hatası olan $\sigma/\sqrt{N}$ kullanılır, yani ; μ için güven sınırı

$$(GS) = X_{ort} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}} \tag{5.5}$$

şeklindedir. Burada, Z çeşitli güven seviyeleri için değişen bir sabit sayıdır.

3.5. Deneysel Çalışmalar

3.5.1. Numunelerin hazırlanması

Bu bölümde önce numune temini, numune hazırlanmasıyla birlikte, kullanılan cihazlar ve teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Bu bilgilerin ardından elde edilen sonuçlar sunulmaktadır.

3.5.2. Numunelerin öğütülmesi

Kütle şeklinde alınan diş numunelerini toz haline getirebilmek için numuneler değirmende öğütüldü.

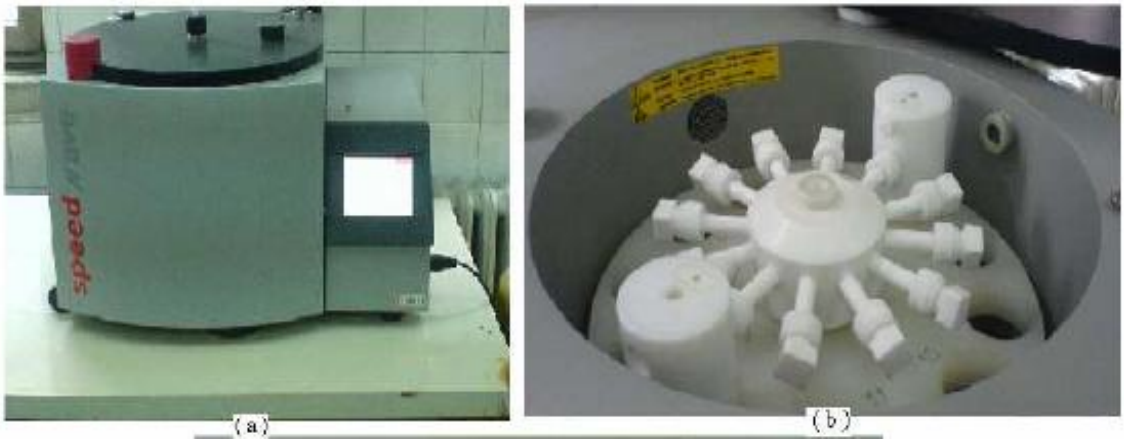
3.5.3. Numunelerin eleklerden elenmesi

Analiz edilecek numunelerde parçacık homojenitesini sağlamak için numuneler 100 μm ölçekli elekte elendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. ICP-OES Sisteminde Ölçülen Numunelerin Ölçüm Sonuçları ve Spektrumları

Diş numuneleri 100 µm ölçekli elekten geçirildikten sonra elde edilen bu numuneler ICP-OES analizi için 100 mg tartılıp 5 ml nitrik asit (HNO_3), 5 ml hidroklorik asit (HCI) karışımı eklenerek mikrodalga kaplarına alındı.



Şekil 4.1. a) ‘‘Speed Wave ’’ model microdalga fırın, b) Microdalga fırının haznesi (Yiğenoğlu 2006).

Mikrodalga cihazında 3 farklı adımda;

1. Adım : 145ºC’ de %75 mikrodalga gücünde 10 dakika,
2. Adım : 180ºC’ de %90 mikrodalga gücünde 20 dakika,
3. Adım : 100ºC’ de %40 mikrodalga gücünde 10 dakika,

40 bar basınca dayanıklı mikrowave yaş yakma ünitesinde (speedwave MWS-2 Berghof produkctts + Instrument Harrestr. 1. 72800 Enien Gernmany) tutuldu (Mertens 2005a) ve numuneler çözündüğünde deiyonize su ile 10 ml’ ye tamamlandı.

(a) (b)

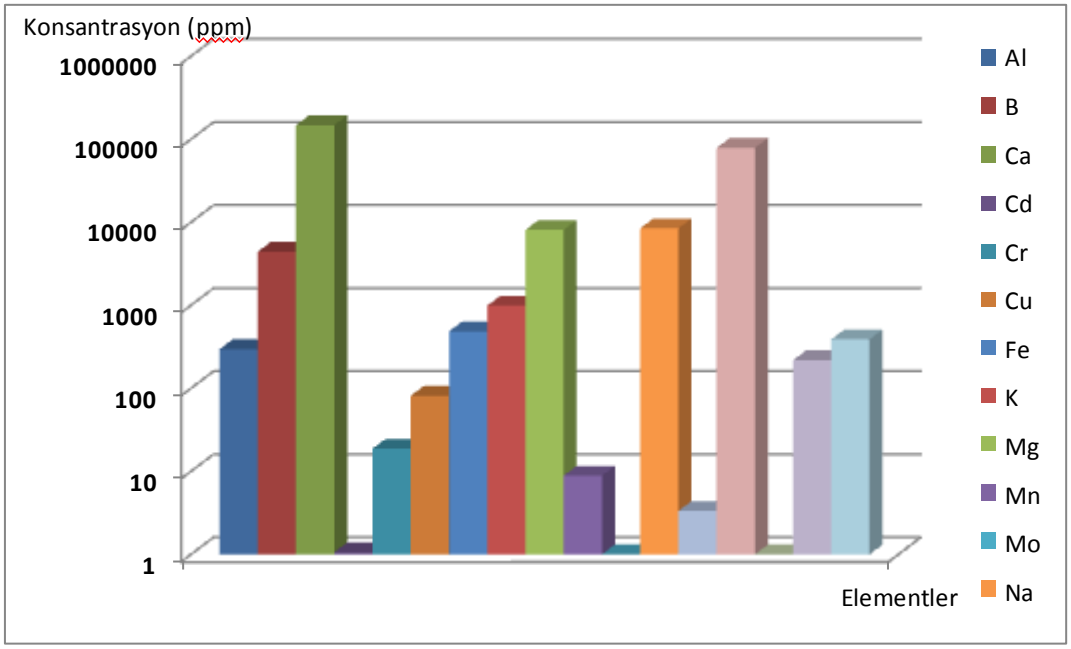
Şekil 4.2. (a) ve (b) ‘‘ Speed Wave’’ model cihazından çıkan çözünmüş diş numunelerinin dizilimi (Yiğenoğlu 2006).

Çözünmüş numuneler istenen elementlerin, konsantrasyonlarını belirlemek için ICP-OES sistemine verilmiştir.

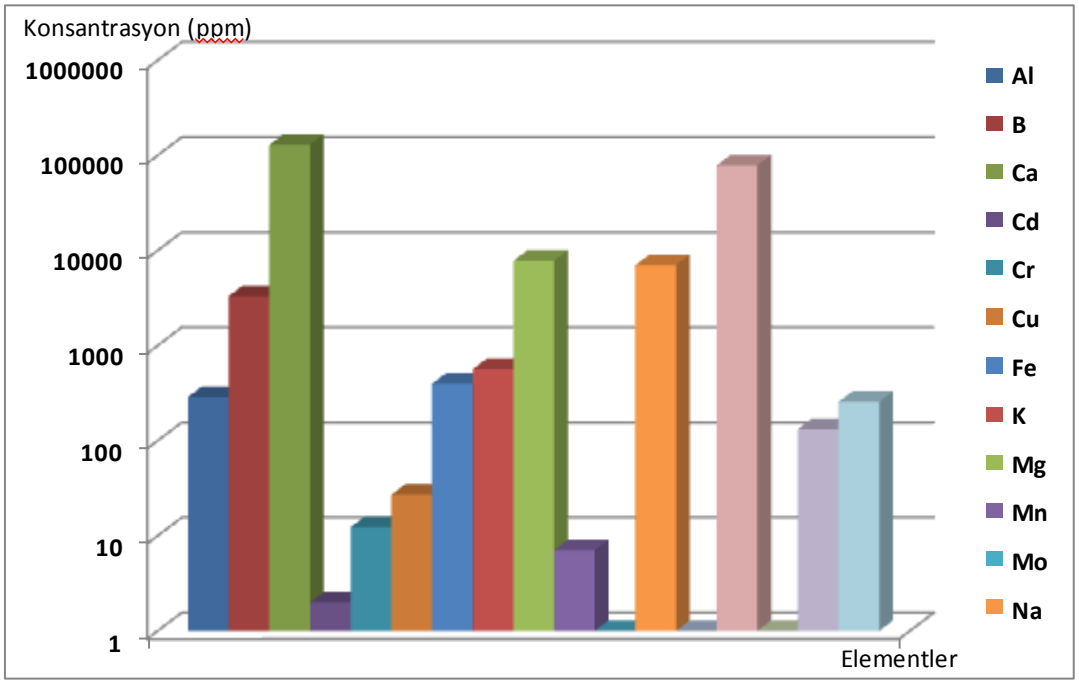
ICP- OES sisteminden çıkan rat diş numuneleri sonuçları çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı gruplardaki diş örneklerinin mineral konsantrasyonları

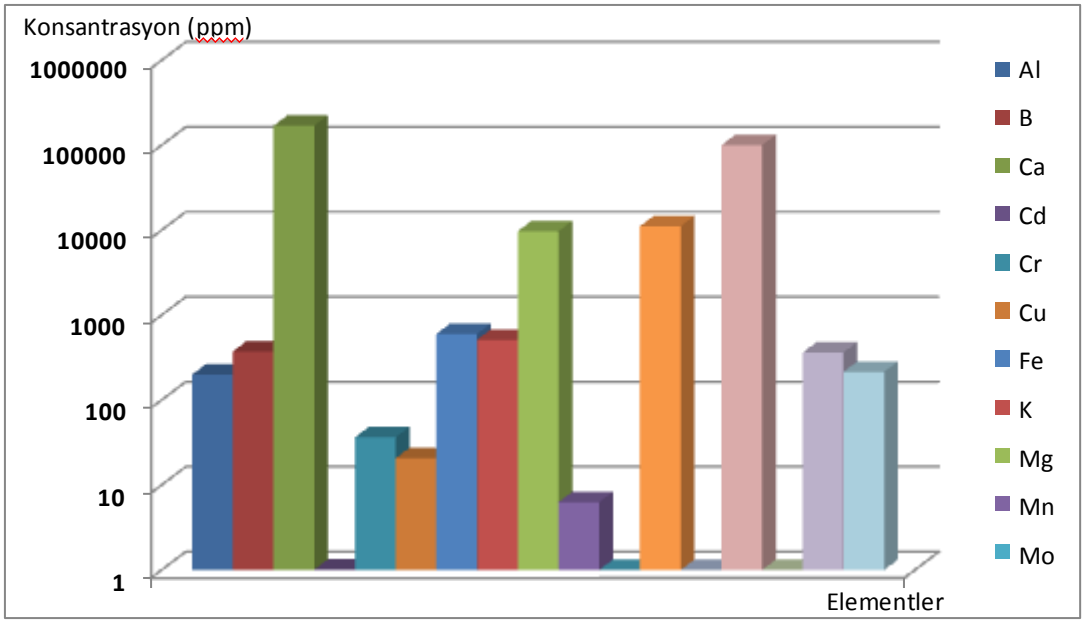
Mineral Gruplar	**Normal sağlıklı rat dişler (ppm)**	**Normal 20 gün Nd: YAG lazer ile Biositümilasyon uygulanan rat dişler (ppm)**	**Diyabetli rat dişleri (ppm)**	**Diyabetli 20 gün Nd: YAG lazer ile Biositümilasyon uygulanan rat dişler (ppm)**
Al	**296,4**	**316,1**	**288,9**	**198,6**
B	**4413**	**162,2**	**3313**	**373,3**
Ca	**147600**	**154800**	**129600**	**169700**
Cd	**1,065**	**3,623**	**1,99**	**1,011**
Cr	**18,75**	**63,36**	**12,34**	**36,45**
Cu	**81,58**	**51,05**	**27,08**	**20,65**
Fe	**485,7**	**913,3**	**398**	**600,5**
K	**989,6**	**436,8**	**565,5**	**512,9**
Mg	**8100**	**8018**	**7792**	**9734**
Mn	**8,842**	**8,54**	**7,055**	**6,297**
Na	**8443**	**9330**	**7038**	**11140**
P	**90510**	**93460**	**78660**	**100200**
S	**217,9**	**131,7**	**132,5**	**363,1**
Zn	**256,7**	**215**	**389,4**	**247,1**



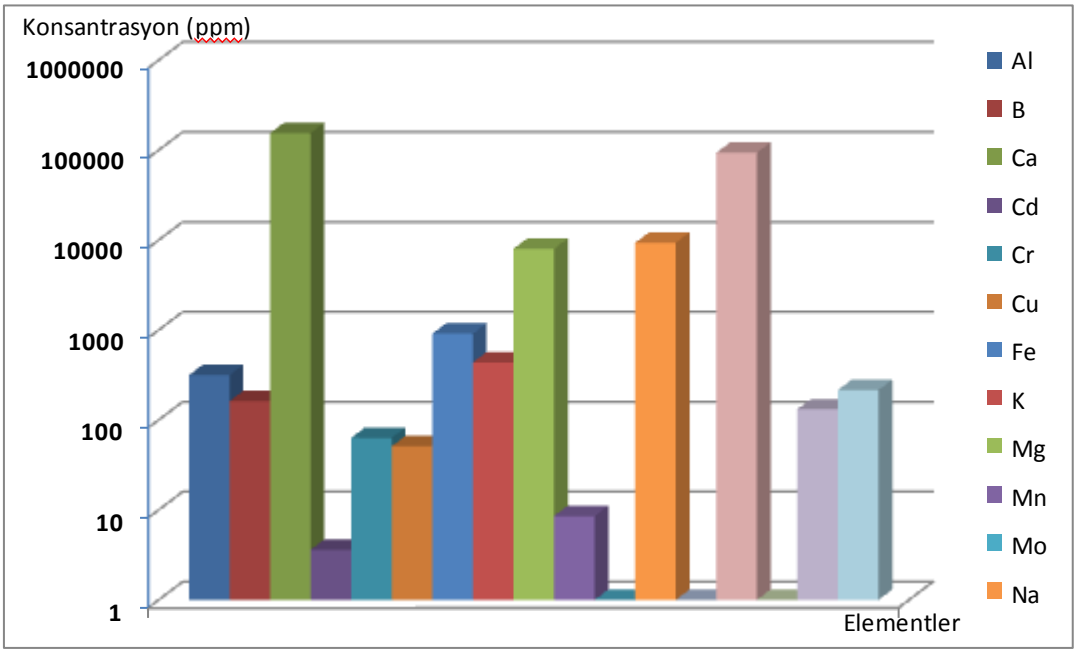
Şekil 4.3. Normal sağlıklı rat dişlerin element konsantrasyon grafiği



Şekil 4.4. Diyabetli rat dişlerin element konsantrasyon grafiği



Şekil 4.5. Normal 20 gün Nd: YAG lazer ile Biositümilasyon uygulanan rat dişlerin element konsantrasyon grafiği



Şekil 4.6. Diyabetli 20 gün Nd: YAG lazer ile Biositümilasyon uygulanan rat dişlerin element konsantrasyon grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Çalışmamızda, diyabetin diş sert dokusu mineral içeriği üzerine etkisi ve lazerin diyabetli ve sağlıklı ratlardaki mineral içeriği üzerine etkisine bakılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen element konsantrasyonlarında normal (sağlıklı) ratlar, normal 20 gün lazere maruz kalmış ratlar, diyabetli ratlar ve diyabetli 20 gün lazere maruz kalmış ratlardan farklı gruplar elde edilmiştir. Elde edilen bu numune gruplarında kontrol grubuna göre element konsantrasyonu değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, lazere maruz kalmış numunelerde Ca element konsantrasyonu, sağlıklı numuneden %5 fazla, diyabetli numunede %12 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede ise kontrol grubuna göre bağıl farkı en yüksek olup %15 dir. Lazere maruz kalmış numunelerde P element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %3 fazla, diyabetli numunede ise %13 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede %11 dir. Lazere maruz kalmış numunelerde Mg element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %1 az, diyabetli numunede ise %4 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede kontrol grubuna göre bağıl fark en yüksek olup %20 dir. Lazere maruz kalmış numunelerde Na element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %11 fazladır, diyabetli numunede %17 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede kontrol grubuna göre bağıl fark en yüksek olup %32 olduğu görülmüştür.

Ayrıca eser element Cu, Cr, K, Mn, S' nun kontrol grubuna göre element konsantrasyonu değişimi incelenmiş ve sağlıklı lazere maruz kalmış numunelerde Cu element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %37 az, diyabetli numunede %67 az,diyabetli lazere maruz kalmış numune %77 azalma görülür. Lazere maruz kalmış numunelerde Cr element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %238 fazla, diyabetli numunede %34 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede %94 arttığı görülmüştür. Lazere maruz kalmış numunelerde K element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %56 az, diyabetli numunede %43 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede %48 azalma vardır.Lazere maruz kalmış numunelerde Mn element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %3 az, diyabetli numunede %20 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede %28 azalma görülmektedir.Lazere maruz kalmış numunelerde S

element konsantrasyonu sağlıklı numuneden %39 az, diyabetli numunede %39 az, diyabetli lazere maruz kalmış numunede kontrol grubuna göre bağıl fark en yüksek olup %67 artma görülür.

Diyabetik ratlarda literatürdeki çalışmalarda kemik yapısının ve diş yapısında bozulmalar görülmüştür. Bizim çalışmamızda, sağlıklı ratlara göre diyabetli rat dişlerinin mineral içerikte azalma görülmüştür. Daha sonra ise sağlıklı ve diyabetli rat dişleri Nd: YAG lazer ile Biositümilasyon uygulanmıştır. Nd: YAG (1,064 nm) dalga boyuna sahip olduğu için diş sert dokuları tarafından absorbsiyonu daha azdır. Bunun sonucunda ısısal yan etkilerinin de daha az olacağı ileri sürülmektedir. Ayrıca dentinin derin bölgelerine daha fazla ulaşabileceği, etkinlik gösterebileceği de iddia edilmektedir(Millard *et al*. 1993).

Nd: YAG lazer sayesinde temizleme etkinliği tavsiye edilebilir ve kök, dentin mineral kaybı eğilimi düşüktür.Yani görülüyorki sağlıklı ve diyabetli rat dişleri lazere mazur kaldıktan sonra mineral içerinde moleküler bağlanmadan dolayı bir artış olduğu görülmüştür. Sonuçlar kesin olmamakla birlikte küçük hata paylarıyla kabul edilebilir niteliktedirler.

KAYNAKLAR

Adrian, J.C., 1977. Pulp effects of neodymim laser, Apreliminary report. Oral Sung., 44, 301-305.

Adrian, J.C., bernier, j.L., Sprague, W.G., !971. Laser and the dental pulp. J. Am. Dent. Assoc., 83, 113-117.

Altuntaş Y., 2001. Diabetes mellitusun Tanımı, Tanısı ve Sınıflaması, Her Yönüyle Diabetes Mellitus. İstanbul, Nobel,51-63.

American Diabetes Association, 2004. Diagnosis and Classification of Diabetes Mellitus. Diabetes Care, 27, 5-10.

American Diabetes Association, 2004. Screening for Type 2 Diabetes. Diabetes Care, 27 (1), 5-10.

Arcoria, C. J., Steele, R. E., Wagner, M. J., M. J., Judy, M. M., Matthews, J. L., Hults, D. F., 1991. Enamel surface, roughness and dental pulp response to coaxial carbon dioxide neodymium, YAG laser irradiation. J. Dent., 19, 85, 91.

Aughsteen A. A., 2000. An. Ultrastructural study on the effect of streptozotocin on the islets of Langerhans in mice, J. Elect Miros, 49, 681-90.

Baffi C., Bettinelli M., Beone G. M., Speiza S., 2002. Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens, Chemosphere, 48, 299-306.

Bahar, A., Tagomori, S., 1994. The effect of normal pulsed Nd:YAG laser irradiation on pist and fissures in human teeth. Caries Res., 28, 460-467.

Bahcall, J., Howard, P., Miserendion, L., Walia, H., 1992. Preliminary investigation of the histological effects of laser endodontic treatment on the periradicular tissues in dogs. Endodon., 18, 47-51.

Bassi, G., chawla, S., Patel, M., 1994. The Nd:YAG laser in caries removal. Br. Dent. J., 177, 248-250.

Bayırlı, G., 1992. Dişhekimliğinde laser uygulamaları. Türk Dişhek. Birl. Derg., 20, 24-29.

Chirstian, G. D., 1994. Analytical Chemistry, John Willey and Sons Inc. Canada,14p.

Cox, C.J.M., Pearson, G.J., Palmer, G., 1994. Preliminary in vitro investigation of the effectsof pulsed Nd:YAG laser radiation on enamel and dentine. Biomaterials,15, 1145-1151.

Day, Jr. PA and Underwood, A. 1., 1991. Quantative Analysis, Prentice-Hall Inc. A. Simon and Schuter Company, New Jersey. 14p.

Dederich, D. N ., Zakariasen, K. L., Tulip, J., 1984. Scanning electron microscopic analysis of canal wall dentin following Neodymium-Yttrium-Aluminum Garnet laser irradiation.Endodon., 10, 428-431.

Dederich,D.N.,1993. Laser/tissue interaction, What happens to laser light when it Strikes tissue? J. Am. Dent.Assoc.,124, 5861.

Effects of continuous- wave CO_2 laser on the ultrastructure of human dentalenamel.

Eugene P. Bertin, Principles ve Practice of X-Ray Spectrometric Analysis 1970 1975 NewYork-London.

Ferreira, J.M., Palamara, J., Phakey, P.P., Rachinger, W.A., Orams, H.J., 1989.

Foster DW, 1998. Diabetes Mellitus, in Harrison's Principles of Internal Medicine 14th Ed, Fauci AS, Braunwald E. Editör, McGraw-Hill, 20, 60-87.

Frenzen, M., Koort, H. J., 1991. Lasertechnik in der zahnheilkunde. Dtsch. Zahnà rztl. Z., 46, 443-454.

Fretzen, M., 1994. Laseranwendungen in der zahnerhaltung und parodontologie-eine übersicht. Dtsch. Zahnà rztl. Z., 49, 113-118.

Gençay, K., 1994. Pedodonti'de Nd:YAG lazer kullanımının incelenmesi (Olgu bildirimi). İ. Ü. Dişhek. Fak. Derg., 28, 91-96.

Gençoğlu, N., Türkmen, C., 1994. Nd:YAG laserin dentin duvarı ve apikal sızıntıya etkisinin incelenmesi. TDB Dişhek. Klin. Derg., 3, 97-100.

Gilde, H., 1992. Physik und strahlenschutz der laser technik. Vahl, J., van Benthem, H., (Hrsg.) Laser in der Zahnmedizin. Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin, s.13-38.

Goldman, L., Gray, J.A., Goldman , J., Goldman, B., Meyer, R., 1965. Effect of laser Beam impacts on teeth. J.Am. Dent. Assoc.,70, 601-606.

Goldman, L.,Goldman, B., Lieu, N.V.,1987. Current laser dentistry. Lasers Surg. Med.,6, 559-562.

Goldstein, A., White, J. M., Pick, R. M., 1995. Clinical applications of the Nd: YAG laser.

Gutknecht, N., Behrens, V. G., 1991. Die bearbeitung der wurzelkanal- wà nde mit dem Nd:YAG laser. Zahnà rztl. Welt (ZWR), 100, 748-755.

Gutknecht, N., Ermert, M., Lampert, F., 1994. Farbpenetrationsversuche am dentin nach behandlung mit einem Nd:YAG- laser. Dtsch. Zahnà rztl. Z., 49,157, 159.

Gündüz, T., 2003. Enstrümental Analiz, Ankara Ü. Yayınları, Ankara.

Hardee, M.W.,Miserendino, L.J.,Kos,W.,Walia,H., 1994.Evalution of the antibacterial effects of intracanal Nd:YAG laser radiation. J.Endodon.,20, 377-380.

Haris. C., 1994, Analitik Kimya, Çev. G. Sümer, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 33s.

Hatemi H. , 1996. Diabetes Mellitus Tarihçesi. Aktüel Tıp Dergisi, 1 (7), 497-99.

Herzog, M., Horch, H. H., 1994. Laser in der mund-kiefer-gesichtschirurgie. Dtsch. Zahnà rztl. Z., 49, 106-112.

Hoening M., 2001. Preparation steps in environmental trace element analysis- facts and traps, Talanta, 54, 1021-1038.

İller, E. N., 2006. Kalitatif Verilerin Kantitatif Analizleri Üzerine Bir İnceleme. Yük. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Jennett, E., Motamedi, M., Rastegar, J., Frederickson, C., Arcoria, C., Powers, J. M., 1994. Dye-enhanced ablation of enamel by pulsed lasers. J. Dent. Res., 73, 1841-1847.

Kabaca, G., 2007. Diabetik Sıçanlarda Selenyumun Kemik İyileşmesi Üzerine Etkileri. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Keleş, M., 2006. Düşük Enerji Seviyeli Lazerin Ratlarda Yara İyileşmesi Üzerine Etkisinin Histolojik ve Deneysel İncelenmesi. Doktora Tezi, Genelkurmay Başkanlığı Gülhane Askeri Tıp Akademisi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Ankara.

Klein, R., 1991. The dentistry, The dentist who bought the first dental Laser

describes how it has changed his practice. Dent. Manage., 31, 31-34.
Kulli-Zade, C. M., and Tektunalı, G., 1995, Atom spektroskopisinin temelleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları., 3855, 237.
Kutsch, V.K., 1993. Laser in dentistry, Comparing wavelengths. J.Am.Dent.Assoc.,124, 49-54.
Levy, G. 1992. Cleaning and shaping the root canal with a Nd:YAG laser beam, A comparative study. J. Endodon., 18, 123-127.
MacFarlene IA, 1998. The History of Diabetes Mellitus, in Textbook of Diabetes2nd ed, Pickup IC, Williams G. (ed). Blackwell Science, 7-13.
Meurman, J.H., Voegel, j.C., Rauhamaa- Mekinen, R., Gasser, P., Thomann, j.M., Hemmerle, J., Luomanen, M., Paunio, I., Frank, R.M.,1992. Effects of carbon dioxide,Nd:YAG and carbon dioxide-Nd:YAG combination lasers at high enegy densities Onsynthetic hydroxyapatite. Caries Res., 26, 77-83.
Midda, M., 1991. Lasers in periodontics.IAP Newsletter, 1, 2-3.
Midda, M., Reston-Harper, P., 1991.Lasers in dentistry. Br. Dent. J., 170, 343-346.
Miller, M.,Truhe,T.,1993.Lasers in dentistry, An overview. J.Am. Dent. Assoc., 124, 32-35.
Millard, M.J.,Matthews L., Aronoff B.L., Hults D., 1993. Soft tissue studies with805 nm Diode laser radiation, Thermal effects with contact tips and comparison with effects of 1064 nm Nd: YAG laser radiation. Lasers Surg Med, 13,528-536.
Miserendino, L.J,, 1995. The history and development of laser dentistry.
Miserendino, L.J., pick, R.M.,1995. (eds.) Laser in Dentistry. Qintessence Publishing Co., Inc., Singapore, s.17-25.
Myers, H.,1991. The effect of laser irradiation on oral tissues. J, Prosthet, Dent. 66, 395-397.
Myers, T. D., Myers, W.D., 1988. In vitro caries removal. J. Calif. Dent. Assoc.,16, 9-11.
Myers, T.D., 1989. What lasers can do for dentislry and you, In just the past year, the YAG dental laser's applications have advanced into potentially revolutionary perio andendo procedures. Dent. Manage., 29,26-30.
Myers, T.D., Myers, W.D., 1985. The use of a laser for debridement of incipient caries. J. Prosthet. Dent., 53, 776-779.
Neiburger,E.J.,Miserendion, L., 1988. Laser reflectance, Hazard in the dental operatory. Oral Surg., 66, 659-661.
Olefsky JM, 1987. Diabetes Mellitus, in Cecil' s Textbook of Medicine 17th ed, Wyngaarden J, Llyod H. (ed), WB Saunders, 1324-40.
Özdemir,Y.,2002. Foton Uyarımlı L_3 – Alt tabakasından M- Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin ve Flüoresans X-Işınlarının Açısal Dağılımının Ölçülmesi ve Anizotropi Parametrelerinin Tayini. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
Pajek, M., Jaskóla, M., Czyżewski, T., Glowacka, L., Banaś, D., Braziewicz, J., Kretschmer, W., Lapicki, G., Trautmann, D., 1990. Nucl. Inst. And Meth. in Phys. Res. B 150, 33-39.
Pick, R.M., 1993. Using lasers in clinical dental practice. J.Am. Dent. Assoc., benefists laser 124, 37-47.
Pick,R.M.,Colvard,M.D.,1993.Current status of lasers in soft tissue dental surgery. J.

Periodontol.,64, 589-602.
Powell, G.L., 1992. Lasers in the limelight, What wil the future bring? J. Am, Dent. Assoc., 123, 71-74.
Sandallı,P.,1989. Dişhekimliğinde laser.Oral Derg.,6,64-66. Archs. Oral Biol., 34, 551-562.
Skoog, D. A., Holler, F. J. And Nieman, T. A., 1998. Enstrümental Analiz ilkeleri, Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, 3-20.
Skoog, D. A., Holler, F. J., West, D. M., 2000, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
Skoog, D. A., West, D. M. Ve Holler, F. J., 1996. Analitik Kimya Temelleri, Cilt I, Çev. E. Kılıç ve P. Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, 3-20.
Stern, R. H., Vahl, J., Sognnaes, R. F., 1972. Lased enamel, Ultrastructural observations of pulsed carbon dioxide laser effects. J. Dent. Res.,51, 455, 460.
Şahin,Y.,2005. X-Işını Spektroskopisi ders notları, Atatürk Üniversitesi.
Tagomori, S., Morioka, T., 1989. Combined effects of laser and fluoride on acid ressitance of human dental enamel. Caries Res., 23, 225-231.
Türkmen, C., 2007. Çeşitli Lazer Sistemlerinin Dentin Üzerine Etkilerinin ve Pulpa odasında Oluşturdukları Isı Değişikliklerinin Vitro Olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
Üstündağ, Z., 2003. Gümüş Cevherlerinde XRF Metoduyla Eser Element analizleri, Yüksek Lisans Tezi, D. Ü. Fen Bil. Ens., 43s.
Weiteska E., Zioek A., Drzewinska A., 1996. Extraction as a method for preparation of vegatable samples fort he determination of trace metals by absorption spectrometry, Anal. Chim. Acta, 330, 251-257.
Welz, B., 1985, 1987. Atomic absorption spectrometry,London, John Willey and Sons.
White, J. M., Fagan, M. C., Goodis, H.E., 1994. Intrapulpal temperatures during pulsed Nd: YAG laser treatment of dentin, in vitro. J. Periodontol., 65, 255, 259.
White, j. M., Goodis, H. E., Rose, C. L., 1991. Use of the pulsed Nd:YAG laser for intraoral soft tissue surgery. Lasers Surg. Med., 11, 455-461.
Whitters, C.J., Hall, A., Creanor, S. L., Moseley, H., Gilmour, W. H., Strang, R., Saunders, W. P., Orchardson, R. 1995. A clinical study of pulsed Nd:YAG laser-induced pulpal analgesia. J. Dent., 23, 145-150.
Wilson, M., 1994. Bactericidal effect of laser light and its potential use in the treatment ofplaque-related diseadses. Int. Dent.J.,44,181-189.
Wong, W. S., Rosenberg, P. A., Boylan, R. J., Schulman, A., 1994. Acomparison of the apicalseals achived using retrograde amalgam fillings and the Nd:YAG laser. J. Endodon.,20, 595-597.
Wyman, D., Wilson, B., Adams, K., 1994. Dependence of laser photocogulation on interstitial delivery parameters. Laser Surg. Med., 14, 59-64.
Yamagishi, T., Ho, M., Fujimura, Y., 1993. Mechanical properties of laser welds of titanium in dentistry by pulsed Nd:YAG laser apparatus. J. Prosthet. Dent., 70, 264-273.
Yamamoto, H., Kayano, T., 1980. Prevention of dental caries and treatment of early Caries using the Nd:YAG laser. J. Dent. Res., 59, 2171-2177.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum'un İspir ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İspir' de tamamladı. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2008 yıllında bu bölümden mezun olup aynı yıl Atom ve Molekül Fiziği Anabilim dalında Yüksek Lisansa başlamıştır.