

284561

T. C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ  
FAKÜLTESİ

HAVA KİRİNDE BULUNAN  
BAZİ ESER ELEMENTLERİN  
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ  
İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA (ECZ) PROGRAMI  
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ

OSMAN ÇAKIR

ANKARA - 1977

T.C.

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ FAKÜLTESİ

HAVA KİRİNDE BULUNAN  
BAZI ESER ELEMENTLERİN  
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ  
İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA(ECZ)  
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ

OSMAN ÇAKIR

Rehber Öğretim Görevlisi : Dr. Güler SOMER

ANKARA-1977

Ö Z E T

Bu çalışmada hawa kirinde bulunan ve insan sağlığı yönünden zararlı olan ağır eser elementlerin miktarlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilmesi için uygun bir yöntem geliştirilmiştir. Bu maksatla beş değişik numune hazırlama yöntemi denenerek bazı eser elementlerin tayini yapılmıştır.

Kullanılan yöntemler ve bunların verimleri incelenilerek AAS nin bu çözeltilerde duyarlılığı, girişimleri ve çalışma şekli incelenmiş olup her yöntemin sonuçları ve tekrarlanabilirliği araştırılarak en uygun yöntem ortaya çıkarılmıştır. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin yapısı ve çalışma prensipleri detaylı olarak incelenip, tayin edilen elementler için değişik parametrelerin cihazın duyarlığına olan etkileri araştırılmıştır.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
I. G İ R İ Ő	1
1. Genel Bilgiler	1
1.1. Önsöz	1
1.2. Temel Prensipler	1
1.3. Atomlaştırma	7
1.4. Termal Emisyon	9
2. Aletin İncelenmesi	10
2.1. Atomlaştırma Yöntemleri	10
2.1.1. Alevli Atomlaştırma	10
2.1.2. Alevsiz Atomlaştırma	13
2.2. Işık Kaynakları	15
2.3. Dalga Boyu Seçici	16
2.4. Elektronik Sinyalleri Alan Kısım	17
2.5. Elektronik Yükseltici ve Okuma Sistemi	19
2.6. Zemin Düzeltme Ünitesi	21
3. Girişimler	22
3.1. Spektral Girişimler	24
3.2. Kimyasal Girişimler	25
3.3. Matriks Girişimler	26
4. Karbon Elektrotlu Atomizasyon	26
4.1. Girişim Kaynakları	28
4.2. Atomizasyon İşlemi	29

5.	Analitik İnceleme	32
5.1.	Numune Hazırlanması	32
5.1.1.	Doğrudan Emilme	32
5.1.2.	Seyreltme	33
5.1.3.	Organik Maddeler	33
5.1.4.	Ayırma ve Önderiştirme	35
5.2.	Standart Çözelti Hazırlanması	36
5.2.1.	Kalibrasyon Eğrisi Yöntemi	36
5.2.2.	Faktör yöntemi	37
5.2.3.	İki Standart veya Parantez Yöntemi	37
5.2.4.	Standart Ekleme Yöntemi	38
5.3.	Bulaşmalar ve Kayıplar	40
5.3.1.	Numune Hazırlanmasındaki Kayıplar	40
5.3.2.	Seyreltik Çözeltilerin Kararlılığı	40
5.3.3.	Boş Numune	40
5.3.4.	Cihaz Tesiri	41
6.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Eser Element Tayinleri	42
7.	Bu Çalışmanın Amacı	49
II.	DENEYSEL ÇALIŞMA	50
1.	Ön Hazırlıklar	50
1.1.	Kullanılan Suların Saflığı	50
1.2.	Stok Çözeltilerin Kararlılığı	51
1.3.	Filtre Materyalindeki Safsızlıklar	51
1.4.	Kullanılan Reaktiflerin Saflığı	51

	<u>Sayfa</u>
1.5. Cam Kaplarda Bulaşma	53
1.6. Çalışma Şartlarının Seçilmesi	53
1.7. Filtrelerdeki Eser Element Dağılımı	54
1.8. Kullanılan Cihazlar	54
1.9. Kalibrasyon Eğrisi ve Standart Ekleme Yönteminin Karşılaştırılması	54
1.10. Numune Toplanması	55
1.11. Numune Hazırlanması	56
2. Kullanılan Yöntemler	56
2.1. Yöntem I	57
2.2. Yöntem II	58
2.3. Yöntem III	58
2.4. Yöntem IV	59
2.5. Yöntem V	59
III. SONUÇLAR	60
IV. SONUÇLARIN YORUMU	70
V. YORUMLARIN DERLENMESİ	77
EK 1. Numune Toplanması Sırasında Filtre Kağıdından Geçen Hava Miktarının Hesaplanması	79
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	80
TABLoların LİSTESİ	80
BAyDAlANILAN KAYNAKLAR	82

## I. G İ R İ Ő

### I. 1. GENEL BİLGİLER (ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ)

#### I. 1. 1. ÖNSÖZ

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) çoğunlukla metal ve metalloid'ler olmak üzere elementlerin kantitatif analizinde kullanılan bir tekniktir. Elementin atomik buharlarının görünür (VIS) veya UV ışınmasını absorbe etmesi temelinde dayanır. İlk defa 1955 de Avustralyalı bilim adamı Alan Walsh tarafından tanıtılmıştır. Bu tarihten sonra AAS çok gelişmiş, birçok klinik ve endüstri laboratuvarlarında çözeltilerdeki metallerin yüksek duyarlıkta hızlı bir şekilde tayin edilmelerinde kullanılmıştır. AAS nin temel prensipleri ve aletin yapısı normal spektrofotometrelere çok benzemektedir. AAS ile 60-70 civarında metalik elementin eser miktardan makro miktarlara kadar tayinleri mümkündür. Bu teknik sulu çözeltilerde kullanıldığı gibi organik ve organik-sulu karışımı çözeltilerde de uygulanabilir.

#### I. 1. 2. TEMEL PRENSİPLER

Şekil 1 de Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin basit blok diyagramı görülmektedir. Alet bildiğimiz absorpsiyon spektrofotometresine benzemektedir. Bir ışık kaynağı, monokromatör, fotodetektör, elektronik yükseltici (amplifier) ve oku-

ma sisteminden teşekkül etmektedir (1). Ancak, numune çözeltilisi geçirgen veya kuartz bir hücrede değil de, elementin serbest nötral atomlarını verecek şekilde bir alevde buharlaştırılır. Çözeltinin bileşiklerini ayrıştıracak sıcaklıktaki bir aleve ince toz damlalar halinde püskürtülmesiyle bu sağlanır (2). Böylece alev, bir absorpsiyon hücresi yerine geçerek serbest atomların atomik absorpsiyonu ölçülür.(3)

Atomik absorpsiyon ile moleküler absorpsiyon arasındaki fark bir örnekle açıklanabilir. Potasyum permanganat halindeki manganın sulu bir çözeltisini ele alalım. Permanganat anyonu koyu pembe renktedir , bu çözeltinin absorptivitesi oldukça yüksek olup manganın permanganat şeklinde doğrudan fotometrik tayini çok kullanılan bir tekniktir. Çözelti bir spektrofotometre hücresine yerleştirilir ve absorbans ölçülür. Bu numunenin atomik absorpsiyon ile ölçümünde ise çözelti aleve püskürtülür ve permanganat anyonu ayrışır. Meydana gelen atomik buhardaki serbest mangan atomları dış yörüngedeki elektronlarının temel seviyeden değişik uyarılmış seviyelere geçişini sağlayabilecek belli karakteristik dalga boyundaki ışığı absorplayabilir(4). Bir elementin moleküler absorpsiyon ve atomik absorpsiyon ile tayini arasındaki temel fark şudur: Moleküler absorpsiyonda elementin bileşik şeklinin, atomik absorpsiyonda ise serbest atomların absorpsiyonu ölçülür (Şekil 2)(5).



$\text{Cu}^{+2}$  (sulu) ve  $\text{Mn}^{+2}$  (sulu) gibi bileşikler ise çok zayıf renge sahip olduklarından, ancak kuvvetli renkli bileşik haline çevrilip fotometrik metodla tayin edilebilirler. Örneğin,  $\text{Cu}^{+2}$  uygun bir çözücü yapıcı ile reaksiyona girerek renkli bir bileşik haline getirilir. Manganez  $\text{IO}_3^-$  de kuvvetli bir yükseltgeyici tarafından  $\text{MnO}_4^-$  a yükseltgenebilir. Bu basamaklara atomik absorpsiyon analizinde ihtiyaç yoktur. Çünkü renksiz çözelti doğrudan analiz edilebilir. Elementlerin bileşik ve serbest haldeki absorpsiyon spektrumları çok farklıdır. Atomlar "çizgi" spektrumu, moleküller ise "band" spektrum verirler. (Şekil 3) Moleküler bandlar şüphesiz atomik çizgilerden daha geniştir. (6).

Pratik olarak bu, atomik absorpsiyonun moleküler absorpsiyondan daha seçici olduğunu gösterir. Çünkü atomik absorpsiyonda iki değişik elementin çok dar olan atomik absorpsiyon çizgilerinin bir dalga boyunda çakışma ihtimali çok azdır (7). Daha geniş olan moleküler bandların çakışması ihtimali ise çok daha fazladır. Sonuç olarak bir elementin tayini, diğerlerinin de varlığı halinde çok güç olmaktadır. Bu, moleküler absorpsiyon yönteminin en önemli dezavantajıdır.

Atomik ve moleküler absorpsiyon çalışmalarındaki temel kanun Beer kanunudur (8).

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

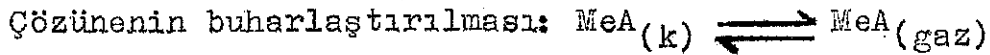
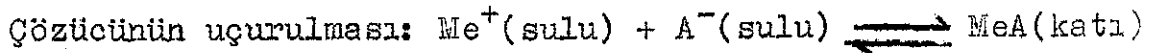
Absorbans, absorpsiyonu iyi bir ölçme şeklidir ve konsantrasyonla doğru orantılıdır, böylece Beer kanunu

$$A = \epsilon bc \text{ olur.}$$

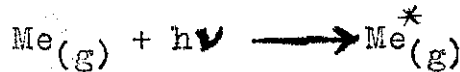
### I. 1. 3. ATOMLAŞTIRMA

Beer kanunu atomik absorpsiyona uyguladığı zaman C konsantrasyon terimi, atomik buhardaki atom konsantrasyonu olacaktır. Çözeltinin atomik buhar haline getirilmesinin çok önemli bir basamak olduğu açıktır. Bu işleme atomizasyon adı verilir ve genellikle numune çözeltisini çok ince tanecikler halinde sıcak ( $1700-2700^{\circ}\text{C}$ ) kimyasal aleve (asetilenin havada yanması gibi) püskürtmekle yapılır. Alevin ısısı çözücüyu uçurarak, çözünen maddeyi buharlaştırır ve bileşik halden atomik hale ayrıştırır.

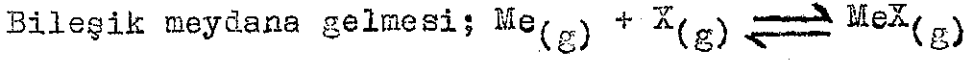
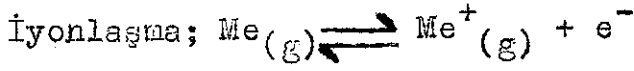
Çözeltide MeA tuzu halinde bulunan herhangi bir metal Me, için bu basamaklar şu şekilde gösterilebilir(1;5)



Serbest atomik halde bulunan metal, o elemente ait karakteristik dalga boyundaki ışığı absorplar.



Ancak atomik buhardaki Me konsantrasyonunu azaltıcı bazı olaylar da olabilir. Aşağıda gösterilenler bunlardan en önemlileridir.



Bütün bunlar elementin tabiatına, kimyasına ve alev parametrelerine bağlıdır. Örneğin NaCl halinde bulunan  $\text{Na}^+$  ele alalım. Normal alev sıcaklığında NaCl ün ayrışması gözlenir, ancak  $\text{Na}^+$  iyonuna iyonizasyon değişik olur. (Yaklaşık  $2000^\circ\text{K}$  de % 0,3 iyonlaşma ve  $3000^\circ\text{K}$  de % 30 iyonlaşma), çünkü sodyumun çok düşük iyonlaşma potansiyeli vardır(5.1 ev). İşte bu iyonlaşan atomlar analizde ölçülemezler, zira  $\text{Na}^+$  iyonlarının spektrumu nötr Na atomunununkine değil, Ne a benzer(9) Bu yüzden ayrışma ve iyonlaşmaya bağdaştıracak optimum alev sıcaklığı tesbit edilmelidir. Optimum alev sıcaklığı her element için farklıdır. Genellikle  $1700^\circ\text{C}$  civarı sodyum için optimum kabul edilir. Bu durum kalsiyum için daha karışıktır, çünkü bu elementin relatif olarak kararlı oksitler ve hidroksitler teşkil etme eğilimi vardır. Bu bileşikler kimyasal alevlerde bulunan O ve OH radikalleriyle reaksiyon sonucu oluşurlar. İşte bu bileşik şeklindeki kalsiyum atomları da analiz esnasında kaybedilirler. Kalsiyumun iyonlaşma potansiyeli yüksek olduğundan (6.1 ev) analizde iyonlaşma pek fazla değildir. Bütün toprak alkali elementler benzer şekilde davranırlar. Bir kural olarak daha sıcak alevler ( $\sim 2700^\circ\text{C}$ ) bu elementler için tercih edilir(10).

Bileşik meydana gelmesi problemi Si, Al, V, W, Zr elementleri için önemlidir, çünkü kolayca oksitler meydana getirebilirler (Ör.  $\text{SiO}_2$ ) ve bu oksitleri ayrıştırmak çok zordur. Bu elementler çok sıcak alevlerde ölçülebilir, ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  ve  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ ) ancak bu alevdeki analizin duyarlılığı azdır (5).

#### I. 1. 4. TERMAL EMİSYON

Alevin yüksek temperaturu atom ve moleküllerin elektronik uyarılmalarına da sebep olabilir. İşte termal olarak uyarılmış olan bazı atom ve moleküller kendi karakteristik dalga boylarında ışın yayarak enerjilerini kaybedebilirler. Bütün alevler devamlı bir zemin ışınmasına sahiptir, bunun sebebi alev reaksiyonunun yanma ürünü olan uyarılmış molekül veya molekül parçalarıdır. Örneğin, hidrojen alevleri UV bölgesinde kuvvetli OH radikal emisyonu (özellikle  $3000 \text{ \AA}$  civarında) ve IR civarında  $\text{H}_2\text{O}$  ışınması yaparlar. Hidrokarbon alevler ise mavi ve yeşil bölgelerde (gaz yakıtın rengine göre) kuvvetli  $\text{C}_2$  ve CH bandları verirler. Analitik alev spektroskopisinde alev zemin ışınması istenmeyen fakat önlenilemeyen ve yüksek sıcaklıklardaki alevlerde daha fazla olan bir ışınmadır.

## I. 2. ALEVIN İNCELENMESİ

### I. 2. 1. ATOMLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

#### I. 2. 1. 1. ALEVİLİ ATOMLAŞTIRMA

Atomik absorpsiyonda atomizasyon için en çok alev kullanılır. Genel olarak alevin şu şartları sağlanması istenir.

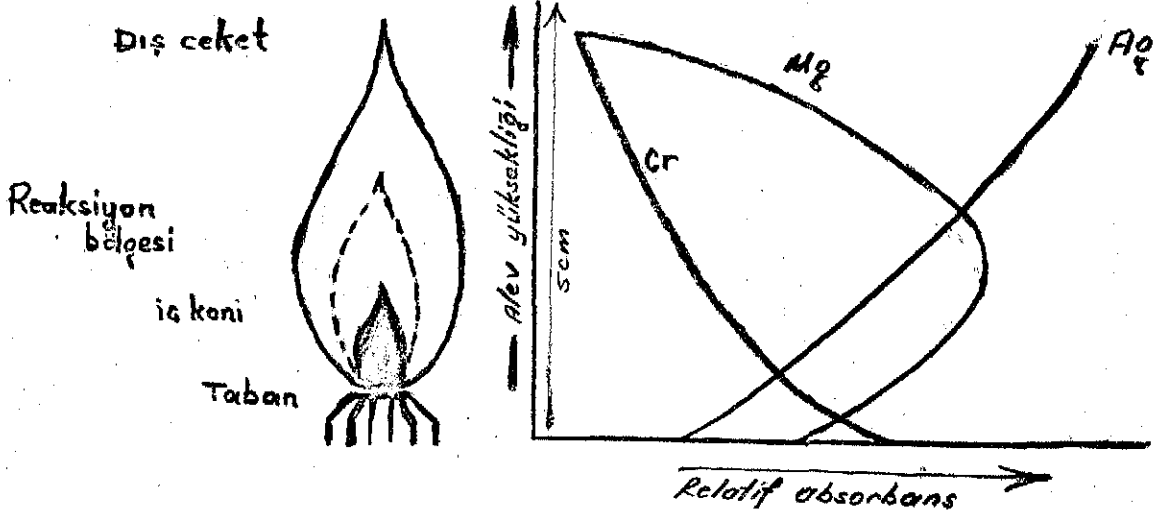
- a- araştırılan element için uygun bir alev sıcaklığı
- b- kullanılan dalga boyunda geçirgenlik
- c- kararlılık, sessizlik ve tekrarlanabilirlik.

En yüksek absorpsiyon elde etmek ve girişimleri önlemek için tayin edilecek elemente göre alev seçimi önemlidir (şekil 4). En çok kullanılan alevler şunlardır (I)IO).

a- Hava-Propan: Alev sıcaklığı  $1925^{\circ}\text{C}$ . Özellikle alkali metal tayinlerinde kullanılır. Yanma hızı düşük bir alev (55 cm/sn) olduğundan hava hareketlerinden kolayca etkilenir.

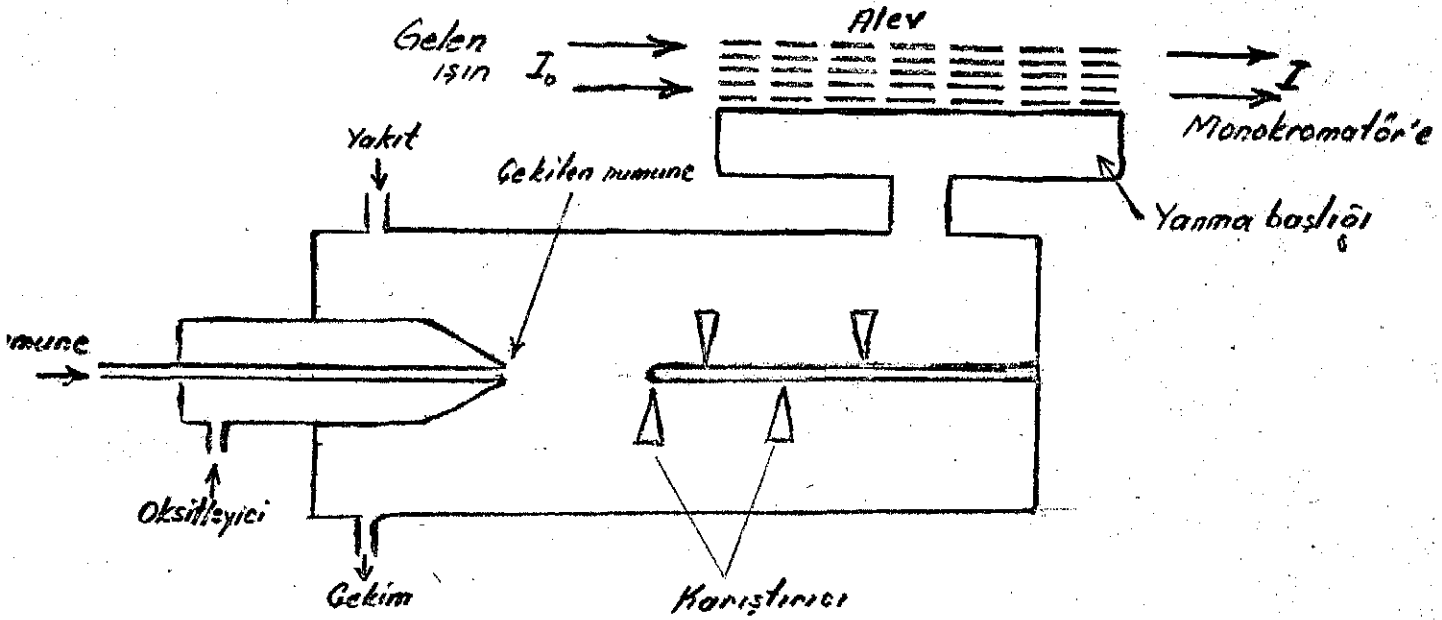
b- Hava-Asetilen: Elementlerin büyük bir kısmının tayininde kullanılır. Ortalama sıcaklığı  $2300^{\circ}\text{C}$  dir. Alevin yanma hızı 160 cm/sn dir.

c- Azot Oksidül-Asetilen: Alev sıcaklığı oldukça yüksek olduğundan ( $2955^{\circ}\text{C}$ ), bu alev kolayca ayrışmayan, dayanıklı oksitler meydana getiren elementlerin (Ca, Si, Sc, Ti, V, Be, B, Al, Ge, W, Os v.s.) tayininde kullanılır.



SEKİL 4.

Cr, Mg, Ag için alev absorpsiyon profili (e)



SEKİL 5.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde ön karıştırmalı bek yapısı

d- Hava-Hidrojen: Alev sıcaklığı 2000-2050°C dir. Soğuk fakat yanma hızı yüksek (320-440 cm/sn) bir alevdir. Se, Sn, As, gibi elementlerin tayininde kullanılır.

Bekler; (Burners)

Atomik absorpsiyonda en çok kullanılan yakıcı tipi Şekil 5 de görülen ön karıştırmalı hücresel beklerdir (11). Numune çözeltisi bir sisleştirci (nebulizer) tarafından ince zerreler haline getirilir. Sisleştirci, gözeltiye daldırılmış kapiler bir tüpün ucundan hızlı bir akımla hava geçirilmesi ile çalışır. Meydana gelen ince zerreler halindeki çözelti karıştırma hücresinde yakıtla karıştırılır. Numune çekiş hızı ile absorbanans arasındaki ilişki şekil 6 da gösterilmiştir.

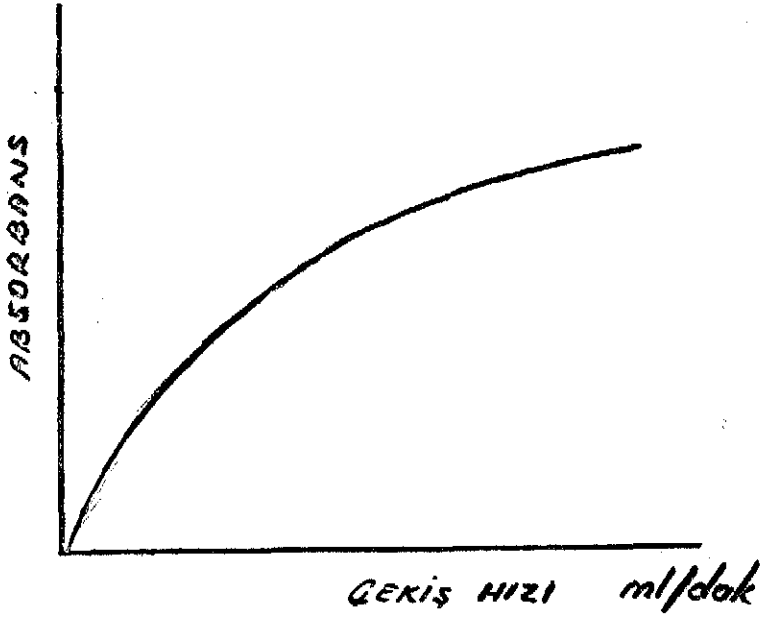
Değişebilir çekiş hızına sahip numune emiciler kullanılabilir. Bunların şu avantajları vardır: En uygun absorbanans değerleri (0,2-0,8) elde etmek için 0,2-0,8 numune emicinin sıvı çekiş hızı ayarlanabilir, büyük absorbanans değerleri elde ediliyorsa (organik çözücülerde olduğu gibi) çekiş hızı düşürülerek fazla numune harcanması önlenir. Yakıt ve numune karışımı buradan yanmanın olduğu yanma başlığına gider. Ancak çok çok ince taneli damlacıklar alevde taşınırlar, daha büyük damlacıklar ise çökerek dışarı atılır (12). Bunlar toplam hacmin % 80-90 nını teşkil ederler. Bu kötü bir kayıp değildir, çünkü büyük damlacıkların alevde ayrışmaları da zor olacaktır.

Atomik absorpsiyon çalışmalarında yanma başlığı değişmeyen, uzun (5-10 cm) ve ince bir alev verir. Beer kanunundaki "b" absorpsiyon hücre boyunun uzun oluşu yüksek duyarlılık sağlar. Değişik yakıt-oksitleyici karışımları için çeşitli yanma başlıkları imal edilmektedir. Karıştırma bölümünde yakıt-oksitleyici karışımı olarak  $C_2H_2 / O_2$  gibi alevler kullanıldığında patlama tehlikesi olabileceğinden bu tip yakıcılar için bu bir dezavantajdır (13).

#### I. 2. 1. 2. ALEVSİZ ATOMLAŞTIRMA

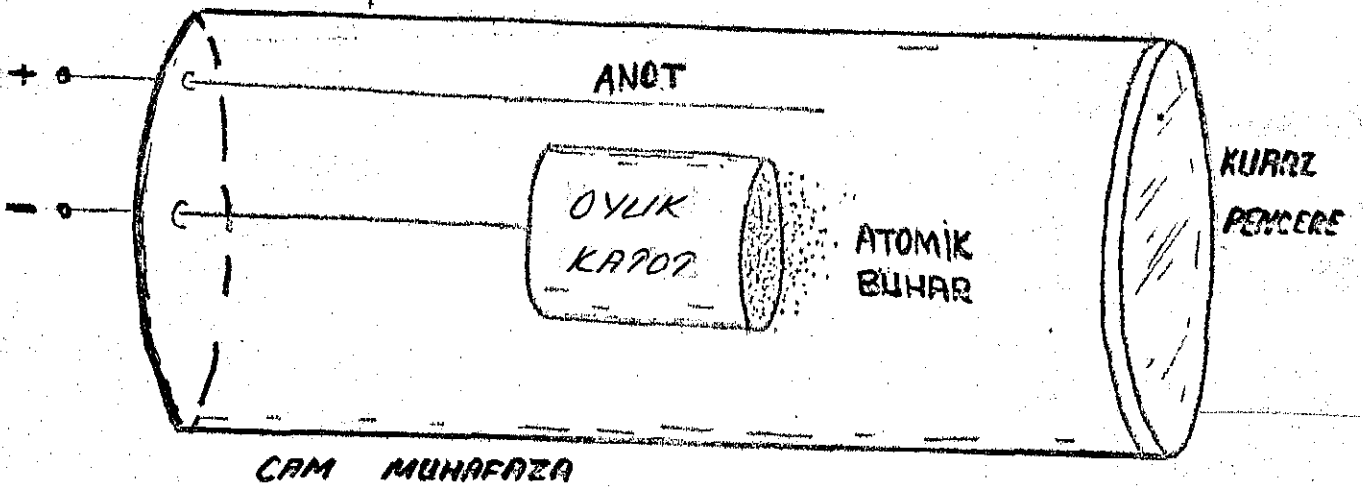
Atomik absorpsiyonda atomizasyon için alev tek yol değildir, ancak zamanımızda çok fazla kullanılan bir yöntemdir. Son yıllarda alevsiz atomizasyon sistemleri geliştirilmiştir. Bunlardan birisinde çok az, mikrolitre hacminde numune çözeltisi bir delikten karbon çubuğunun arasına enjekte edilir. Çubuk, ışın tam bu delikten geçecek şekilde yerleştirilmiştir. Karbon çubuk elektrikle ısıtılarak numune  $100^{\circ}C$  üzerinde kurutulmuş olur. Eğer numunede organik maddeler varsa sıcaklık birkaç dakika için  $500^{\circ}C$  ye kadar yükseltilerek bunlar küllendirilir. Daha sonra sıcaklık atomları buharlaştıracak ve tam atomizasyon meydana gelecek şekilde artırılır ve atomların gönderilen özel karakteristik dalga boyundaki ışık absorpsiyonları ölçülür.





ŞEKİL 6.

Numune çekiş hızı ile absorbanans arasındaki bağıntı



ŞEKİL 7.

Oyuk katotlu lamba

## I. 2. 2. IŞIK KAYNAKLARI

Atomik absorpsiyonda pek çok değişik çizgi ışık kaynağı kullanılır. Hepsinin ortak özelliği çok az miktardaki elementin çizgi spektrumlarını ihtiva etmeleri ve onlara uygun ışınım yaymalarıdır. Monokromatörden çıkan ışının dalga boyu sıcaklık, zaman gibi etkenlerle değişebildiği halde bu kaynaklarda istenmeyen dalga boyu değişimleri olma ihtimali yoktur. A.A. da en çok kullanılan bu tip ışık kaynakları oyuk katotlu lambalardır (14). (Hollow Cathode Lamp) Bu lamba, düşük basınçta neon, argon, helyum gibi asal bir gazla doldurulmuş olup anot ve tayin edilecek elementten yapılmış bir katottan oluşmuştur (şekil 7).

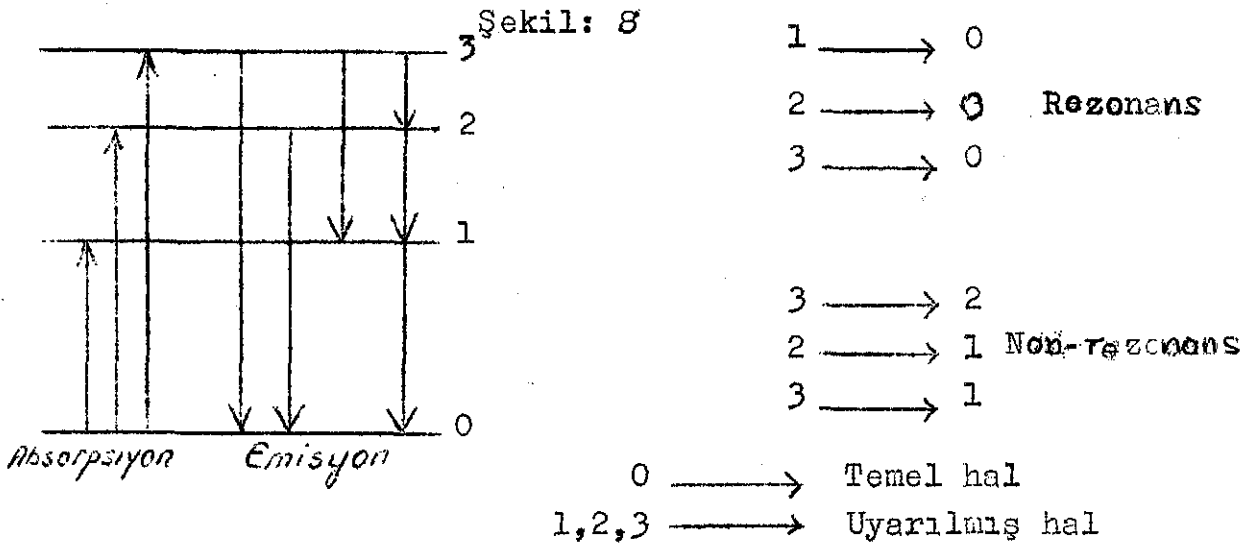
Elektrotlar arasına voltaj uygulandığında iyonlaşan asal gaz ile katot bombardıman edilir. Pozitif iyonların katot atomları ile çarpışması sonucu atomlar uyarılır, ve tekrar temel hale dönerlerken ışınım yayarlar. (15) Çalışma sırasında lamba akımı önemli bir değişkendir. Lamba akımı ile meydana gelecek ışık demetinin şiddeti orantılı olduğundan çok düşük bir akımda çalışılamaz; yüksek akım da lambanın ömrü ve hassasiyeti düşürmesi yönünden sakıncalı olduğundan optimum olan lamba akımında çalışması gereklidir (14). Lambanın atomik çizgi ışınımının genişliğinin alevdeki absorpsiyon çizgisinin genişliğinden dar olması istenir. Böylece lambadan yayılan bütün ışının alev absorpsiyon çizgisinde tamamen absorbe edilmesi sağ-

lanır. Atomik çizgilerin genişliğini etkileyen en önemli iki faktör ışığa ve absorplama yapan atomların temperatur ve basıncıdır. Bunlardan birisinin veya ikisinin artması çizgi genişliğinde de bir artma sağlar. Katod lambaları bu sebepten çok düşük basınç ve sıcaklıkta çalışacak şekilde hazırlanmıştır. Lambanın çalışma voltajı arttıkça lambadaki basınç ve sıcaklık artar bu ise çizgi genişliğini arttırır ve analizin duyarlılığını azaltır.

### II. 3. DALGA BOYU SEÇİCİ (MONOKROMATÖR)

Dalga boyu seçicinin görevi, rezonans çizgilerini non-rezonans çizgilerinden ve gereksiz ışımalardan ayırmaktır. Analizi istenen elementin iyonlaşmış atomlarından veya çeşitli nedenlerle ortamda bulunabilecek diğer elementlerin atomlarından dolayı non-rezonans çizgileri meydana gelir.

Rezonans ve non-rezonansın meydana gelişini Şekil 8 de gösterildiği gibi olur.

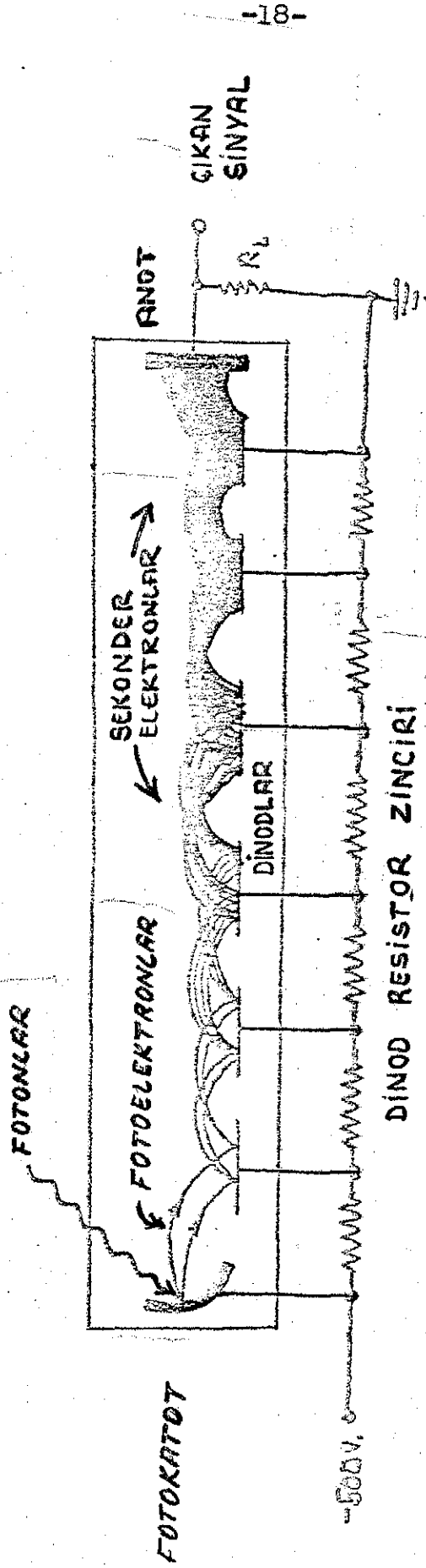


En sıcak alevde bile atomların büyük bir çoğunluğu temel haldedir. Bu durumda rezonans absorpsiyon, non-rezonans absorpsiyondan daha yoğun bir şekilde meydana gelir. Analitik olarak gerekli olan rezonans absorpsiyondur.

Kullanılan rezonans çizgilerinden en hassası, analizi istenen elementin belli bir konsantrasyonu için en yüksek absorpsiyon değeri verenidir. Işık yoğunluğu ve dalga boyu aralığını ayarlayan yarıklık (slit) genişliği de dalga boyu seçicinin önemli bir değişkenidir.

#### I. 2. 4. ELEKTRONİK SİNYALLERİ ALAN KISIM:(Fotodedektör)

Atomik Absorpsiyonda genellikle kullanılan sinyal çoğaltıcı ( ) fotomultipler adı verilen türdür. Şekil 9 da bu aletin çalışma prensibi görülmektedir. Şiddeti ölçülmek istenen ışın fotokatod adı verilen metal elektrodun yüzeyine gönderilir. Fotokatod alkali-metal alaşımıyla kaplanmıştır. Fotonlar fotokatod yüzeyinden gevşek bağlanmış elektronları ayırırlar(fotoelektrik etkisi). Bu elektronlar dinod adı verilen bir seri ikincil elektrodlara çekilirler. Birinci dinod katoda nazaran 100 volt daha pozitifdir ve bundan sonraki her dinod'da bir öncekinden 100 volt daha pozitifdir. Bunlarda depo edilmiş yeterli miktarda kinetik enerji bulunduğundan her elektron dinod yüzeyinden oldukça çok ikincil elektron koparır ve bu elektronların her biri bir sonraki dinoda çekilir. Bu suretle pek çok elektron meydana gelmiş olur. Bu artma işlemi son



ŞEKİL 9.  
SİNYAL ÇOĞALTICI

dinoddan çıkan pek çok sayıda elektronun anotta toplanması-  
na kadar devam eder. Böyle bir tüp tarafından yapılan bu  
büyültme kuvveti, toplam dinod sayısına ve dinod'lar ara-  
sındaki potansiyel farkına bağlı olarak  $10^5$ -  $10^8$  arasında  
olabilir. Dinod potansiyelleri yüksek voltaj vericisinden  
sağlanır. Büyüme, uygulanan voltajın 7. kuvveti ile orantı-  
lıdır. Sonuç olarak verilen voltaj çok iyi düzenlenmiş ol-  
malıdır. Fotomultiplier tüpe uygulanan voltajın değiştiril-  
mesiyle bir spektrofotometrenin net duyarlığı pek çok mert-  
bede değiştirilebilir.

#### I. 2. 5. ELEKTRONİK YÜKSELTİCİ VE OKUMA SİSTEMİ

Fotodedektörden çıkan elektrik akımı bir elektro-  
nik devrede yükseltilerek bir göstergeye, yazıcıya veya di-  
gital bir okuma aletine gönderilir. Basit sistemlerde okunan  
transmitans şiddeti birimleri 0 dan 100 e kadar olan bir  
skalada gösterilir. Normal olarak, boş çözelti aleve çekil-  
diği zaman yükseltici ve fototüp voltajı tam skalada okunan  
değer 100 olacak şekilde ayarlanır. Aynı şekilde şartlar  
değiştirilmeden birbiri ardısıra aleve çekilen numune ve  
standartların yüzde transmitansları okunmuş olur. Sonra bu  
değerler absorbanza çevrilir. Zamanımızdaki modern aletler  
de logaritmik yükselticiler kullanılarak absorbanası doğru-  
dan düz bir skalada okumak mümkün olmuştur. Absorbansa kar-  
şı konsantrasyon eğrisi doğrusal ise, absorbans skalasın-  
dan doğrudan konsantrasyonu okumak mümkündür. Bu işlem

standart çözeltiler kullanılarak okuma sistemini o standardın konsantrasyonu gösterecek şekilde ayarlamakla mümkün olur. Günlük işlerin fazla olduğu aletlerde genellikle dijital okuma sistemi kullanılır. Birçok doğrusal absorban skalalarında sıfır ile 1.00 arasında absorban birimleri okunur. Bu skalalarda 0,01 veya 0,02 den az olan absorbanları doğru olarak okumak zordur, çünkü aletin gösterge ve kaydedicilerinin mekanik sınırlamaları mevcuttur. Birçok alette okuma hassasiyetini arttırmak için skala büyütülmesi kontrolü bulunur. Genellikle skala büyütme katsayısı 1-10 arasında olur. Böylelikle 0,002 veya 0,001 gibi absorbanların skala büyütülmesi ile ölçülebilmesi mümkündür. Ancak 0,002 biriminden küçük absorbanların ölçümü sinyalin kararlılığı ile de sınırlanmıştır. Düşük absorban ölçümlerinde lambada alevde ve fotodedektördeki önlenilemeyen sapmalar duyarlılığı etkilemektedir. Bir elementin gürültü sinyali üzerinde ölçülebilen en düşük konsantrasyonuna tayin sınırı adı verilir.

Atomik absopsiyonda duyarlık; %1 absorpsiyon veren çözeltili konsantrasyonudur. Duyarlık tanımındaki %1 absorpsiyon, %99 transmisyon ve 0,0044 absorbanı eşdeğerdir. Tayin sınırı sinyal sapmalarından etkilendiği halde duyarlık etkilenmez. Bu iki faktör cihazın performansını gösterir(7).

### I. 2. 6. ZEMİN DÜZELTME ÜNİTESİ:

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde alınan absorpsiyon değerleri toplam absorpsiyon değerleridir. Bu da atomik absorpsiyon ve zemin absorpsiyonunun (Background Absorption) toplamıdır (1). Yani  $TA = AA + BGA$

Oyuk katodlu lamba kullanıldığında AA ve BGA beraber ölçülür. Yalnız atomik absorpsiyonu ölçmek için BGA'yı bulup TA'dan çıkartmak gereklidir. Bu da sürekli ışınım veren bir hidrojen lambası kullanmakla mümkündür. Bu tip lambalar atomik absorpsiyonu ve zemin absorpsiyonunu ayarabilir. İki tip sürekli ışınım veren lamba vardır.

- 1) Oyuk katodlu lambanın katodu nikeldendir ve içine  $H_2$  doldurulur.
- 2) Döteryum ark lambası.

Pratikte her iki lamba da uygundur, fakat bazı sınırlamalar vardır. Alevin değişik bölgelerinde atom yoğunluğu değişiktir, dolayısıyla absorpsiyonda değişim gösterir. Ölçümün alevde atom yoğunluğu fazla olan yerde yapılması gereklidir. Bu da;

- a) Oyuk katodlu lamba ve sürekli ışınım veren lambadan çıkan ışın demetlerinin kesitlerinin eşit olması,
- b) Oyuk katodlu lamba ve sürekli ışınım veren lambanın ışın demetlerinin üstüste çakışması ile sağlanabilir.



İlk şartı sağlamak için hidrojen lambası daha uygun olduğundan döteryum ark lambasına tercih edilir. İkinci şart ise her iki lambanın kadranındaki düğmelerle sağlanır.

Zemin düzeltme ünitesinde hidrojen lambası devamlı ışık kaynağıdır ve zemin absorpsiyonunu ölçer. Oyuk katodlu lamba ile de toplam absorpsiyon ölçülür. (Şekil 10)

Bu iki lambadan çıkan ışınlar aynalarda yansıtılarak birleşir ve tek bir ışık olarak, sırasıyla atomlaştırıcı, tek dalga boyu seçici ve sinyal çoğaltıcıdan geçerek zemin düzeltme ünitesine gelir. Burada hidrojen lambasından gelen sinyal (B.G.A.) ile oyuk katodlu lambadan gelen sinyal (TA) ayrılır. Bu Şekil 10 da basit olarak gösterilmiştir.

### I. 3. GİRİŞİMLER

Atomik absorpsiyonun kimyasal analizlerde kullanılması şu iki varsayım kabul edildiğinde basit bir metod sayılır. Birincisi görülen absorpsiyon sinyali yalnız numune-deki analizi yapılacak maddeye aittir. İkincisi ise absorpsiyon yalnız maddenin konsantrasyonuna bağlı olup diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerinden etkilenmez. Girişim etkisinden dolayı bu ideal şartlar her zaman gerçekleştirilemez. Girişim maddenin konsantrasyonundan başka fiziksel özelliğinin veya kimyasal bir komponentinin sinyal vermesi veya absorpsiyon sinyalini etkilemesi diye de tanımlanabilir. Girişimler genel olarak üç grupta toplanabilir.

- 1- Spektral girişimler
- 2- Kimyasal girişimler
- 3- Matriks girişimler

### I. 3. 1. SPEKTRAL GİRİŞİMLER

Analizi yapılacak maddeden ayrı olarak başka komponentlerin sinyal vermesi spektral girişimleri yaratır. Gerçekte alevin sebep olduğu belli bir miktar zemin (background) absorpsiyonu mevcuttur, ancak bu çözücüü veya boş çözeltiyi aleve püskürterek cihazın sıfır ayarı yapılarak giderilebilir. En önemli problem ise alevdeki buharlaşmamış katı meddelerin ışığı dağıtması ve numunedeki matrikslerin moleküler absorpsiyonudur. Eğer numune bir kompleks ise bu iki sebep önemli hatalara sebep olur. İyi bir tesadüf olarak moleküler band absorpsiyonunun dalga boyu ile değişimi atomik çizgi absorpsiyonun değişiminden daha azdır. Maddenin absorpsiyon çizgisinden az bir Angström daha uzakta absorpsiyon ölçümü yapılarak atomik olmayan absorpsiyonun büyüklüğüne yaklaşık bir değer elde edilir ve okunan bu değer maddenin rezonans dalga boyunda elde edilen toplam absorbanstan çıkarılır. Bu işlemi devamlı ve otomatik olarak yapabilecek düzenekler mevcuttur. Dağalma ve moleküler absorpsiyondan önemi daha az bir girişim ise spesifik veya çizgi çakışım girişimidir. Bu, maddenin absorpsiyon çizgisinin girişim elementininkiyle kısmen veya tamamen çakışmasıdır.

### 1. 3. 2. KİMYASAL GİRİŞİMLER

Alevdeki damlacıklarda veya alev gazlarındaki bazı kimyasal reaksiyon ve denge durumlarının yarattığı girişim tipleri bu kısma girer.

Kimyasal girişimler genellikle bir element veya bir grup element için spesifiktir. Atomlaşmayı etkileyen girişimlerdir.

#### a- İyonlaşma girişimleri

Sıcak alevde alkali ve toprak alkali elementler girişim sayılmasa bile analitik duyarlılığı azaltıcı etki gösterirler. Ancak iyonlaşabilen bir elementin tayin edilmesi sırasında başka elementlerinde kolayca iyonlaşması neticesi girişimler olabilir. (16) Bu girişimler analizi istenen çözeltiye iyonlaşma potansiyeli düşük bir element eklenerek (Cs, K, Na, gibi) giderilebilir.

#### b- Bileşik oluşması

Analizi istenen maddenin veya matrikslerin kararlı bileşikler meydana getirmesi önemli kimyasal girişimlere sebep olur. Bunun için kalsiyum absorpsiyonunun fosfat tarafından bastırılması örnek olarak verilebilir. Alevde pyrofosfat denilen ışığı kırıcı madde oluşur. Fosfat ve sülfatlar toprak alkali elementler üzerinde aynı etkiyi gösterir. Bunu önlemek için  $La^{+3}$  eklenir, bu fosfat tuzları meydana getirir ve numune serbest kalır. Alüminyum ve silisyum da girişim etkisi gösterirler ve mineral-benzeri alüminosili-

katlar oluştururlar. Bu tip kimyasal girişimler çok sıcak  $N_2O/ C_2H_2$  alev kullanılarak giderilebilir.

### I. 3. 3. MATRIKS GİRİŞİMLER

Aleve varacak numune miktarını etkileyen girişimlerdir. Bunlarda analiz edilecek elementin çökmesinden veya çözeltinin fiziksel özelliklerine bağlı olarak (viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi) numunenin tamamının alevde erişememesinden ileri gelir.

Bütün bu girişimleri önlemek için standart ve numunenin aynı şartlarda hazırlanması gerekir. Bunun için numunedeki matriksle aynı matrikse sahip standartlar hazırlanmalıdır. Eğer numune matriksi bilinmiyorsa standart ekleme metodu ile çalışmalar yapılabilir. Ayrıca analizi istenen elementi ekstraksiyon yoluyla ortandan çekmek de bir çözüm yoludur.

### I. 4. KARBON ELEKTRODLU ATOMLAŞTIRMA:

Daha önce de belirtildiği gibi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde element atomlarının serbest hale geçirilmesi gerekmektedir. Bu atomlaőtirmalıřlerinde aranılan özellikler, yöntemin basit, çabuk, tekrarlanabilir ve verimli olmasıdır. Alevli atomlaőtirme yönteminin bazı sakıncaları olup, atomik absorpsiyon spektroskopisinin bir analitik teknik olarak kullanılmasına sınırlamalar getirir. Örneğin, alevden gelen girişimler gibi. Bu nedenle, yakla-

şık on yıldan beri alevsiz atomlaştırma tekniği ve atomlaştırma işlemi veriminin arttırılması konusunda çalışmalar yapılmış ve değişik sistemler denenmiştir. Bu sistemlerden birisi karbon elektrotlu atomlaştırıcıdır. Grafit fırın olarak da bilinen bu teknik ilk olarak 1963 de L'vov tarafından tanıtılmıştır (17). Daha sonra Massmann (18), West ve Williams (19), Donega ve Burgess (20), Welz ve Wiedeking (21) cihazın gelişmesini sağlayıp pazarlanabilecek şekilde sistemler eklemişlerdir.

Karbon elektrot ve krozeler saf, spektroskopik grafitten yapılmış ve yüzeyleri depirolitik grafit ile kaplanmıştır. Krozelerle, 3000°C sıcaklıkta çalışmak mümkündür. Karbon tüp silindir biçiminde olup optimum çalışma kapasitesi 5 dir. Tüple yapılan çalışmaların hassasiyeti yüksek olup spektral girişimler azdır. Karbon kap ile, hem katı, hem sıvı numunelerle çalışılabilir. Kapasitesi 5-20  $\mu\ell$  sıvı veya 10-20 mg katıdır. Kabın biçiminden dolayı, deneylerin hassasiyeti tübe göre daha düşüktür. Tüp ve kabın, elektrotlar arasına yerleştirilme şekli önem taşımaktadır. Burada dikkat edilecek nokta, tüp ve kabtaki oyukların, optik yol üzerine gelmeleridir. Otomatik numune enjektörleri ise, belirli sabit kapasitededir. Bu enjektörlerle 2  $\mu\ell$  veya 5-10  $\mu\ell$  hacmindeki çözeltiyi değiştirilebilir ince bir uçla krozelere yerleştirmek mümkündür. Böylece deneylerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği sağlanmış olur.

Karbon elektrotlu atomlaştırıcının üstünlükleri şunlardır.

1- Karbon elektrotlu atomlaştırıcıda, atomlaştırma

aleve göre çok daha düşük bir hacimde (bir minyatür fırında) yapılmakta, dolayısıyla elde edilen serbest atomların yoğunluğu daha fazla olmaktadır.

2- Çok az hacimdeki çözeltinin herhangi bir kayıp olmadan tamamen buharlaşması sağlanmaktadır.

3- Sıcaklık artışının uygulanan voltaajla kontrollü olması, nümunenin fraksiyonlu destilasyona uğramasını sağlamakta ve girişim verebilecek matriks bileşiklerini ortamdaki uzaklaştırmaktadır.

4- Oksijenli bileşikler akkor halindeki elektrotlar yardımıyla indirgenmekte ve disosiyasyon işlemi çabuklaşmaktadır.

5- Katı numunelerle çalışma imkanı sağlanmaktadır.

6- Tayin limiti daha düşük, hassasiyeti ise yüksektir.

#### I. 4. 1. GİRİŞİM KAYNAKLARI:

Spektral girişimler, atomlaştırıcının ayarlanması ve inert gazın laminar akışının sağlanması ile önlenir. Moleküler absorpsiyon ise hidrojen lambası kullanılarak önlenir.

Akkor hale gelmiş grafit elektrotlar, görünür bölgeye kesiksiz bir ışık verir. Atomizerin uygun bir şekilde maskelenmesi ile bu etki azaltılır. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda veya 320 nm'den uzun dalga boylarında çalışılır.

ğında absorpsiyon pikinin yanında bir pik daha gözlenir. Bu girişim slit genişliğini azaltarak veya lamba akımını arttırarak azaltılabilir.

Matriksden dolayı ortaya çıkabilecek kimyasal girişimler, uygun kül etme sıcaklığının seçilmesi ile önlenir. Bazı asitler (sülfürik, fosforik asitler) ve halojenürler, buharlaşma hızını, dolayısıyla da pik yüksekliğini azaltırlar.

Yüksek sıcaklıklarda, bazı elementler **karbür** oluşturarak fırın içinde kalırlar. Örneğin molibden, vanadyum gibi. Bu durumda katyonun fazlasının ilavesi gerekir.

#### I. 4. 2. ATOMİZASYON İŞLEMİ:

Atomizasyon işlemi üç ayrı basamakta yapılır.

- 1- Çözücünün buharlaştırılması
- 2- Kül etme; kimyasal bileşiğin parçalanması ve matriks bileşiklerinin uçurulması
- 3- Analiz edilecek elementin buharlaşması ve serbest atomların oluşması.

1) Kurutma kademesi: Bu basamakta fırın, çözücünün tamamen buharlaşabileceği bir sıcaklığa getirilir. Voltaj-zaman ayarları, çözücünün sıçrama yapmadan tamamen buharlaşabileceği şekilde seçilir. Uygun olmayan ayarlama sonucunda, bozuk şekilli bir <sup>pik</sup> ortaya çıkar ve deney "tekrarlanabilme" özelliğini kaybeder.

2) Kületme kademesi: Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra elde edilen kuru kalıntı, analiz edilecek element dışında bütün matriks bileşenlerinin parçalanabileceği bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve kül edilir. Moleküler absorpsiyon ve ışığın saçılmasından dolayı, birden fazla absorpsiyon piki meydana gelebilir. Eğer fırın sıcaklığı çok yükselse analiz edilecek elementinde bir kısmı buharlaşır ve sonuçta küçük ve tekrar elde edilemeyen bir absorpsiyon piki meydana gelir. Buna karşılık, fırın sıcaklığı matriks bileşenlerini uzaklaştıramayacak kadar düşükse, atomik ve atomik olmayan piklerin bir karışımı veya çift absorpsiyon piki meydana gelebilir. Bu tip hatalardan kaçınmak için, sürekli ışınım veren hidrojen lambası ile çalışarak atomik olmayan absorpsiyon ölçülmesi, kül etme voltaj ve zamanının iyi ayarlanması gereklidir.

Kül etme kademesinin voltaj ve zamanı belirli bir matriks için bir defa tesbit edildikten sonra, bir çok elementin aynı matrikste tayini için bu matriks kullanılabilir. Yalnız kadmium, kurşun v.s. gibi uçucu elementler için bazı küçük değişiklikler yapmak gereklidir.

3)Atomlaştırma Kademesi: Bu kademe fırının sıcaklığı, uygun voltaj-zaman ayarlamasıyla, analiz edilecek element atomlarının buharlaşabileceği kadar yükseltilir. Sıcaklık, atomizasyon işlemi bir defada bitecek kadar yüksek olmalı, fakat bu arada fırından gelebilecek emisyon-



ların da minimum olmasına dikkat etmelidir.

Herhangi bir element için voltaj-zaman ayarlaması bir defa yapıldıktan sonra, o elementin değişik matrislerde tayini için de uygulanabilir.

Atomizasyon kademesinde dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır:

a) Daha önce de belirtildiği gibi, kadmiyum, kalsiyum gibi uçucu elementler henüz kül etme kademesinde iken, bir miktar buharlaşabilirler. Burada atomizasyon kademesinde atomik olmayan absorpsiyon piki meydana gelmesine yol açar. Bu nedenle hidrojen lambası ile birlikte çalışmak şarttır.

b) Titanyum, Vanadyum gibi elementler, yüksek sıcaklıkta **karbür** oluşturarak fırın yüzeyinde çökerler. Tek bir ateşleme ile bu **karbürü** parçalamak güçtür. Tek atomizasyon işlemi ile atomize hale geçen element oranı sabit olmakla birlikte, fırını dekontamine edebilmek için bir kaç ateşleme daha yapmak gereklidir.

c) Yüksek atomizasyon sıcaklıklarında, fırından olan emisyonlar, yükselticide yüksek bir gürültünün(noise) meydana gelmesine ve yükselticinin doygun hale geçmesine neden olurlar. Bu, absorpsiyon pikinden sonra, keskin ve yüksek bir sinyal olarak gözlenir. Bu etki, monokromatör slit genişliğini azaltarak ve fotomultipler tübün kazançlarını düşük tutmak şartıyla lamba akımını arttırarak giderilebilir.

Alevsiz atomlaştırma işleminin her üç kademesinde bir seri absorpsiyon piki oluşmaktadır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde bu pikler gözlenemez. Bu nedenle, karbon elektrotlarla çalışırken bir X - Y kaydedicisine gerek vardır. Bu kaydedicinin özellikleri (kağıdın hareket hızı, kalemin tüm skalayı tarama hızı, giriş-çıkış voltajları v.s.) birlikte çalışacağı spektrofotometrenin özelliklerine göre ayarlanmalıdır. Kaydedicide elde edilen piklerde görülen şekil bozuklukları<sup>ve</sup> deneyde yapılan hataları göstermesi yönünden özellikle bir element için deney şartlarının tesbit edilmesinde kaydedici kullanmak şarttır.

## I. 5. ANALİTİK İNCELEME

### I. 5. 1. NUMUNE HAZIRLANMASI:

Normal bir atomik absorpsiyon cihazında numunelerin çözelti halinde olması istenir. Ancak az da olsa katı numune analiz metodları vardır. Öyleyse AA analizinde numunenin çözelti haline getirilmesi ilk adımdır.

#### I. 5. 1. 1. DOĞRUDAN EMİLME

Numunenin çözelti olması halinde bunun doğrudan alevle emdirilmesi sağlanır. Ancak bunun için analizi yapılacak numunenin uygun bir konsantrasyon sınırı içinde olması

ve fiziksel özelliklerindeki uygun (viskoz olmamalı ve katılar tamamen çözünmeli) olması gerekir.

Tabii sular, şehir içme suyu ve artıkların sulu kısmı özellikle Na, Mg gibi konsantrasyonu fazla olan elementler için doğrudan emilme metodu uygulanabilir (4). Bira ve meşrubatların içlerindeki çözünmüş CO<sub>2</sub> in uçurulması hariç bakır ve çinko için numune hazırlama işlemi yapılmadan analiz yapılır(22,23). İdrardaki, kadmiyum, çinko ve demir yine direk emilme ile tayin edilir(24,25,26).

#### I. 5. 1. 2. SEYRELTME

Eğer numune çözeltisi çok viskoz veya fazla miktarda erimiş kati bulunduruyorsa yani numune konsantrasyonu çok fazla ise numune çözeltisi uygun bir çözücüyle seyreltilir. Örneğin, Li, Na, K, Mg, Ca, Cu, ve Zn kan serumunda su ile seyreltilerek tayin edilebilir<sup>(26,27)</sup>. Madeni yağlardaki metal miktarı uygun bir organik çözücüde (örneğin metilasetat keton) sulandırılarak ppm seviyesinde tayin edilebilir<sup>(28,29)</sup>. Bu metod suspansiyonda büyük parçacıklar bulunan kirli yağlar için uygun değildir.

#### I. 5. 1. 3. ORGANİK MADDELER

İçinde organik maddeler bulunan numunelerin hazırlanması çok uzun süre alır ve hatalara sebep olabilir. Bunlar katı biyolojik numunelerdir, hayvan derileri, suni organik maddeler, plastikler kan, idrar gibi. Organik madde-

lerin parçalanması için kullanılan iki yöntem vardır: Kuru külleme ve yaş sindirim metodları.

Kuru küllemede, üstü açık bir kaba konan numune bir fırında birkaçyüz dereceye kadar ısıtılır ve organik madde yanarak uçar. Büyük numuneler için uygun olması ve basit olması bu tekniğin avantajlarından. Özellikle Hg, Se ve As gibi uçucu elementlerin kaybı bu metodun dezavantajıdır. Zn, Ca, Sb, Cr, Mo, Sr, Fe ve Pb (500°C den az) gibi elementler için kuru külleme iyi sonuç verir(30,31) Numunenin külleme sırasında  $Mg(NO_3)_2$  gibi "küllendirme maddesi" nin *ilavesi* (ashing aid) As, Cu ve Ag'ün kaybını önler.

Yaş sindirimde ise numune ~~derişik~~ asitler veya kuvvetli oksitleyici çözeltilerle muamele edilir. Genellikle karışım 100-200 °C kadar ısıtılarak sindirim işlemi yapılır. Düşük sıcaklıkta uçuculuğun az olması ve çabukluğu yaş-sindirim için iyi bir özelliğidir. Bu yöntemde önemli bir dezavantaj kullanılan reaktiflerden gelen safsızlıklardır. Yaş sindirimde en çok kullanılan asitler nitrik, sülfirik ve perklorik asitlerdir. Bunların, 3:1:1 oranındaki karışımı birçok maddeyi çözmektedir, (32) Eğer numunede çok miktarda kalsiyum varsa sülfirik asit kullanılmaz. Çünkü eser elementler  $CaSO_4$  ile beraber çökelebilirler.  $Pb^{+2}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ba^{+2}$  gibi diğer sülfatların çözünmezliği de asitlerin seçiminde dikkatli olunmasını gerektirir. Yaş sindirimde hidrojen peroksit ve permanganat gibi diğer yükseltgeyici maddeler kullanılmaktadır. Bazen Molybden VI yükseltgenme reaksiyon-

## I. 5. 2. STANDART ÇÖZELTİ HAZIRLANMASI

Standartlar saf metal veya metal tuzlarından elde edilir. 1000  $\mu$ g /ml olacak şekilde bir stok çözelti hazırlanır ve bu stoktan uygun seyreltmeler yapılarak, artan konsantrasyonlarda ( 0,01, 0,02, ....., 0,1, 0,2, ....., 1,0, ...  $\mu$ g /ml) bir seri standart çözelti hazırlanır. Metallerden standart hazırlanırken metalin yüzeyindeki yağ tabakasını yok etmek için, asetonla yıkanır. Metalin yüzeyindeki oksit tabakası ise kazınarak veya asit ile yıkanıp kurutulularak giderilir. Metal oksitlerinden standart hazırlanırken, metal oksit 110°C de iki saat kurutulur. (33,34) STANDART ÇÖZELTİLER değişik şekillerde kullanılabilir.

### I. 5. 2. 1. KALİBRASYON EĞRİSİ YÖNTEMİ:

Analizi istenen numunenin konsantrasyonu civarında değişik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin absorpsiyonları ölçülür. Absorpsiyon konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğriye, kalibrasyon eğrisi, çalışma eğrisi, standart eğri veya analitik eğri adı verilir. Numunenin ölçülen absorpsiyon değeri eğriye konularak çözelti konsantrasyonu bulunur. Alet parametrelerindeki kontrol edilemeyen değişiklikler kalibrasyon eğrisinin hergün, hata saatten saate yeniden hazırlanmasını gerektirdiğinden bu yöntem çok zaman alıcıdır.

### I. 5. 2. 2. FAKTÖR YÖNTEMİ:

Kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğu bilinen çalışmalarda (pek çok element için 0,2 absorpsiyonun altı) kalibrasyon eğrisi yöntemi daha basit olan faktör veya tek-standart yöntemiyle değiştirilebilir. Bu yöntemle bir tek standart çözelti kullanılır. Numune konsantrasyonu  $C_x$  ise;

$$C_x = \frac{A_x - A_b}{A_s - A_b} C_s$$

$A_x$  - numunenin absorbansı

$A_b$  - Boş (blank) numunenin absorbansı

$A_s$  - Standart çözeltinin absorbansı

$C_s$  - Standart çözeltinin konsantrasyonu.

### I. 5. 2. 3. İKİ STANDART VEYA PARANTEZ YÖNTEMİ

Bu yöntem kalibrasyon eğrisi ile faktör yönteminin birleştirilmiş bir şeklidir. İki standart çözelti kullanılır. Önce kalibrasyon eğrisi yapılır ve hemen numune ölçülür ve yaklaşık konsantrasyonu tahmin edilir. Sonra bu tahmin edilen konsantrasyonun altında ve üstünde iki standart hazırlanarak ölçüm yapılır ve numune konsantrasyonu grafiksel veya matematiksel yöntemle bulunur. Yüksek duyarlılık istendiği zaman kullanılan bir yöntemdir.

#### I. 5. 2. 4. STANDART EKLEME YÖNTEMİ:

Bu yöntem numunedeki matriksin bilinmediği veya matriksin numuneden numuneye değiştiği durumlarda girişimlerin önlenilmesi için yararlı olan bir yöntemdir. (35) Bu işlem için numune çözeltisi iki eşit A ve B parçasına ayrılır. Birinci kısma (A) az bir hacim standart çözelti eklenir. İkinci kısma (B) ise aynı miktarda çözücüden eklenir (su gibi). Numune konsantrasyonu  $C_x$  ise;

$$C_x = C_s \frac{A_A V_s}{(A_A - A_B) V_x}$$

$A_A$  ve  $A_B$  - A ve B çözeltilerinin boş numuneyle düzeltilmiş absorpsiyonlarıdır.

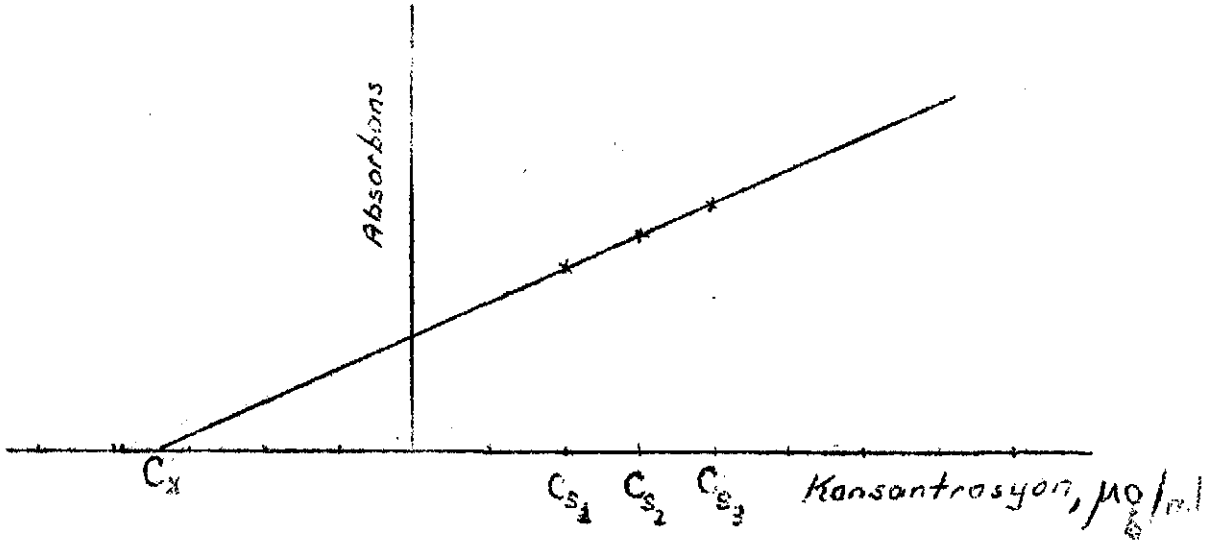
$V_s$  - Standart çözeltinin hacmi

$V_x$  - Numunenin hacmi

$C_s$  - Standart konsantrasyonu.

Bu eşitliğin kullanılabilmesi için analitik eğrinin doğrusal olması şarttır.

Standart ekleme yöntemi ile grafiksel yoldan da sonuç bulunabilir. Numune iki veya üç eşit kısma ayrılarak, uygun miktarda ölçülecek elementten bu parçalara eklenir ve absorbans ölçülür bu üç noktayı birleştiren doğrunun apsisi kestiği nokta numune konsantrasyonudur. (36).



Standart ekleme yöntemi kıymetli ve faydalı bir yöntem olarak bilinmekte ve uygun sonuçlar vermektedir, ancak bu yöntemin kullanılmasında da bazı sınırlamalar vardır.

a- Kullanılan konsantrasyon sınırı içinde kalibrasyon eğrisi doğrusal olmalıdır.

b- İlave edilen standart çözelti, analizi istenen madde ile aynı kimyasal durumda (tesir değeri, kompleksliği, v.s.) olmalıdır.

c- Kullanılan konsantrasyon sınırında girişim tesiri sabit olmalıdır.

d- Yukarıdaki eşitlikte bulunan  $A_x$  absorpsiyonu yalnız numuneye ait olmalıdır, spektral veya başka girişimlerin etkileri bir boş numune hazırlanarak veya daha önce anlatılan zemin düzeltme absorpsiyonu yapılarak giderilebilir.



### I. 5. 3. BULAŞMALAR VE KAYIPLAR:

Bütün yağ kimyasal numune hazırlama ve standartlaştırma işlemlerinde oluşan kayıplar ve bulaşmalar doğaldır, hele bu eser miktar analizinde olursa çok önemlidir.

#### I. 5. 3. 1. NUMUNE HAZIRLANMASINDAKİ KAYIPLAR:

En önemli kayıp buharlaştırma esnasında ve kabın kenarlarında kalan madde kayıplarıdır.

#### I. 5. 3. 2. SEYRELTİK ÇÖZELTİLERİN KARARLILIĞI:

Birçok elementin 1 ppm den seyreltik çözelti içinde buldukları kabın duvarlarının absorpsiyonu dolayısıyla önemli kayıplar gözlenmektedir. Bu absorpsiyonun miktarı ve hızı element konsantrasyonuna, çözeltinin PH'ına ve kabın cinsine bağlıdır. Cam kaplarda Ag, Mo, Mn, V ve Ni için oldukça büyük kayıplar tesbit edilmiştir(37). Ancak bu elementlerin (Ag hariç) polietilen kaplarda kararlı olduğu görülmüştür. Sr, Zn, Cu, Fe, Pb ve Al gibi elementlerde pyrex kaplarda iki haftada % 1den % 10'a kadar kayıplar olmuştur. Ag ise birkaç günde % 50 sini kaybetmektedir. Genellikle kabın absorpsiyonu, polietilen şişeler kullanılarak ve çözeltinin PH'ını 2 den az tutarak azaltılabilir.

#### I. 5. 3. 3. BOŞ NUMUNE

Atomik absorpsiyon çalışmalarında sıfır konsantrasyona sahip olduğu kabul edilen standart boş numunedir.

Reaktif buluşmalarının ve spektral girişimlerin etkilerinin azaltılması yönünde büyük faydalar sağlar. Prensipten olarak boş numune aranan element hariç olmak üzere analizi yapılacak numune çözeltisi içindeki herşeyi içermelidir. Ancak bu ideal şart nadiren sağlanabilir. Genellikle kullanılan, reaktif boş numunesidir. Bu, numune hazırlanmasında kullanılan bütün reaktifleri aynı konsantrasyonda içeren bir standarttır. Eğer bir ayırma işlemi mevcutsa boş numune de aynı işlemlerden geçirilmelidir.

#### I. 5. 3. 4. CİHAZ TESİRİ

Numune emici, bekler ve çekme borusu çok miktarda çözelti depo etmiş olabilir, bu da bize yüksek bir zemin değeri verir. Bek ve parçaları yumuşak bir fırçayla temizlenerek bir gece seyreltik HCl asitte bekletilerek temizlenmesi faydalı olur.

## I. 6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE ESER ELEMENT TAYİNLERİ:

Hava kirinde bulunan eser elementlerin insan sağlığı ve çevre kirlenmesi yönünden etkileri çok büyüktür. Özellikle ağır metaller toksik olmaları nedeniyle önem kazanmaktadır. Örneğin, nikel, krom ve demirin solunum yoluyla alındıklarında kansere sebep oldukları anlaşılmıştır(38). Mangan ve civanın sinir hastalıklarına, kadmiyumun yüksek tansiyona, vanadyumun ise bazı kalp hastalıklarına yol açtığı ortaya çıkmıştır(38,39). Ayrıca bu eser elementler atmosferde oluşan bazı gaz reaksiyonları için katalizör rolü oynarlar(40). Örneğin, demir ve mangan kükürt dioksidi kükürt trikside yükseltger, bundan da sülfürik asit oluşur.<sup>(41)</sup> Eser elementler bitki örtüsü için de zararlı olup, metalden yapılmış malzemeleri de korozyona uğratarlar (38).

Atmosferde bulunan eser elementlerin kaynakları çok çeşitlidir. Yakıt olarak kullanılan kömürden alüminyum, krom, demir, mangan, magnezyum, titanyum; fuel-oil'den özellikle nikel, vanadyum; taşıt araçlarında kullanılan benzinden kurşun, brom, bakır ve çinko; çimento fabrikası artıklarından bakır, demir, stronsiyum, krom; çöplerin yakılmasından demir, kadmiyum, antimon, v.b. havaya karışmaktadır (39,42). Özet olarak eser elementlerin belli başlı kaynakları ve insan sağlığına etkileri Tablo 1'de görülmektedir(39).

Tablo 1  
Eser Elementlerin Belli Başlı Kaynakları  
ve İnsan Sağlığına Etkileri(39)

Element	Kritik Limitler (mg/m <sup>3</sup> )	Kirlilik Kaynağı	İnsan Sağlığına Etkisi
As	0,5 As ve tuzları olarak. 0,2 AsH <sub>3</sub>	İzabe işlemi, in-sektisitler, herbisit ve pestisitler.	Dermatit, Bronşit ve deri kanseri
Be	0,002	Be-Cu alaşımları roket yakıtları ve kömür	Kimyasal zatürre Berylliosis, kimyasal ülser kanserleşme
Cd	0,2 Cd ve tuzları, 0,1 CdO	Elektrokaplama boya ve kimyasal maddeler	Akciğer amfizemi hipertansiyon böbrek bozukluğu ve kanserleşme
Cr	0,1 Cr kromik asit kromat olarak	Krom kaplama Krom-tabaklama boyaları ve krom alayım endüstrisi	Burun septumunun delinmesi, kronik nezlevi amfizem, kanserleşme
Fe	10	Demir çelik endüstrisi fuel-oil, yanma, kömür	Siderosis ve pneumoconiasis
Mn	5.0	Demir çelik endüstrisi fuel-oil, yanma, kömür ve kuru pil	Kronik manganez zehirlenmesi ve manganez zatürresi
Ni	1,0 Ni ve tuzları 0,007 nikel karbonil olarak	Çelik ve nikel-alayım endüstrisi, nikel kaplama asbestos, kömür, fuel-oil ve yanma	Dermatik, solunum bozuklukları ve kanserleşme
Pb	0,2	Otomobil eksoz, kömür, yanma ve boyalar	Kurşun zehirlenmesi
V	0,5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tozu 0,1 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> buharı	Kömür ve fuel-oil	Kalp ve damar hastalıkları kanserleşme
Zn	5.0 ZnO buharı	İzabe ve rafine işlemi çinko galvanizleme	Dermatit, hipertansiyon damar sertliğine bağlı kalp hastalıkları

Bu derece önem taşıyan eser elementlerin havadaki konsantrasyonlarının bilinmesi gerekir. Bunun için bir çok teknik geliştirilmiş olup bunlardan en çok kullanılan Atomik Absorpsiyon Spektrometresidir.

Genel olarak AAS tekniği ile aynı numunede bir düzineye yakın elementin tayini mümkün olabilmektedir. Ancak daha fazla elementin tayini şu iki sebepten dolayı sınırlanmaktadır:

1) Numuneler zemin değeri yüksek filtre kağıtları üzerine toplanmakta 2) Numune hazırlama sonucunda uçucumadelerinin kaybı .. olabilmekte ayrıca tam çözünme sağlanamamaktadır. Atomik Absorpsiyon spektrometresi emisyon spektrometresinden daha duyarlı bir teknik olarak bilinmektedir. Tayin limitleri tablo 2'de karşılaştırılmıştır.

Thompson, Morgan ve Purdue <sup>topofindon</sup> (43) cam elyafı ve membran filtreler üzerine toplanmış olan atmosferik parçacıklardan oluşan numune, etrafını saran bir bobine uygulanan radyo-frekans ile oksijen plazma içerisinde düşük sıcaklıkta kül haline getirilip, numune kalıntısı  $HNO_3$  ve  $HCl$  karışımıyla ~~ekstae~~ edilerek elde edilen çözelti AAS ile analiz edilmiş ve 13 eser elementin tayini yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada çeşitli eser elementler için numune kesilmesi ve AAS de çalışma ve analitik parametreler üzerinde veriler elde edilmiştir. (Tablo3) (43).

T a b l o : 2

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Emisyon Spektrofotometresinin tayin limitinin karşılaştırılması (43).

<u>Metal</u>	<u>Atomik Abs. (x) Spekt. ng/m<sup>3</sup></u>	<u>Emisyon Spekt. ng/m<sup>3</sup></u>
Cd	0,2	11
Cr	2	6
Cu	1	2
Fe	10	160
Ni	4	6
Pb	2	10

x - 2000 m<sup>3</sup> hava geçirilmesiyle elde edilmiştir.

T a b l o : 3

Çalışma ve analitik parametreler (43).

<u>Element</u>	<u>Lamba akımı (ma)</u>	<u>Dalga boyu Å</u>	<u>Sınır µg/ml</u>	<u>Minimum ölçülebilen Kons. µg/m<sup>3</sup></u>
Cd	6	2288	0,10-20	0,0002
Cr	20	3579	0,10-20	0,002
Cu	15	3247	0,05-20	0,001
Fe	20	3720	0,50-40	0,01
Ni	25	2320	0,20-20	0,04
Pb	10	2170	0,10-40	0,02

Komatani (44)' de yine cam elyafı filtrelerde toplanan atmosferik parçacıklarda 10 eser elementin tayinini yapmıştır.

Lynn E. Ranweiler ve Jarvis L. Mayers (45) yapmış oldukları bir çalışmada Delbag polistren filtreler üzerine topladıkları tek bir numunede 22 değişik elementi tayin etmişlerdir. Ayrıca hazırladıkları sentetik numunelerde yaptıkları analizlerde de yüksek verim elde etmişlerdir. Bu yöntemde Delbag filtre kağıtları üzerine toplanan numuneler 400°C de kül haline getirilip, asit sindirim bombasında HCl, HF ve HNO<sub>3</sub> ile çözünürleştirilmiş ve çeşitli matriks düzeltmeleri ve uygun seyreltmeler yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Beyer, Mernell (46) atmosferik parçacıklardaki Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, elementlerini AAS ile tayin etmeye çalışmış ve bu elementlerin en duyarlı bir şekilde tayin edilebilmeleri için çalışma şartlarını geliştirmiştir.

Purdue, Enrione, Thompson, Bonfield (47) membran filtreler üzerine topladıkları hava numunelerindeki ve iyotmonoklorür çözeltisinden geçirdikleri havadaki organik ve toplam kurşun analizini AAS ile yapmışlardır.

Hwang, J.Y. (39) AAS ile 17 eser elementin tayinini yapmış ve bu elementler için en duyarlı yöntemi geliştirmeye çalışmıştır. Hg, Pb, As, Se gibi eser elementlerin değişik numune toplama, önderiştirme ve alevsiz AAS ile tayin-

lerinde duyarlılığın ne derece değişeceğini incelemiştir. Bu yöntemde organik maddelerin uzaklaştırılması ve metallerin çözünebilir tuzlar haline getirilmesi için numune kül edilir (550°C, 1 saat). Kalan kısım HNO<sub>3</sub> te çözülerek analiz yapılır. Ancak yüksek sıcaklıktaki bu kül etme işlemi ile Pb, Zn, Cd, Sn, Sb, Hg gibi elementler kaybedilebilir. Bundan dolayı Gleit, C.E. ve Thompson (43,48) düşük sıcaklıkta kül etme üzerinde çalışmışlardır. Bu yöntemde yüksek frekanslı elektromanyetik alandan oksijen geçirilerek oksijen plazma meydana getirilir ve böylece aktive edilmiş oksijen numune ile reaksiyona girer. Bu yavaş yanma 50°C ile 250°C arasında olur. Siemer (49) karbon çubuklu atomizer kullanarak Hg, Se, Be, Cd, Pb, Ag elementlerinin en verimli bir şekilde tayin edilmesi üzerinde çalışmış ve çeşitli parametrelerin bu yöntem üzerine etkilerini incelemiştir.

Begnoche ve Risby (50) alevsiz AAS tekniği kullanarak az hacimde (20-300 lt) hava geçirilmesi ile polimer filtrelerde toplanan atmosferik parçacıklarda Al, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn tayini yapmışlar, yöntemin tekrarlanabilirliği ve zemin değerinin etkisi üzerinde değişik incelemeler yaparak en düşük tayin edebildikleri miktarları bulmuşlardır.

Deniz suyunda eser element tayini için de AAS çok kullanılan bir tekniktir. Bu metotla bir çok çalışma yapılmış olup ilginç örnekleri vardır. Bunlardan birisi Brooks ve Presley (51) deniz suyunda bakır tayininin Amonyum N-prolidin karbodithiota (APDC) ve Metil izobütil keton (MIBK) ek-



traksiyonu ürününde yapmışlardır.

Sachdev ve Robinson (52) AAS ile hava kirinde ve deniz suyunda Mn, Co, Ni, Fe tayini için yöntem geliştirmişlerdir.

Türkiye'de hava kirliliği konusunda yapılan çalışmalar Ankara üzerinde yoğunlaşmıştır. Ankara havasındaki SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, azotlu gazlar ve toplam parçacık miktarları (Total suspended particulate, TSP) tayini üzerinde çalışmalar yapılmış, eser element tayinleri ise sınırlı kalmıştır (53, 54, 55).

Hava kirinde bulunan eser elementlerin tayini için Ankara Nükleer Araştırma Merkezinde (ANAM) değişik çalışmalar yapılmıştır. Altan, T., Kut, D. ve Pamuk, F. (56) çalışmalarında Ankara hava kirinde bulunan eser elementler Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) yöntemi ile ölçmeye çalışmışlardır. Yine ANAM da yapılan bir çalışmada (42) hava kirindeki eser elementlerin NAA ve AAS ile tayinleri yapılmış ve iki yöntemin sonuçları karşılaştırılmıştır.

ODTÜ'de Ankara hava kirinde bulunan eser elementlerin Nötron Aktivasyon Analizi yöntemi ile tayini yapılmaktadır (57).

Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesinde Somer, G. hava kirliliği ve kömürde bulunan eser elementlerin puls polarografisi, anodik sıyırma voltametri ve özel seçici elektrotlar kullanarak tayin yöntemleri üzerinde çalışmalar yapmaktadır (58).

## I.7. BU ÇALIŞMANIN AMACI

Hava kirliliğini oluşturan önemli sebeplerden birisi olan eser elementlerin insan sağlığı ve çevre kirlenmesi yönünden etkileri çok büyüktür. Bu elementler yakıtlardan, endüstri artıklarından, motorlu araçlardan ve diğer yanma işlemleri sonucunda havaya karışırlar.

Bilindiği gibi hava kirliliği son yıllarda Ankara'da önemli bir sorun haline gelmiştir. Dolayısıyla Ankara havasındaki kirliliğin ve kirletici kaynakların üzerindeki araştırmalarda yoğunlaşmıştır. Havadaki kükürtlü ve azotlu gazların ve toplam asıllı parçacık miktarının tayinleri yapılmaktadır<sup>(53,54,55)</sup> Ankara hava kirinde bulunan eser elementlerin tehlikeli seviyede olup olmadığı çok önemli bir konudur. Bu konu üzerinde de son yıllarda çalışmalar artmıştır<sup>(42,56,58)</sup> Bilindiği gibi sonuçların birtek yöntemle verilmesi doğru ve sağlıklı bir yol değildir. Ancak değişik yöntemlerle elde edilen sonuçlar birbirini tuttuğu takdirde bu sonuçlar daha güvenilir olacaktır. Bu sebepten yapılan bu çalışmada önemli ağır eser elementler AAS ile tayin edilecek, her element için uygun ortam ve şartlar aranacaktır. Ayrıca hava kiri numunelerinin çözünürleştirilmesi için değişik yöntemler denenecektir. Bu yöntemlerden hangisi ile tekrar edilebilir ve duyarlılığı yüksek sonuçlar alındığı araştırılarak en uygun yöntem elde edilecektir.

## II. DENEYSEL ÇALIŞMA

### II. 1. ÖN HAZIRLIKLAR

Bu çalışmada yapılan analizlerin daha duyarlı olarak yapılabilmesi ve geliştirilen yöntem en uygun yan faktörlerin elde edilebilmesi için çeşitli ön denemeler yapılmıştır. Analizlerin duyarlılığının pek çok etkenlerle değişeceği açıktır. Bu etkenlerin incelenerek sonuçta duyarlılığı azaltmayacak ölçüye indirilmesi gerekir. Bu amaçla şu incelemeler yapılmıştır.

#### II. 1. 1. KULLANILAN SULARIN SAFLIĞI

Çeşme suyu, bakır kazanı bulunan distilasyon cihazından elde edilen su, cam distilasyon cihazından elde edilen su, üçlü distile ve üçlü distile-deiyonize su analiz edilerek metal konsantrasyonları ve iletkenlikleri incelenmiştir. Bu araştırma sonunda üçlü distile ve deiyonize edilmiş suyun deneylerimiz için en elverişli olduğu anlaşıldı. Deiyonize su, üçlü distile suyun mixed-bed(DOWEX) rezin kullanılarak iyonlarından arıtılması ile elde edilmiştir. Bu suların iletkenlikleri 1,5 mho dan küçüktür.

## II. 1. 2. STOK ÇÖZELTİLERİN KARARLILIĞI

Deneylerde kullanılacak olan standart stok çözeltilerin kararlılığı da önemlidir. Bu nedenle yapılan incelemede değişik zamanlarda metal konsantrasyonları AAS ile ölçülerek kalibrasyon eğrilerinin değişimi gözlemlendi. Stok çözeltilerin 1000 µg/ml konsantrasyonlarda kararlı olduğu görüldü. Bu nedenle stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak günlük çalışmalar için seyreltik çözeltiler hazırlanması gerekir (35).

## II. 1. 3. FİLTRE MATERYALİNDEKİ SAFSIZLIKLAR

Atmosferik parçacıkların üzerinde toplandığı polistiren ve cam elyafı filtreler içerdiği eser elementler bakımından literatürden (39) araştırılarak polistiren filtrelerin zemin değerlerinin daha az olduğu görüldü. Ayrıca filtre kağıdı ve reaktiflerden toplam olarak gelen eser element miktarı AAS ile ölçüldü. Değişik yöntemlerden elde edilen bu analiz sonuçları tablo 4, 6, 9 ve 17 de verilmiştir. Bu incelemelerden polistiren filtre kağıtlarının daha uygun olduğu anlaşıldı.

## II. 1. 4. KULLANILAN REAKTİFLERİN SAFLIĞI

Kullanılan asitler, iyonlaşma tamponları ve diğer reaktifler önemli bulaşmalar yaratırlar.

T a b l o : 4

Filtre materyalindeki elementler (39) (µg / cm<sup>2</sup>)

<u>Element</u>	<u>Cam yünü</u>	<u>organik membran</u>	<u>Gümüş membran</u>
Cd	...	0,005	...
Cr	0,08	0,002	0,006
Cu	0,02	0,006	0,002
Fe	4	0,03	0,3
Ni	< 0,08	0,001	0,1
Pb	0,8	0,008	0,2
Zn	160	0,002	0,01

Pek çok çalışmada pro-analiz standart reaktifler ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$  gibi) kullanılmıştır.  $HNO_3$ ,  $Cr$ ,  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Na$ ,  $Pb$  ve  $Si$  içerdiğinden önemli bulaşma kaynağıdır. Aynı şekilde  $HCl$  de  $Pb$  gibi birçok metali içeren bir reaktiftir. Ancak bu asitler distilasyon yoluyla saflaştırılabilir. ( $HCl$  asit  $HCl$  gazından doğrudan hazırlanabilir). Bazı çalışmalar için ampüller içinde ultra saflıkta asitler kullanılmıştır.

## II. 1. 5. CAM KAPLARDA BULAŞMA

Çalışmada cam kaplar da önemli derecede bulaşmalar yaratır. Onun için kaplar önce deterjanla yıkanarak ya ve film tabakaları temizlenir ve saf su ile yıkanır. Sonra seyreltik inorganik asitlerle çalkalanır. Çok daha hassas çalışmalarda kaplar  $HNO_3$  te bırakılıp bulaşan maddelerin ekstraksiyonu yapılabilir.

## II. 1. 6. ÇALIŞMA ŞARTLARININ SEÇİLMESİ

Çözelti haline getirilen atmosferik parçacıklardaki eser elementlerin AAS de tayinlerinin en duyarlı bir biçimde yapılabilmesini sağlamak amacıyla, bazı standart çözeltiler kullanarak aletin alev yüksekliği, bek ayarları, numune çekiş hızı, çalışma şartlarındaki konsantrasyonlarda kullanılacak en uygun dalga boyu ve diğer şartlar tesbit edildi. Bu şartların elde edilmesinde AAS ile yapılan çeşitli çalışmalardan faydalanılarak onlarla ne derece uygunluk sağlandığı araştırıldı (10,35,39).

## II. 1. 7. FİLTRELERDEKİ ESER ELEMENT DAĞILIMI

Üzerine atmosferik parçacıklar toplanmış olan filtrelerin değişik kısımlarından alınan parçalarda yapılan bazı eser element tayinlerinden, filtreler üzerindeki partikül ve konsantrasyon dağılımının tam homojen olmadığı görüldü. Elde edilen sonuçlar tablo 11 de verilmiştir.

## II. 1. 8. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada PERKIN ELMER MODEL 305-B Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (ODTÜ) ve Varian Techtron Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Fen Fakültesi, ANAM) kullanılmıştır. Havadaki eser element analizlerinde karbon elektrotlu grafit fırın kullanılmamasına rağmen aletin genel teori ve esasları, çalışma prensipleri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca alet üzerinde değişik parametrelerin incelenebilmesi için bilinen numunelerle denemeler yapılarak alevli yöntemle karşılaştırılmıştır.

## II. 1. 9. KALİBRASYON EĞRİSİ VE STANDART EKLEME YÖNTEMİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinden numunelere ait absorpsiyonlar okunduğundan kalibrasyon eğrisiyle mi yoksa standart ekleme yöntemiyle mi daha doğru olarak konsantrasyonların bulunacağı incelendi. Çalışma şartları sık sık değiştiğinden kalibrasyon

eğrisinin hergün yeniden hazırlanması gerekir, bu ise çok zaman aldığından daha duyarlı ve az zaman alıcı olan standart ekleme yönteminin kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varıldı.

## II. 1. 10. NUMUNE TOPLANMASI

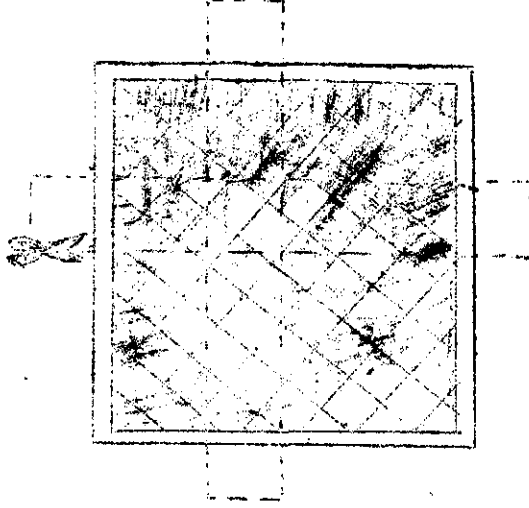
Hava numuneleri 24 saatlik sürelerde polistiren ve cam elyafı filtreler üzerine yüksek hacımlı hava pompaları (Gelman Hurricane Air Sampler and Gast Air Sampler) kullanılarak O.D.T.Ü. den toplanılmış, ayrıca bazı numuneler ise T.B.T.A.K. dan temin edilmiştir. O.D.T.Ü. deki numuneler biyoloji binasının üstünde kurulan küçük hava rasat istasyonundan toplanmıştır. 24 saat zarfında 2000 m<sup>3</sup> civarında hava filtrelerden geçmektedir. Pompa üzerindeki gösterge yardımıyla havanın başlangıç ve sonuç debisi ölçülüp, ortalama debiden o sürede filtreden geçen toplam hava miktarı hesaplanmaktadır. (EK) Bunun yanında filtrelerin numune almadan önce ve sonra tartılmasıyla havadaki toplam partikül miktarında (TSP) bazı numuneler için hesaplanmış, sonuçlar tablolarında verilmiştir. Numune toplanması sırasında pompaların çok hızlı çalıştırılması halinde toplanan partiküller filtrelerin geçirgenliğini zamanla yokederek toplayıcının motorunda aşırı zorlama sonucu arızalara sebebiyet verir. Ayrıca nemli ve rutubetli havalarda ıslanan filtre kağıdının yırtıldığı da tesbit edilmiştir. Hava numunelerinin toplandığı filtreler toplayıcılara takılırken teflon kaplanmış pens ve spatüller kullanılmıştır. Ayrıca numune-



lerin toplandığı bu filtreler NaOH ve deiyonize saf su ile temizlenmiş naylon torbalarda saklanmıştır.

## II. 1. 11. NUMUNE HAZIRLANMASI

Numuneler (8 x 10) (Inch) boyutlarındaki Delbag polistiren ve cam elyaflı filtre kağıtlarından hazırlanır. Bunun için kullanılacak yöntem uygun büyüklükte bir parça aşağıda görüldüğü şekilde teflon kaplı makasla kesilir. Alınan numunenin alanı kağıtla birlikte kesilen milimetrik kağıt yardımıyla hesaplanır. Numune gösterilen yöntemlerle çözülerek AAS analizi yapılır.



## II. 2. KULLANILAN YÖNTEMLER

Filtre kağıtları üzerine toplanan atmosferik parçacıklar aşağıda bahsedilecek olan değişik yöntemlerle çözüme çalışılarak AAS analizi yapılmıştır. Bu arada numuneleri çözüp analize hazırlarken olabilecek madde kayıpları araştırılmıştır. Bunun için aranan elementlerin stan-

dartlarından boş ve dolu filtre kağıtlarına belirli miktarlarda emdirilerek sentetik numuneler hazırlanmış ve numunelerle aynı yöntemler ve işlemler uygulanarak analiz edilmiştir. Standart çözeltiler, stok çözeltilerden deneyin yapıldığı gün seyreltilerek hazırlanmış, böylece beklemeden dolayı cam kaplarda olabilecek absorpsiyon önlenmeye çalışılmıştır. Numuneler çözülüp analize hazırlanarak geliştirilen uygun şartlarda AAS de absorbanları ölçülmüş ve standart ekleme yöntemi kullanılarak konsantrasyonlar hesap edilmiştir. sonuçlar  $1 \text{ m}^3$  havada bulunan ng eser element miktarı olarak verilmiştir ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

Bütün yöntemlerde analiz işlemi tatbik edilirken numune ile aynı şartlarda hazırlanan bir boş numune (analiz edilecek element hariç numunedeki bütün matriksleri içeren) beraber yürütülmüş ve analiz edilmiştir. Böylece filtre kağıdından ve kullanılan asitlerden gelen eser element miktarları tayin edilmiştir. Elde edilen miktarlar, kullanılan filtre kağıdının alanına bölünerek sonuçlar  $\text{ng}/\text{cm}^2$  biriminde tablolar halinde verilmiştir. Kullanılan yöntemlerde Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrasinin sıfır ayarı bu boş numune ile yapılarak sadece numuneden gelen eser element konsantrasyonu bulunmuştur. Kullanılan yöntemler numunenin toplandığı filtre materyaline göre değişmekte olup beş yöntemden dördü literatürde bulunmayan yeni çözümler uygulamalarıdır.

## II. 2. 1. YÖNTEM I

Numunelerin toplandığı cam elyafı (Glass Fiber) filtre kağıtlarınının 1/2 si Soxhlet cihazında 20 ml deiyonize saf su ile 8 saat ekstre edildi. Elde edilen çözelti 50 ml'ye tamamlanarak boş numune ile birlikte analiz edildi.

Boş numune için okunan değer numune için bulunan değerden çıkarılarak numunedeki eser element miktarına geçildi. Ayrıca sentetik numune ile de aynı işlem yapılarak yöntemin verimi hesaplandı.

#### II. 2. 2. YÖNTEM II

Numunelerin toplandığı cam elyafı filtre kağıtlarının 1/4 ü Soxhlet cihazında 3 ml dumanlı nitrik asitle ekstre edilerek ekstraksiyonun tam olup olmadığı incelendi. Elde edilen çözelti deiyonize saf su ile 50 ml hacime tamamlanarak ölçümler alındı. Bu esnada bir boş numune beraber yürütülerek reaktif ve filtre kağıdından gelen safsızlıklar tayin edildi.

#### II. 2. 3. YÖNTEM III

II. yöntemde filtre kağıdında çözünmeyen kısımların kaldığı görüldüğünden, bir başka yol denendi. Bu yöntemde 8x10 (Inch) cam elyafı filtre kağıtları üzerine toplanan hava numunelerininin 1/8 lik bir kısmı alınıp küçük parçalara ayrılarak asit bombasının teflon kabına kondu. Bunun üzerine 1:24:24 oranında  $H_2SO_4:HClO_4:HNO_3$  karışımından 5ml eklenerek kapağı kapatıldı ve kuruluğa kadar kum banyosunda buharlaştırıldı (2-4 saat). Filtre kağıdında çözünmenin tam olduğu görüldü, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 10 ml sıcak deiyonize saf suda çözüldü. Yine sıcakta süzülerek 50 ml'lik bir balon joje'ye alınıp beher ve filtre kağıtları bir kaç kez sıcak su ile yıkandıktan sonra süzüntüye eklendi.

#### II. 2. 4. YÖNTEM IV

Bir başka çözünürleştirici karışımda HF kullanılması denendi. Bu deneyde hava numunesinin toplandığı cam elyafı filtre kağıtlarınının 1/4 lük bir kısmı geri soğutucu altında

8:2:6 oranında 16 ml  $\text{HNO}_3$ : $\text{HCl}$ : $\text{HF}$  ile ekstre edilip elde edilen çözelti 50 ml'ye seyreltilerek eser element analizleri yapıldı.

## II.. 2. 5. YÖNTEM V

Buraya kadar denenen çözünürleştirme işlemlerinde cam elyafı filtrelerle çalışıldı. Ancak bazı hava numuneleri polistiren filtrelere toplanabilir, bu tip filtrelerdeki çözünürleştirme işlemi için cam elyafılarda olduğu gibi yeni bir metot denenmemiş daha önce yapılmış bir çalışmadan(32) faydalanılarak daha az zaman alıcı uygulaması aranmıştır. Böylece, bu yöntemin , tayini yapılmak istenen elementler için verimi araştırılmış ve diğer yöntemlerle olduğu gibi bu yöntemlede örnek hava kirliliği numuneleri analiz edilmiştir. Bu çalışmada Delbag Polistiren filtre kağıtları üzerine toplanan hava numunelerini çözmek için yaklaşık 8x 10(Inch)olan filtre kağıdından 1/4 civarında bir kısım alınarak parçalandı ve 100 ml'lik beherlere konuldu. Bu filtreler bir gece(12-16 saat) 400-425°C de fırında kül haline getirildi.

Külleleme yapıldıktan sonra kalan kısım asit sindirimi bombasının(PARR) teflon kabına kondu. Beherde kalan kısım teflon kaplanmış spatül ile kazandıktan sonra behere 4 ml %65  $\text{HNO}_3$  ve 1 ml %30  $\text{HCl}$  asit eklendi. Bu çözelti 60°C de 5 dakika ısıtıldı. Tekrar behere 2 ml %65  $\text{HNO}_3$  eklenerek 60°C 5 dakika ısıtıldı. Sonra yine soğutulularak teflon kaptaki

külün üzerine eklendi. Teflon kaptaki bu çözeltiye 3 ml %40  $\text{HF}$  eklenip kapağı kapatılarak paslanmaz çelik asit bombasının içine konuldu. Bomba 125°C de fırında 6 saat bekletilip soğutulduktan sonra buzdolabında -5°C ye kadar 2saat soğutuldu. Bundan sonra bombalar açılarak teflon kaplar çıkarılıp oda sıcaklığına gelinceye kadar beklendi. Daha sonra

teflon kaptaki bu çözelti 70°C de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kısım 10 ml 10 M HNO<sub>3</sub> içinde çözülerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve tekrar 10 ml 10 M HNO<sub>3</sub> te çözüldü. Bu numune, içinde 4 ml 8M HNO<sub>3</sub> te 6250 ppm La ve 2,5 ml 10.000 ppm Cs olan 25 ml'lik bir balon joje'ye aktarılıp teflon kaplar bir kaç defa deiyonize saf su ile yıkandıktan sonra bu çözelti balon joje'ye eklendi. Numune 25 ml'ye seyreltilerek Pb, Cu, Fe, Cd, Ni ve Cr tayinleri yapıldı.

### III . S O N U Ç L A R

AAS ile yapılan analizlerde değişik yöntemler kullanıldığından elde edilen sonuçlar o yöntemin başlığı altında verilmiştir. Her yöntemden elde edilen sonuçlar ilerde beraberce değerlendirilecektir. Hava kirine ait sonuçlar aynı numuneden alınıp aynı şartlarda çalışılan 3 örneğin ortalamasıdır. Sentetik numune de en az 3 denemenin ortalamasıdır. Ayrıca her çalışma için standart sapma değerler verilmiştir.

#### YÖNTEM I.

Hava numunesini içeren filtre kağıtlarının deiyonize su ile geri soğutucu altında ekstraksiyonu neticesi yapılan analizde Tablo 5. deki sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntemle ancak numunenin suda çözünebilen kısımları çözeltiye geçtiğinden yapılan analiz bütün eser elementler için tutarlı olmayıp, ancak suda çözünen metal tuzları için bir fikir vermesi bakımından önem taşımaktadır. Örneğin, bu yöntemle yağmurda çözünebilecek eser elementler hakkında kabaca bir fikir edinilebilir.

T a b l o : 5  
Hava numunesinin su ile ekstraksiyonu

ELEMENT	MİKTAR (ng/m <sup>3</sup> )
Pb	1171
Fe	2872
Cr	0

TARİH: 3/2/1975  
TSP : 56.188 µg/m<sup>3</sup>  
FİLTRE: Cam elyafı  
NUMUNENİN ALINDIĞI YER: ODTÜ

Bu yöntemle boş filtre kağıdı da deiyonize su ile ekstraksiyona tabi tutularak analiz edilmiş Tablo 6. daki sonuçlar elde edilmiştir.

T a b l o : 6  
Boş filtre kağıdının deiyonize su ile ekstraksiyonu

ELEMENT	ZEMİN DEĞERİ ng/cm <sup>2</sup>
Pb	2172
Fe	8175
Cr	0

Boş filtre kağıtları üzerine standart metal çözeltilerden belirli miktarlar endirilerek hazırlanan sentetik numune aynı yöntem tatbik edilerek analiz edilmiş ve

Tablo 7. deki sonuçlar elde edilip verim hesaplanmıştır.

T a b l o : 7

Sentetik numune ve verimi

ELEMENT	EKLENEN $\mu\text{g}$	ÖLÇÜLEN $\mu\text{g}$	% VERİM
Pb	100	74 $\bar{3}$	74 $\bar{3}$
Fe	500	260 $\bar{8}$	52 $\bar{1},6$
Cr	100	66 $\bar{2}$	66 $\bar{2}$

FİLTRE: CAM ELYAFI

YÖNTEM II

Cam elyafa filtreler üzerine toplanan hava numunesi nitrik asitle geri soğutucu altında ekstrakte edilmiş ve Tablo 8. deki değerler elde edilmiştir. Bu yöntemle filtrelerdeki partiküllerin tam bir şekilde çözünürleştirilemediği ve bir kısmın filtrede kaldığı görüldü.

T a b l o : 8

Hava numunesinin  $\text{HNO}_3$  ekstraksiyonu

ELEMENT	MİKTAR ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
I- Cu	12 $\bar{1}$
Cr	4 $\bar{1}$
Ni	33 $\bar{2}$
II- Fe	520 $\bar{30}$
Pb	120 $\bar{10}$

TARİH: I- 20/12/1975

II- 18/10/1975

FİLTRE: CAM ELYAFI

NUMUNENİN ALINDIĞI YER: TB TAK

Bu yöntemle boş filtre kağıtları ekstre edilerek elde edilen çözelti 50 ml'ye seyreltilip ölçümler yapılmış ve Tablo 9. daki sonuçlar elde edilmiştir. Elementin karşısındaki tire işareti bu elementin analizinin yapılmasını ancak aletin duyarlılık sınırı dışında olduğundan ölçülemediğini gösterir.

T a b l o : 9

Boş filtre kağıdının HNO<sub>3</sub> ekstraksiyonu

ELEMENT	MIKTAR (ng/cm <sup>2</sup> )
Cu	32 ± 6
Cr	0
Hi	-
Fe	795 ± 37
Pb	-

YÖNTEM III.

Cam elyafı filtreler üzerine toplanan partiküller, asit bombasının teflon kabında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> karışımıyla sıcakta çözünürleştirilerek yapılan ölçümler sonucunda Tablo 10. daki sonuçlar elde edilmiştir. Aynı yöntem HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> karışımıyla uygulandığında hava numunesi bulunan filtre kağıtlarının tam beyazlaşmadığı ve numune böylelikle tam olarak çözünürleştirilemediği anlaşılmıştır.



T a b l o : 10

Hava numunesinin  $H_2SO_4:HNO_3:HClO_4$  de çözülmesi

ELEMENT	MİKTAR (ng / m <sup>3</sup> )
Fe	971 ± 50
Cu	197 ± 12
Cd	5 ± 1
Cr	---
Ni	---

TARİH: 29/1/1974

TSP : 142.2  $\mu g/m^3$

FİLTRE: CAM ELYAFI

NUMUNENİN ALINDIĞI YER: METEOROLOJİ

Bu yöntem kullanılarak hava numunesini içeren filtre kağıdının değişik kısımlarından alınan parçalarda yapılan analizlerde Tablo 11. deki değerler elde edilmiştir.

T a b l o : 11

Aynı hava numunesinin iki değişik kısmının analizi

ELEMENT	1.KISIM (ng/m <sup>3</sup> )	2.KISIM (ng/m <sup>3</sup> )
Cu	71 ± 6	68 ± 6
Cd	5 ± 1	8 ± 2
Ni	---	---

TARİH: 16/2/1974

FİLTRE: CAM ELYAFI

TSP : 233.30  $\mu g/m^3$

NUMUNENİN ALINDIĞI YER: SAMANLIK BAĞLARI

Daha önce analiz edilip sonuçları Tablo 10.da verilmiş olan numunenin başka bir kısmı AAS'nin değişik çalışma şartlarında tekrar analiz edildiğinde Tablo 12.deki sonuçlar elde edilmiştir.

T a b l o : 12  
Hava numunesinin  $H_2SO_4:HNO_3:HClO_4$  analizi

ELEMENT	MİKTAR (ng/m <sup>3</sup> )
Cu	135 ± 8
Cd	5 ± 0,5
Ni	---

TARİH : 29/1/1974

FİLTRE: CAM BLYAFI

TSP : 142.2 µg/m<sup>3</sup>

NUMUNENİN ALINDIĞI YER: METEOROLOJİ

Bu yöntemin ne derece verimli ve uygulanabilir olduğunu anlamak için standart metal çözeltilerinden boş filtre kağıtları üzerine belirli miktarda eklenerek hazırlanan sentetik numune analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 13. de verilmiştir.

T a b l o : 13  
Sentetik numune ve verimi

ELEMENT	EKLENEN µg	ÖLÇÜLEN µg	% VERİM
Fe	560,0	135 ± 20	24,1 ± 3
Cu	12,7	9 ± 1	70,8 ± 5
Cd	11,24	5 ± 1	48,7 ± 5
Ni	5,87	---	---
Cr	6,00	---	---

FİLTRE: CAM BLYAFI

#### YÖNTEM IV

Bu yöntemle hava numunesi  $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$  karışımıyla geri soğutucu altında ekstraksiyona tâbi tutulmuş ve elde edilen çözeltinin analizi yapılarak Tablo 14. deki sonuçlar elde edilmiştir. Bu analizlerde cihazın sıfır ayarı boş numune ile yapılmıştır.

T a b l o : 14

Hava numunesinin  $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$  karışımında ekstraksiyonu

ELEMENT	MIKTAR (ng/m <sup>3</sup> )
Cr	0,00
Fe	359 ± 30
Pb	80 ± 11
Cu	24 ± 4

TARİH: 12/1/1975

TSP : 243.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

FİLTRE: CAM ELYAFI

NUMUNENİN ALINDIĞI YER: ODTÜ

#### YÖNTEM V

Önceki çalışmalardan daha farklı olan bu yöntemde, polistiren filtreler (MICROSORBAN 98, DELBAG LUFT FILTER, GERMANY) üzerine toplanan hava numuneleri önce kül haline getirilmiş ve sonra asit sindirim bombasında  $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}$  karışımı ile çözünürleştirilip analiz edilmiştir. Boş numu-

ne ise beraber yürütülerek cihazın sıfır ayarında kullanılmıştır. (Tablo 15).

T a b l o : 15

Asit bombasında HCl+HNO<sub>3</sub>+HF ile çözünürleştirme

ELEMAN	MIKTARI (ng/m <sup>3</sup> )
I- Pb	22 ± 4
Cu	209 ± 17
Ni	0,0
Mg	20 ± 2
II- Fe	4500 ± 140
III- Fe	3208 ± 130

TARİH: I- 13/10/1975

II- 19/6/1975

III- 30/10/1975

NUMUNENİN ALINDIĞI YER: ODTÜ

FİLTRE: DELBAG

Ankara havasındaki eser elementleri mevsimlere göre dağılışı hakkında bir fikir edinmek için en verimli görülen bu yöntemle seçilen mevsimlik örnek numuneler, analiz edilerek Tablo 16. daki değerler bulunmuştur. Cihazın sıfır ayarında boş numune kullanılmıştır.

T a b l o : 16

Değişik mevsimlerde bazı eser element miktarları

MEVSİM	ELEMENT	MİKTAR (ng/m <sup>3</sup> )
KIŞ	Pb	74
YAZ	Pb	98
KIŞ	Cr	8
YAZ	Cr	3
KIŞ	Cu	160
YAZ	Cu	82
KIŞ	Fe	3400
YAZ	Fe	4300

FİLTRE: DELBAG  
NUMUNENİN ALINDIĞI YER: ODTÜ

Bu yöntem kullanılarak boş filtre kağıdı ve reaktifler aynı işlemlerle çözünürleştirilerek analiz edilip Tablo 17. deki sonuçlar elde edilmiştir.

T a b l o : 17

Boş filtre kağıdı + reaktiflerin analizi

ELEMENT	MİKTAR (ng/cm <sup>2</sup> )
Pb	15 ± 2
Cu	24 ± 5
Ni	0,0
Mg	48 ± 7
Fe	730 ± 35

FİLTRE: DELBAG

Bu yöntemin ne derece verimli olduğunu anlamak için diğer yöntemlerde yapılan sentetik numune buradada hazırlanmıştır. Bunun için iki yol takip edilmiş birincisinde, üzerinde partikül bulunan ve eser element konsantrasyonu bilinen bir filtre kağıdına emdirilen belirli miktarlardaki metal çözeltileri analiz edilmiştir. Tablo 18. de elde edilen verim "SENTETİK 1" olarak gösterilmiştir. İkinci olarak boş filtre kağıtları üzerine emdirilen standart metal çözeltileri analiz edilerek verim Tabloda "SENTETİK 2" olarak gösterilmiştir.

T a b l o : 18

Boş ve Dolu filtre kağıtlarından hazırlanan sentetik numunenin verimi

ELEMENT	% VERİM	
	SENTETİK 1	SENTETİK 2
Cr	70 $\pm$ 7	68 $\pm$ 6
Fe	74 $\pm$ 5	76 $\pm$ 4
Cu	81 $\pm$ 6	77 $\pm$ 5
Pb	68 $\pm$ 7	51 $\pm$ 5

FİLTRE: DELBAG

#### IV. S Ö N Ü Ç E L E R İ N İ N Y Ö R Ü M Ü

Ankara hava kirinde bulunan eser element miktarlarının tayin edilmesi için de<sup>yeni</sup>ğişik yöntemlerin incelendiği bu çalışmada yapılan ön denemeler, elde edilen sonuçların ne derece sıhhatli olabileceği ve bazı parametrelerin uygulanan yöntemlere ve sonuçlarına nasıl etki edebileceği konusunda bilgi vermektedir. Bu çalışmaların yapılması deneylerde kullanılması gereken cihazlar, reaktifler ve şartların belirlenmesinde ve değişen şartların sonuçlar üzerine olan etkisini incelemek bakımında önemlidir. Hava kirinde tayin edilmesi istenen eser element miktarları çok az miktarda (ng seviyesinde) olduğundan analiz esnasında bir çok sebepten gelebilecek bulaşmalar sonuçların doğruluk derecesini büyük ölçüde etkileyebilmektedir.

Kullanılan distile suyun içinde bulunan safsızlıklar hava kirinden gelebilecek miktarlara yaklaşık olduğundan kullanılan suların metal iyonlarından tamamen arıtılmış olması gerekir. Bu nedenle yapılan ön denemeler sonucu üç kere distile edilmiş suyun içinde az da olsa eser element katyonlarından bulunabileceği anlaşıldığından, anyon ve katyon değiştiricisi karışık rezinler kullanarak üçlü distile suların deiyonize edilmeleri <sup>ortaya çıkmıştır.</sup> gerektigi Standart çözeltilerin düşük konsantrasyonlarda kararlı olmaması, duyarlılığı etkilediğinden bu tip çözeltilerin önceden hazırlanıp deney esnasında kullanmak yerine yüksek konsantrasyonda hazırlanmış standart stok çözeltilerden seyreltmeler

yapılarak günlük kullanımlarının uygun olacağı anlaşılmaktadır.

Hava kirinin toplandığı filtre kağıtlarındaki safsızlıklar da önemli olduğundan mümkün olan en düşük zemin değere sahip olan filtre materyalinin, organik membranlı DELBAG filtreler olduğu görülmüştür. Ayrıca deneylerde kullanılan asit ve diğer reaktiflerden safsızlıklar gelebileceğinden bunlardan deneylerde mümkün olduğu kadar az hacimde yapılan kullanımların deney duyarlılığını arttıracaktır. Analizlerde kullanılan cam kaplardan gelen bulaşmalar ve bazı yöntemlerde kullanılan HF in cam kaplar üzerindeki etkisi önemli olduğundan mümkün olduğu kadar teflon malzeme kullanma sonuçların duyarlılığını arttıracaktır. Numune toplanması, filtrelerin kesilmesi, parçalanması ve filtrasyon kademelerinde de bu tip bulaşmaların önüne geçmek teflon malzemeler kullanmakla mümkündür. Filtre kağıtları üzerine toplanan atmosferik parçacıklar kağıt üzerinde tam homojen bir dağılıma göstermediğinden analiz edilecek numunenin uygun kesilmesi şarttır. Çünkü filtrelerin ortasından geçen hava miktarı kenarlardan fazladır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin çalışması bir çok etkenlere dayandığından çalışma şartlarının ve parametrelerinin az da olsa değişmesi deneylerin tekrarlanabilirliğine etki eder. (59) Bu yüzden uygun çalışma şartlarının seçilip bunların bütün analizlerde mümkün olduğu kadar sabit tutulması gerekir. Örneğin Kadmiyum elementinin ab-



sorbansının lamba akımına ve kullanılan alevin durumuna son derece bağlı olduğu görülmüştür.<sup>(14)</sup> Ayrıca analizi istenen çözeltilerin içindeki diğer matrikslerin de önemli ölçüde etkileri olduğundan bunları azaltma yollarının aranması gerekmektedir. Örneğin fosfat, karbonat, iodat, asetat gibi anyonların miktarları fazla olduğunda kurşun absorbanı büyük ölçüde bastırılmaktadır. Bunu önlemek için EDTA çözeltisi kullanılabilir<sup>(60)</sup>.

Çalışmada kullanılan yöntemlerle değişik eser elementlerin miktarlarının tayin edilebilmesine rağmen bu yöntemlerin duyarlılığı değişik olup kendilerine has avantaj ve dezavantajları vardır. Bu nedenle yöntemlerin incelenerek verimlerinin araştırılması ve mukayeselerine gerek duyulmuştur. Bu yöntemlerin ne derece duyarlı olduğunu yapılan hava numunesi analizlerinden anlamak mümkün değildir. Bu nedenle sentetik olarak hava numunelerinin hazırlanıp analiz edilerek verimlerinin ölçülmesine gerek duyulmuştur.

Yöntem I olarak adlandırılan, hava numunelerin deiyonize saf su ile ekstraksiyonu işleminde numune içindeki sadece suda çözünebilen eser elementler hakkında bir fikir edinilebilir. Dolayısıyla bu yöntemin hava kirinde bulunan eser elementlerin tayininde kullanılamıyacağı açıktır. Ancak hava kirinde bulunan suda çözülen metal tuzları analizi için önem taşıyabilir. Sentetik numune standart çözeltilerden hazırlandığından yöntemin verimi hakkında bir bilgi veremez. Sentetik numunenin tamamen suda çözünür, hava kırı numunesinin ise büyük bir kısmı suda çözünmez. Buradaki verim suda çözünen elementler için değer taşımaktadır.

İkinci olarak uygulanan, cam elyafı filtreler üzerine toplanan hava kirindeki eser elementlerin  $\text{HNO}_3$  ekstraksiyonuna dayanan analizde ancak  $\text{HNO}_3$  te çözünebilen tuzlar çözeltilmeye alındığından bu yöntemin uygulanması da sakıncalıdır. Ekstraksiyon sonucu filtre kağıtlarında kalan renkli kısımların ve çözeltilenin tam berrak olmaması bu gözlemi kanıtlamaktadır.

Hava kirinin  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HClO}_4$  karışımıyla teflon kaplarda çözünürleştirmeye dayanan yöntem III te çözünürleştirme işlemi sonucunda geride kalan filtrelerin tam olarak beyaz bir görünüm arzemesi ve elde edilen çözeltilenin berraklığı tam bir çözünme sağlandığını göstermektedir. Bu yöntemde kullanılan asitlerin hacimlerinin az olması da bunlardan gelen bulaşmaları düşük ölçüde tutmaktadır.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamında bulunan kurşunu çözünürlüğü az olan  $\text{PbSO}_4$  olarak çökeltme ihtimali çözünürleştirme işlemi sırasında  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un beyaz dumanlarının tamamen uçurulması ile veya bu işlemin ve süzme işlemlerinin sıcakta yapılmasıyla önlenilebilmektedir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanmadan yapılan çözünürleştirmenin de tam olamadığı anlaşılmıştır. Bu yöntem kullanılarak aynı filtre kağıdının değişik kısımlarından alınan parçalarda yapılan analizlerden yaklaşık sonuçlar elde edilmesi (Tablo 11) yöntemin duyarlılığını kanıtlamaktadır. Ancak bu yöntemle elde edilen sonuçlarda (Tablo 10, 11, 12) Cr ve Ni tayini yapılamamıştır. Bunun sebebinin önce aletin duyarlılık sınırı dışında kalması nedeniyle olduğu sanılmışsa da, yapılan in-

celemde çözeltilde perklorik asit, kobalt, demir varlığında Cr ve Ni absorbanlarının azalmasına dayandığı anlaşılmıştır(61).

Bir çok çalışmada (61,62) hava-asetilen alevinde bakır, baryum, alüminyum, magnezyum ve kalsiyumun krom absorbanına etki ettiğine raslanmıştır. Nikel için kullanılan 232.0 nm dalga boyunda non-atomik absorpsiyonlar olmaktadır. Bu etkiler yükseltgen hava/asetilen alevi kullanılarak oldukça azaltılabilmektedir.

Yöntem IV olarak adlandırılan  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$  ekstraksiyonunda yalnız hava numuneleri analizi yapılmıştır. Bu yöntemde filtre kağıtlarında tahriplerden dolayı çözeltilde bulanıklıklar olmaktadır. Çözünürleştirmede kullanılan HF çam malzemesi içinde bulunan bu safsızlıklar çözeltiliye geçebilir. Bu ayrıca zaman alıcı bir yöntem olarak görülmektedir.

Beşinci olarak uygulanan, hava kiri içeren Delbag Polistiren filtrelerin asit bombasında  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$  ile çözülmesine dayanan yöntemle elde edilen çözelti kapalı bir sistem içinde ve teflon kaplarda olduğundan, süzme, aktarma işlemleri gerektirmediğinden avantajlı olduğu anlaşılmıştır. Bu yöntemle elde edilen çözeltinin tam olarak berrak olduğu ve filtre materyali kütleme sonucu uçurulduğundan atmosferik parçacıkların tam olarak asitle çözünürleştirilmesi bu yöntemi duyarlı kılmaktadır. Hazırlanan sentetik numunelerin bu yöntemle analizinde yüksek verim elde edilmesi

(Tablo 18) boş numune analizinden elde edilen zemin değerlerinin (Tablo 17) düşük olması da bunu kanıtlamaktadır. Ayrıca kullanılan reaktif miktarının az olması bulaşmalara azaltır. Bu yöntemin önemli dezavantajı zaman alıcı olmasıdır.

Tablolara bakıldığında boş numune değerlerinin rakam olarak hava numunelerine nazaran yüksek olduğu görülebilir. Ancak birimler farklı olup boş numune için  $\text{ng/cm}^2$ , hava numuneleri için  $\text{ng/m}^3$  olarak verilmiştir. Boş numune değerlerinden en yüksek demire aittir, bu da kullanılan asitlerden ileri gelmektedir. Genel olarak numunelerin analizinden elde edilen sonuçlara bakıldığında eser element miktarlarında önemli değişiklikler göze çarpmaktadır. Bunun nedeni numunelerin toplandığı yer, tarih, mevsim, sıcaklık, toz, rüzgar yönü ve değişimi, erazyon gibi meteorolojik şartların farklı olmasıdır.

Elde ettiğimiz sonuçlarla Ankara'da yapılan çalışmalardan (42, 56, 58) elde edilen sonuçları karşılaştırdığımızda çalışmalarımızda bir uygunluk olduğu görülmektedir. Bazı çok farklı değerlerin yukarıda bahsedilen sebeplerin değişik olmalarına dayandığı kuvvetle muhtemeldir.

Yaz mevsimine ait hava numunelerinden elde edilen değerlerin kış mevsimi değerlerinden düşük olması beklenmişse de bu çalışmalardaki sonuçlarda <sup>(Pb/Fe)</sup> bunun böyle olmadığı görülmektedir. Numune alınmasındaki günlük meteorolojik şart-

ların farklılığı, numunenin toplandığı yer ve eser element kaynakları bunun sebebi olmaktadır. Örneğin Pb özellikle taşıtların eksoz gazlarından kaynaklandığı için yaz ve kış mevsimi ile bağıntısı ancak yaz ve kış trafiğinin kalabalıklığı ile ilgili olup Ankarada yaz trafiğinin kış trafiğinden daha az yoğun olduğuda bilinmektedir. *Ancak* Numunelerin alındığı yerin bir sokak arası olmasında bir genelleme yapmanın doğru olamayacağını kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak polistiren filtreler yöntem V'i uygulamanın diğerlerine nazaran avantajlı olduğu ve veriminde iyi olması nedeniyle hava kirindeki eser elementlerin tayininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Cam elyafı filtrelerde toplanan atmosferik parçacıklardaki eser elementlerin tayini için de yöntem III önerilebilir.

## V. SONUÇLARIN DEĞERLENMESİ

Ankara hava kirinde bulunan eser elementlerin duyarlılıkla tayininde AAS de kullanılması gereken şartlar ve parametreler tesbit edildi. Elde edilen sonuçlar şu şekilde toplanabilir.

1. Değişik boş filtre kağıtları ve uygulanan yöntemde kullanılan reaktiflerden gelen eser element miktarları (zemin değerleri) tayin edilerek DELBAG polistiren filtre kağıtlarının en uygunu olduğu anlaşıldı.

2. Filtre kağıtlarının üzerinde toplanan partiküllerdeki eser element dağılımının tam homojen olmadığı deneylerle saptandı.

3. AAS de çalışma şartları her an için değişebildiğinden, kalibrasyon eğrilerinin kararlı olmadığı ve standart ekleme yönteminin daha duyarlı olduğu anlaşıldı.

4. Filtreler üzerinde toplanan atmosferik parçacıkları çözünürleştirmek için beş değişik yöntem uygulandı.

5. Polistiren filtreler için yöntem V in, cam elyafı filtreler için ise yöntem III, en uygun olduğu anlaşıldı.

6. Ankara havasında bulunan eser elementlerin tayini için değişik bölgelerden toplanan örnek numunelerde Pb, Cr, Ni, Fe, Cd ve Cu tayinleri yapıldı.

7. Sonuçların Ankara'da yapılan diğer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmasından arada genellikle bir uygunluk olduğu saptandı.

8. Denenen her yöntemle Ankara hava kirine ait örnek analizler yapılarak eser element miktarlarının hangi (analiz edilenler için) seviyelerde olduğu konusunda bir fikir edinildi.

EK: 1:

Numune toplanması sırasında filtre kağıdından geçen hava miktarının hesaplanması:

Bir Örnek:

Tarih: 29/1/1975 - 30/1/1975

Başlangıç debisi: 51 ft<sup>3</sup>/min

Bitiş debisi : 45 ft<sup>3</sup>/min

Başlangıç saati : 13<sup>58</sup>

Bitiş saati : 14<sup>35</sup>

Ortalama debi :  $\frac{51 + 45}{2} = 48 \text{ feet}^3/\text{min}$

Numune toplama süresi: 1477 min

Geçen hava miktarı :  $48 \text{ feet}^3/\text{min} \times 1477 \text{ min} \times 0,0283 \text{ m}^3/\text{feet}^3 = 2006,35 \text{ m}^3$   
hava geçmiştir.



## Ş E K İ L L E R İ N L İ S T E S İ

	<u>Sayfa</u>
1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	2
2. Sodyum'un Kısmi Enerji Seviye Diyagramı	4
3. Atomik ve Moleküler Absorpsiyon	6
4. Cr, Mg, Ag için Alev Absorpsiyon Profili	11
5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde ön Karıştırmalı Yakıcı	11
6. Numune Çekiş Hızı ile Absorbans Arasındaki Bağıntı	14
7. Oyuk Katotlu Lamba	14
8. Rezonans ve Nonrezonans'ın meydana gelişi	16
9. Sinyal Çoğaltıcı	18
10. Zemin Düzeltme Ünitesi	23

## T A B L O L A R I N L İ S T E S İ

1. Eser Elementlerin Belli Başlı Kaynakları ve İnsan Sağlığına Etkileri	43
2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Emisyon Spektrofotometresinin Tayin Limitinin Karşılaştırılması	45
3. Çalışma ve Analitiksel Parametreler	45
4. Filtre Materyalindeki Elementler	52
5. Hava Numunesinin Su ile Ekstraksiyonu	61

6. Boş Filtre Kağıdının Su ile Ekstraksiyonu
7. Sentetik Numune ve Verimi
8. Hava Numunesinin  $\text{HNO}_3$  Ekstraksiyonu 62
9. Boş Filtre Kağıdının  $\text{HNO}_3$  Ekstraksiyonu 63
10. Hava Numunesinin  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$  de Çözülmesi 64
11. Aynı Hava Numunesinin İki Değişik Kısmının Analizi 64
12. Hava Numunesinin  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$  de Çözülerek Analizi 65
13. Sentetik Numune ve Verimi 65
14. Hava Numunesinin  $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$  karışımında Ekstraksiyonu 66
15. Asit Bombasında  $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}$  ile Çözünürleştirme Sonucu Analiz 67
16. Değişik Mevsimlere Ait Bazı Eser Element Miktarları 68
17. Boş Filtre Kağıdı + Reaktiflerin Analizi 68
18. Boş ve Dolu Filtre Kağıtlarından Hazırlanan Sentetik Numune Verimi 69

FAYDALANILAN KAYNAKLAR

1. Kut, D., Kahraman, N., Gölge, T. "Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Genel Teori ve Çalışma Esasları", ANAM (1976)
2. Skoog, D.A., West, D.M. "Principles of Instrumental Analysis", s.123, Holt Rinehart and Winston Inc. USA (1971)
3. Clark, G.L. "The Encyclopedia of Spectroscopy", s.13, Reinhold Publishing Corp. New York (1970)
4. Walker, S., Straw, H. "Spectroscopy", s.1, Chapman and Hall Ltd., London (1966)
5. Skoog, D.A., West, D.M. "Principles of Instrumental Analysis", s.116, Holt Rinehart and Winston Inc. USA (1971)
6. Barrow, G.M., "Introduction to molecular Spectroscopy" s.80, Mc Graw Hill Book Company Inc., Tokyo (1962)
7. O'Haver, T.C., "Lectures on Atomic Absorption Spectrometry", University of Arizona Lecture notes (1973)
8. Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., "Instrumental Methods of Analysis", s.77, V.N. Reinhold Comp., Canada (1970)
9. Walker, S., Straw, H., "Spectroscopy", s.27, Chapman and Hall Ltd., London (1966)
10. "Analytical Data Given For the Elements Determined by Atomic Absorption", Varian Techtron Publ. USA (1973)
11. Ewing, G.W., "Instrumental Method of Chemical Analysis" s.179, Mc Graw Hill Book Comp., New York (1969)
12. Skoog, D.A., West, D.M. "Principles of Instrumental Analysis", s.129, Holt Rinehart and Winston Inc. USA (1971)
13. Ewing, G.W. "Instrumental Method of Chemical Analysis" s.182, Mc Graw Hill Book Comp. New York (1969)
14. "Hollow Cathode Lamp Technical Data", Varian Techtron Publ. USA (1973)
15. Robinson, J.W., "Undergraduate Instrumental Analysis" s.140, Marcel Dekker Inc. New York (1973)

16. Ibid., s.145
17. L'Vov, B.V., Spectrochim. Acta, 24B, 53(1968)
18. Massmann, H., Spectrochim. Acta, 23B, 215(1968)
19. West, T.S., Williams, K., Anal. Chim. Acta, 27, 45(1969)
20. Donega, H.M., Burgess, T.E., Anal. Chem., 42, 1521(1970)
21. Welz, B., Wiedeking, E.Z., Anal. Chem., 121(1970)
22. Zeeman, P.B., Butler, L.R.P., Appl. Spectry 16, 120(1962)
23. Kahn, H.L., Food Eng., 37, 105 (1965)
24. Willis, J.B., Anal. Chem., 34, 614(1962)
25. Pulido, P., Fuwa, K., Vallee, B.L., Anal. Biochem., 14, 393(1966)
26. Fuwa, K., Pulido, P., Mc Kay, R., Vallee, B.L., Anal Chem.  
36, 2407(1964)
27. Parker, M.M., Humoller, F.L., Mahler, D.J., Clin. Chem. 13, 40,  
(1967)
28. Burrows, J.A., Heerdt, J.C., Willis, J.B., Anal. Chem., 37,  
579(1965)
29. Fuller, C.W., Atomic Abs. Newsletter, 14, 73(1975)
30. Swerre, H.O., Anal. Chem. Acta, 55, 439(1971)
31. Lech, F.J., Siemer, D., Woodruff, R., Environ. Scien. and  
Tech., 8, 840(1974)
32. Ranveiler, L.E., Moyers, J.L., "Trace Element Analysis"  
Lab. of Atmospheric Analysis, s.18, Department of Chem.  
, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721(1973)
33. Rosin, J., "Reagents Chemicals and Standarts", D. Von  
Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J., (1972)
34. Harley, J.H., Wiberley, S.E., "Instrumental Analysis"  
s.199, John Wiley and Sons Inc. New York (1964)
35. Pickford, C.J., Rossi, G., Atomic Abs. Newsletter, 14, 78, (1965)
36. Robinson, J.W., "Undergraduate Instrumental Analysis"  
s.44, Marcel Dekker Inc. New York(1973)

37. Ranveiler, L.E., Moyers, J.L., "Trace Element Analysis" Lab. of Atmospheric Analysis, s.27, Department of Chem., University of Arizona, Tucson, Arizona 85721 (1973)
38. Lee, E.R. Jr., Lehmden, D.J.V., "Trace Metal Pollution in the Environment", Environmental Protection Agency, National Environmental Research Center, Division of Atmospheric Surveillance, Research Triangle Park, N.C. 27711 (1973)
39. Hwang, J.Y., Anal. Chem., 44, 14 (1973)
40. Williamson, S.J., "Fundamentals of Air Pollution", Addison Wesley Publ. Corp., USA (1973)
41. Johnstone, H.F., Moll, A.J., "Formation of Sulfuric Acid in Fogs", Ind. Eng. Chem. 52, 861 (1960)
42. Pamuk, F., Kahraman, N., Kut, D., "Hava Kirinde Bulunan Eserelementlerin Enstrumental Nötron Aktivasyon Analizi yöntemi ve Atomic Absorpsiyon Spektrometresi ile ölçülmesi", ANAM, Nisan (1975)
43. Thompson, R.J., Forgan, G.B., Purdue, L.J., Atomic Abs. Newsletter, 9, 53 (1970)
44. Kometani, T.Y., Bove, J.L., Nathanson, B., Siebenberg, S., Magyar, M., Environ. Scien. and Tech., 5, 1134 (1972)
45. Ranveiler, L.E., Moyers, J.L., "Trace Element Analysis" Lab. of Atmospheric Analysis, s.4, Department of Chem., University of Arizona, Tucson, Arizona 85721 (1973)
46. Beyer, Merrel, Atomic Abs. Newsletter, 8, 23 (1969)
47. Purdue, L.J., Enrione, E.R., Thompson, R.J., Bonfield, B.A., Anal. Chem., 45, 527 (1973)
48. Gleit, C.E., Amer. J. Med. Electron, 2, 112 (1973)
49. Siemer, D.D., Woodruff, R., Spectrochim. Acta, 29, 269, (1974)
50. Begnoche, B.C., Risby, T.H., Anal. Chem. 47, 1041 (1975)
51. Brooks, R.R., Presley, B.J., Kaplan, I.R., Anal. Chim. Acta, 38, 321 (1967)

