

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE BULUNAN BAZI ESER
TÜRLERİN AKIŞA ENJEKSİYON SİSTEMİ İLE ATOMİK
SPEKTROMETRİK TAYİNLERİ**

**Hazırlayan
Serkan ŞAHAN**

**Danışman
Doç. Dr. Uğur ŞAHİN**

Doktora Tezi

**Kasım 2012
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE BULUNAN BAZI ESER
TÜRLERİN AKIŞA ENJEKSİYON SİSTEMİ İLE ATOMİK
SPEKTROMETRİK TAYİNLERİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Serkan ŞAHAN**

**Danışman
Doç. Dr. Uğur ŞAHİN**

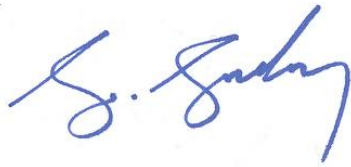
**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından FBD-09-713 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Kasım 2012
KAYSERİ**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Serkan şAHAN

İmza :



“Çeşitli Örneklerde Bulunan Bazı Eser Türlerin Akışa Enjeksiyon Sistemi İle Atomik Spektrometrik Tayinleri” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Serkan ŞAHAN

Danışman

Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Doç. Dr. Uğur ŞAHİN danışmanlığında Serkan ŞAHAN tarafından hazırlanan “Çeşitli Örneklerde Bulunan Bazı Eser Türlerin Akışa Enjeksiyon Sistemi İle Atomik Spektrometrik Tayinleri” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

30.11.2012

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Latif ELÇİ

Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Üye : Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 25/12/2012 tarih ve 2012/60-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

25/12/2012.



Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Kimya Anabilim Dalı'nda lisansüstü öğrenimim boyunca, öncelikle akademik anlamda, yüksek tecrübe ve bilgileriyle derslerimde ve çalışmalarımda beni yönlendiren, üstün bilimsel ahlakıyla beni yetiştiren, insani ilişkilerde de sonsuz desteğiyle gelişmeme katkıda bulunan tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Uğur ŞAHİN'e, tez çalışmalarım boyunca kurduğum sistemlere üstün teknik bilgi ve yeteneğiyle destek veren, problemlerime anlayışla çözümler sunarak beni her alanda motive eden çok değerli hocam Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'e, engin bilgisi ve yardımseverliğiyle desteğini hep yanımda hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Şenol KARTAL'a, çalışma disiplininin şekillenmesinde büyük katkıları olan ve iyi bir kimyacı olmam için elinden geleni yapan eski oda arkadaşım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN'a, birçok konuda bana koşulsuz destek veren çalışma arkadaşım ve değerli hocam Arş. Gör. Dr. Şerife SAÇMACI'ya tez izleme komitemde yer alarak değerli görüşlerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'ya, akademik çalışmalarımı destekleyen bölüm başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a, öğrenim hayatım boyunca bana sabrederek sevgisiyle ve yakın ilgisiyle destek veren değerli eşim Hilal ŞAHAN'a, çocuklarım Ertuğrul ve Fazlı Emre'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serkan ŞAHAN

Kayseri, Kasım 2012

ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE BULUNAN BAZI ESER TÜRLERİN AKIŞA ENJEKSİYON SİSTEMİ İLE ATOMİK SPEKTROMETRİK TAYİNLERİ

Serkan ŞAHAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Kasım 2012

Danışman: Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

KISA ÖZET

Bu çalışmanın ilk uygulamasında çeşitli su örneklerinde ve farmasetik krem numunelerindeki bizmutun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Sistemde Bi(III) iyonlarının ayırma/zenginleştirilmesi için Lewatit MonoPlus TP207 imminodiasetat şelatlayıcı reçinesi kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiştir. Girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Doğruluk testi TMDA-64 Göl Suyu sertifikalı referans maddesi ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem çeşitli su numuneleri ile krem örneklerinde Bi tayini için kullanılmıştır. İkinci uygulamada ise yüksek tuz içerikli numunelerde ultra eser düzeyde bulunan Pb(II) iyonlarının grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Sistemde Pb(II) iyonlarının ayırma/zenginleştirilmesi için aynı reçine kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiş ve girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Sertifikalı referans madde olarak CRM403 deniz suyu kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem bazı deniz suyu ve hemodiyaliz konsantrat numunelerine uygulanmıştır. Son uygulamada bazı içilebilir su numunelerine ultra eser düzeyde bulunan Cd(II)'nin soğuk buhar atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Sistemde Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla aynı reçine kullanılmıştır. Sistem değişkenleri ve yöntemin analitik parametreleri optimize edilmiş ve girişim yapan türlerin etkisi incelenmiştir. Sertifikalı referans madde olarak LGC6019 Thames Nehri suyu kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem çeşme suyu, yer altı suyu ve mineralli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akışa Enjeksiyonlu Analiz, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Ayırma/Zenginleştirme, Bizmut, Kurşun, Kadmiyum

FLOW INJECTION ATOMIC SPECTROMETRIC DETERMINATION OF SOME TRACE SPECIES IN VARIOUS SAMPLES

Serkan ŞAHAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph.D. Thesis, November 2012

Thesis Supervisor: Assoc.Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

Abstract

In the first application of this study, a new flow injection analysis system was built up for flame atomic absorption spectrometric determination of bismuth in various water and pharmaceutical cream samples. Lewatit MonoPlus TP207 imminodiacetat chelating resin was used for separation/preconcentration of Bi(III) ions. The system variables and analytical parameters of the method were optimized. The effects of interferents were investigated. The accuracy test was achieved with TMDA-64 Lake Water certified reference material. The developed method was used for the determination of Bi in various water and cream samples. In the second one, a new flow injection analysis system was built up for graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace level of Pb(II) in high salt content samples. The same resin was used for separation/preconcentration of Pb(II) ions. The system variables and analytical parameters of the method were optimized and the effects of interferents were investigated. CRM403 Seawater was used for the analyse of certified reference material. The developed method was used for the analysis of some seawater and haemodialysis concentrate samples. In the last one, a new flow injection analyse system was built up for cold vapor atomization atomic absorption spectrometric determination of ultra trace level of Cd(II) in some potable water samples. The same resin was used for preconcentration of Cd(II) ions. The system variables and analytical parameters of the method were optimized and the effects of interferents were investigated. LGC6019 Thames River Water was used for the analyse of certified reference material. The developed method was used for the analysis of tap, underground and mineral water samples with satisfactory results.

Keywords: Flow Injection Analysis, Atomic Absorption Spectrometer, Separation/Preconcentration, Bismuth, Lead, Cadmium

İÇİNDEKİLER

ÇEŞİTLİ ÖRNEKLERDE BULUNAN BAZI ESER TÜRLERİN AKIŞA ENJEKSİYON SİSTEMİ İLE ATOMİK SPEKTROMETRİK TAYİNLERİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
 GİRİŞ	 1

1. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	5
1.2. Işık Kaynakları.....	5
1.2.1. Oyuk Katot Lambaları	5
1.2.2. Çok Elementli Lambalar	7
1.2.3. Yüksek ışımalı lambalar	7
1.2.4. Buhar boşalım lambaları.....	7
1.2.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	8
1.3. Atomlaştırıcılar	8
1.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar	8
1.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	9

1.3.2.1 Elektrotermal Atomlaştırıcılar	9
1.3.2.2 Soğuk Buhar Ve Hidrür Oluşturmalı Atomlaştırıcılar	14
1.4. Monokromatör	17
1.5. Alıcı.....	17
1.6. AAS'nin Analitik Performansı İle İlgili Terimler.....	17
1.6.1. Duyarlık	17
1.6.2. Doğruluk	17
1.6.3. Kesinlik	17
1.6.4. Gözlenebilme Sınırı.....	18
1.6.5.Tayin Sınırı.....	18
1.7. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini	18
1.7.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	18
1.7.2. Standart Ekleme Yöntemi	19
1.8. AAS'de Girişimler.....	19
1.8.1. Kimyasal Girişimler.....	19
1.8.2. Fiziksel Girişimler	20
1.8.3. İyonlaşma Girişimi.....	20
1.8.4. Zemin Girişimi	20
1.8.5. Spektral Girişimler	21
1.9. Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri	21
1.9.1. Akışa Enjeksiyon Düzeneklerinin Temel Bileşenleri.....	21
1.10. Analitler Hakkında Ön Bilgi.....	23
1.10.1. Bizmut	23
1.10.2. Kurşun.....	24
1.10.2.1. Yiyecek ve İçeceklerde Kurşun.....	25
1.10.2.2. Topraklarda Kurşun.....	25
1.10.2.3. Diyaliz Konsantratlarında Kurşun.....	25
1.10.2.4. Kurşunun Günlük Alım Miktarı	26
1.10.2.5. Kurşunun Metabolik Ve Toksik Etkileri	26
1.10.3. Kadmiyum	27

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Cihaz ve Teknik Donanım	29
2.1.1 Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri	29
2.1.1.1. FI-FAAS Sistemi	29
2.1.1.2. FI-GFAAS Sistemi	31
2.1.1.3. FI-CVAAS Sistemi	34
2.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	36
2.2. Kullanılan Reaktifler	37
2.3. Örneklerin Hazırlanışı.....	40
2.3.1. FI-FAAS.....	40
2.3.2. FI-GFAAS.....	41
2.3.3. FI-CVAAS.....	42
2.4. Yöntem	42
2.4.1. FI-FAAS.....	42
2.4.2. FI-GFAAS.....	43
2.4.3. FI-CVAAS.....	44

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Çeşitli Örneklerde Bulunan Eser Düzeydeki Bizmut'un Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası FAAS ile On-line Tayini	45
3.1.1. Ortam Asitliğinin Etkisi	45
3.1.2. Elüent Cinsinin ve Derişiminin Etkisi.....	46
3.1.3. Elüent Akış Hızının Etkisi.....	47
3.1.4. Elüsyon Süresinin Etkisi.....	47
3.1.5. Örnek Akış Hızının Etkisi	48
3.1.6. Reçine Miktarının Etkisi	49
3.1.7. Analit Derişiminin Etkisi.....	49
3.1.8. Matriks Etkisi.....	49
3.1.9 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	51
3.1.10 Sertifikalı Referans Madde Analizleri	51

3.1.11. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	51
3.2. Yüksek Tuz İçerikli Numunelerde Ultra Eser Düzeydeki Pb(II)'nin Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası GFAAS ile On-line Tayini	53
3.2.1. pH Etki	53
3.2.2. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisi	54
3.2.3. Tampon Derişiminin Etkisi	54
3.2.4. Tamponlama Süresinin Etkisi.....	55
3.2.5. Kalıcı Matriks Düzenleyici'nin Oluşturulması	56
3.2.6. Elüent Hacminin Etkisi	57
3.2.7. Elüent Akış Hızının Etkisi.....	57
3.2.8. Reçine Miktarının Etkisi	58
3.2.9. Örnek Akış Hızının Etkisi	59
3.2.10. Matriks Etkisi.....	60
3.2.11 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	60
3.2.12 Sertifikalı Referans Madde Analizi	61
3.2.13. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	62
3.3. Çeşitli Su Örneklerinde Ultraeser Düzeyde Bulunan Cd(II)'nin On-line Katı Faz Ekstraksiyonlu Zenginleştirme Sonrası Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini	63
3.3.1 pH Etkisi	63
3.3.2. Elüent Derişiminin Etkisi	63
3.3.3. NaBH ₄ Çözeltilsinin Derişiminin Etkisi	64
3.3.4. NaOH Çözeltilsinin Derişiminin Etkisi	65
3.3.5. Elüent Akış Hızının Etkisi.....	66
3.3.6. Örnek Akış Hızının Etkisi	66
3.3.7. Karıştırma Sarmalı Uzunluğunun Etkisi.....	68
3.3.8. İnert Gaz (Ar) Akış Hızının Etkisi	68
3.3.9. Reçine Miktarının Etkisi	69
3.3.10. Girişim Yapan Türlerin Etkisi.....	70
3.3.11. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirmesi	70
3.3.12. Yöntemin Doğruluk Testi.....	71
3.3.13. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	71

4. BÖLÜM

TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. FI-FAAS.....	73
4.2. FI-GFAAS.....	75
4.3. FI-CVAAS.....	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ.....	90

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CVAAS	Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FIA	Akışa Enjeksiyonlu Analiz
FIFAAS	Akışa Enjeksiyonlu Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FIGFAAS	Akışa Enjeksiyonlu Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FICVAAS	Akışa Enjeksiyonlu Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
THGA	Çapraz Isıtmalı Grafit Atomlaştırıcı
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Kütle Spektrometresi
XRF	X-Işınları Floresans Spektrometresi
DL	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
PP	Peristaltik Pompa
V	Pinch Valf

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Alev türleri.....	9
Tablo 1.2. Bazı elementlerin içme sularındaki WHO tarafından belirlenen sınır değerleri.....	28
Tablo 2.1. Tayin edilen elementler için çalışma şartları.....	37
Tablo 2.2. Pb analizi için kullanılan grafit fırın programı.....	37
Tablo 2.3. Lewatit MonoPlus TP207 reçinesinin özellikleri.....	40
Tablo 3.1. Tolere edilebilir maksimum matriks iyon derişimleri.....	50
Tablo 3.2. Yöntemin analitik ölçütleri.....	51
Tablo 3.3. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları	52
Tablo 3.4. Çeşitli su ve krem numunelerinde Bi analizi sonuçları	52
Tablo 3.5. Krem numunelerinin Bi içeriği.....	53
Tablo 3.6. Pirolitik kaplı platformlu THGA grafit fırınına uygulanan W-Rh kaplamanın işlem basamakları.....	56
Tablo 3.7 Pb(II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi	60
Tablo 3.8. Yöntemin analitik ölçütleri.....	61
Tablo 3.9. Sertifikalı referans madde Pb(II) içeriği ve analiz sonucu	61
Tablo 3.10. Deniz suyu ve diyaliz konsantratlarının Pb(II) derişimleri.....	62
Tablo 3.11. Cd(II) analizinde yabancı iyonların etkisi	70
Tablo 3.12. SRM analiz sonuçları.....	71
Tablo 3.13. Bazı su numunelerinde Cd(II) tayin sonuçları.....	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. AAS'nin blok şeması.....	6
Şekil 1.2. Oyuk katot lambası.....	6
Şekil 1.3. Grafit tüplü bir fırının basit şeması.....	10
Şekil 1.4 Massman fırını.....	10
Şekil 1.5. Elektrotermal atomlaştırıcı ve parçaları.....	11
Şekil 1.6. L'vov platformda sıcaklık-zaman grafiği.....	11
Şekil 1.7. Pb sinyalleri.....	15
Şekil 1.8. Hidrür oluşturma düzeneği.....	16
Şekil 1.9. Akışa enjeksiyon sisteminin temel düzeneği.....	21
Şekil 1.10. 6 Geçişli enjeksiyon vanasının çalışma prensibi.....	22
Şekil 1.11. Reaktör çeşitleri.....	23
Şekil 2.1. FI-FAAS sistemi.....	29
Şekil 2.2. FI-FAAS sisteminin akış diyagramı.....	30
Şekil 2.3. FI-FAAS sisteminin blok diyagramı.....	31
Şekil 2.4. FI-GFAAS sistemi.....	32
Şekil 2.5. FI-GFAAS sisteminin çalışma basamakları.....	33
Şekil 2.6. Akışa enjeksiyon sisteminin (FIA-GFAAS) blok diyagramı.....	34
Şekil 2.7. FI-CVAAS sistemi.....	35
Şekil 2.8. FI-CVAAS sisteminin blok diyagramı.....	36
Şekil 3.1. Ortam asit derişiminin bizmut sinyalleri üzerine etkisi.....	46
Şekil 3.2. Elüent cinsinin ve derişiminin bizmut sinyallerine etkisi.....	46
Şekil 3.3. Elüent akış hızının bizmut sinyalleri üzerine etkisi.....	47
Şekil 3.4. Elüsyon süresinin bizmut sinyallerine etkisi.....	48
Şekil 3.5. Örnek akış hızının bizmut sinyallerine etkisi.....	48
Şekil 3.6. Reçine miktarının bizmut sinyallerine etkisi.....	49
Şekil 3.7. 0.2-1 mg L ⁻¹ Bi(III) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	50
Şekil 3.8. Pb ²⁺ iyonlarının tutunma verimine pH nın etkisi.....	53
Şekil 3.9. Pb(II) iyonunun elüsyon verimine elüent derişimi ve cinsinin etkisi.....	54
Şekil 3.10. Kolon şartlandırma verimine tampon derişiminin etkisi.....	55
Şekil 3.11. Kolon şartlandırma verimine tamponlama süresinin etkisi.....	55
Şekil 3.12. Elüent hacminin sinyallere etkisi.....	57
Şekil 3.13. Elüent akış hızının analit sinyallerine etkisi.....	58

Şekil 3.14. Reçine miktarının analit sinyallerine etkisi.....	59
Şekil 3.15. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi.....	59
Şekil 3.16. Cd(II) iyonlarının tutunma verimine pH'nın etkisi.....	63
Şekil 3.17. Cd(II) sinyallerine H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	64
Şekil 3.18. NaBH ₄ derişiminin analit sinyalleri üzerine etkisi.....	65
Şekil 3.19. NaOH derişiminin analit sinyalleri üzerine etkisi.....	66
Şekil 3.20. Elüent akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi.....	67
Şekil 3.21. Örnek akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi.....	67
Şekil 3.22. Karıştırma sarmalının analit sinyalleri üzerine etkisi.....	68
Şekil 3.23. Ar akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi.....	69
Şekil 3.24. Reçine miktarının analit sinyalleri üzerine etkisi.....	69

GİRİŞ

Günümüzde sanayileşme arzulanan gelişmiş bir yapay çevrenin oluşturulması için gerekli olan sosyo-ekonomik gelişmenin bir ön koşulu olarak kabul edilmektedir; ancak sanayileşmenin düzensiz, plansız ve doğal çevreyi dikkate almayan teknoloji kullanımı ile gerçekleştirilmesi çevre sorunlarının oluşmasına ortam hazırlayan unsurların başında gelmektedir.

Sanayileşme ve teknolojik gelişme bir yandan doğal kaynakların tüketilmesine ve aşırı istismarına neden olurken diğer yandan üretim sonucunda yan ürün olarak tüketime sunulamayan katı, sıvı ve gaz şeklindeki atıklarını çevreye bırakarak kirlenmeye neden olmaktadır.

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde ise kalkınmayı hızlandırmak amacıyla çevreyi dikkate almayan ve uzun vadeli tercihler yerine kısa vadeli tercihleri yeğleyen sanayileşme politikalarının içinde bulundukları özel koşullar, sanayileşmeden kaynaklanan kirlenmeyi daha da arttırmaktadır. Örneğin, sanayinin kentlerin çevresinde yoğunlaşması, hatta bazı küçük ve orta ölçekli kuruluşların kentsel alanlar içinde yer alması kirlenme olgusunun yarattığı olumsuzlukları daha da arttırmaktadır[1].

Son yıllarda analitik kimyanın en önemli dalı haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. Bu sebeple elektronikten ziraate kadar pek çok değişik alanda, eser elementlerin etkileri araştırılmıştır. Eser element analizinin öneminin artmasının nedenlerinden birisi de modern teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki malzemeye olan ihtiyaçtır. Bu sebeplerle pek çok alanda sistematik eser element analizleri yapılmış ve bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır.

Eser element analizi terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik

maddeler olabilir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Eser analizde problemler örnek alma basamağı ile başlar. Özellikle katılar, homojen olmayan eser element dağılımı gösterebilir. Bu durumda örnek alma başlı başına önemli bir problem olabilmektedir. Uygun örneğin alınması halinde, örnekteki eser türlerin tayininde kullanılacak aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar diğer bir problemi oluşturur. Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi taktirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır. Bu işlemler arasında birlikte çöktürme, kromatografik yöntemler, elektrobiriktirme ve sıvı-sıvı ekstraksiyon sayılabilir [2-6].

Akışa enjeksiyonlu analiz sistemleri, analizlerde laboratuvar maliyetlerini düşürmesi, analiz için gerekli olan zamanı ve madde sarfiyatını oldukça azaltması ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin diğer yöntemlere göre daha yüksek olması gibi avantajlara sahip olduğundan son yıllarda hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir[7]. Son beş yılda eser elementlerin ayırma ve zenginleştirme işlemleri sonrasında tayini için akışa enjeksiyon sistemlerinin kullanımı dünyada büyük ölçüde yaygınlaşmıştır. Bu sistemlerin değişik konfigürasyonları farklı cihazlarla birlikte kullanılarak yeni sistemler oluşturulmaktadır [8-17].

Bu çalışmalar arasında ekstraksiyon amaçlı katı faz olarak dimerkaptosüksinik asitle kimyasal olarak modifiye edilmiş mezoporöz titanyum dioksit [18], ditiyokarbamat ile modifiye edilmiş Merrifield reçinesi [19], Salen-Cu kompleksinin stiren ve divinilbenzen ile polimerizasyonu sonucu oluşturulan imprinted reçine [20], Salen Che [21], Amberlite IRA-410 [22], 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-2 [23], Chelite Che [24] ve Cyanex 301 ile modifiye edilmiş oktadesil bağlı silika[25] gibi reçineler mevcuttur.

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometreleri ile ultra eser düzeydeki ağır metal ve metaloidlerin analizi yapılabilmektedir. Organik matriksin parçalanabilme özelliği sebebiyle tercih edilir; ancak inorganik matriks analizlerde birçok probleme neden olur. Seyreltme işlemi bu problemleri çözebilse de analit derişimi azaldığı için tercih edilmez.

Bu yüzden inorganik matriksi yoğun olan numunelerde ayırma işlemi yapmak zorunlu hale gelir. Literatürde GFAAS ile analiz öncesi örneğe ayırma işleminin uygulandığı birçok çalışma mevcuttur[26-28].

Eser elementlerin GFAAS ile analizi öncesi hat üstü ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin uygulandığı çalışmalar ise yaygın hale gelmiştir[29-34].

Literatürde birçok örnekte kadmiyum tayini yapılan çok sayıda çalışma mevcuttur. Spektrofotometri [35-39], elektroanalitik yöntemler [40-43], indüktif eşleşmiş plazmalı optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [44-46], indüktif eşleşmiş plazmalı kütle spektrometrisi (ICP-MS) [47], X ışınları floresansı spektroskopisi (XRF) [48-50], alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) [51-59] ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) [60-64] yöntemleri kadmiyum tayini için kullanılmıştır.

Son yıllarda kadmiyum tayininde, cıva tayini için bilinen bir yöntem olan soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi (CVAAS) kullanılmaktadır. Literatürde sınırlı sayıda olan çalışmalar şöyledir:

Garrido ve arkadaşları çeşitli doğal sularda kadmiyumun akışa enjeksiyonlu direk tayini için bir sistem kurmuş ve ortam düzenleyici ve indirgemeye yardımcı olarak su örneklerine didodesildimetilamonyom bromür (DDAB) eklemiş ve $0.15 \mu\text{g L}^{-1}$ lik gözlenebilme sınırı elde etmişlerdir[65].

Manzoori ve arkadaşları yağmur suyu, kar suyu, kanal suyu ve atık su numunelerinde kadmiyum tayini için yeni bir yöntem geliştirmişler, CVAAS ile tayin öncesi ligand kullanmadan polietilenglikolmono-*p*-nonilfenileter (PONPE 7.5) noniyonik yüzey aktif madde kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirme işlemi uygulamışlardır. Kalibrasyon aralığı $4-100 \text{ ng L}^{-1}$, gözlenebilme sınırı $0,56 \text{ ng L}^{-1}$ dir [66].

Ritschdorff ve arkadaşları MSIS™ isimli bir sıvı gaz ayırıcı ile bazı sertifikalı su numunelerinde doğrudan CVAAS ile kadmiyum tayini yapmışlardır. Ortam düzenleyici olarak Ni, Co ve tiyoüre kullanmışlardır. Kalibrasyon aralığı $0,1-10 \mu\text{g L}^{-1}$, gözlenebilme sınırı $0,026 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir [67].

Vargas-Razo ve Tyson bir akışa enjeksiyonlu CVAAS sistemi kurmuş ve Montana toprağı ve elma yaprağı sertifikalı referans maddelerinde kadmiyumu doğrudan tayin etmişlerdir. Girişimlerin engellenmesi ve indirgemeye yardımcı olarak Ni ve tiyoüre kullanmışlardır [68].

Arbab-Zavar ve arkadaşları CVAAS ile kadmiyum tayini için elektrokimyasal hidrür jeneratörü kurmuş ve musluk suyunda analit eklemeli olarak çalışmışlardır. % 104 ortalama geri kazanma, $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ gözlenebilme sınırı ve $1-20 \mu\text{g L}^{-1}$ lineer aralık elde etmişlerdir [69].

Matusiewicz ve arkadaşları kadmiyum tayini için akışa enjeksiyonlu CVAAS sisteminde tayin tekniğı olarak grafit fırın sistemini kullanmışlardır. Örnek sürekli KBH_4 ile karıştırılarak elde edilen uçucu kadmiyum buharı, 200°C de grafit fırın duvarlarında zenginleştirilerek tayin gerçekleştirilmiştir. Elde edilen RSD değeri %12 ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ için), gözlenebilme sınırı ise 10 pg dır [70].

Bu çalışmada bazı çevre örnekleri ve farmosetik numunelerde Bi (III), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının eser ve ultra eser düzeylerde tayinleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda atomik absorpsiyon spektrometresi dedektör olarak kullanılmış ve üç farklı akışa enjeksiyon sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistemler gerçek örneklerin analizlerine başarıyla uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP-OES, ICP-MS ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS kullanımı çok yaygındır; ancak alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir.

1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 1.1.'de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.

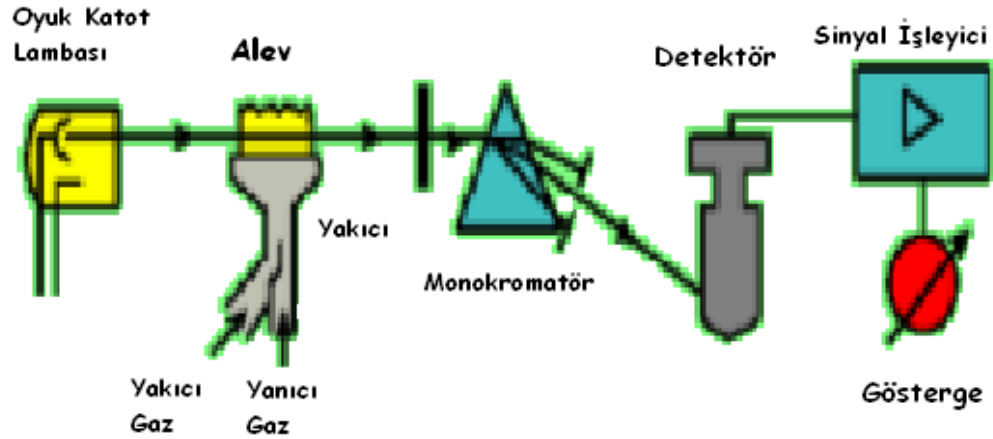
1.2. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır.

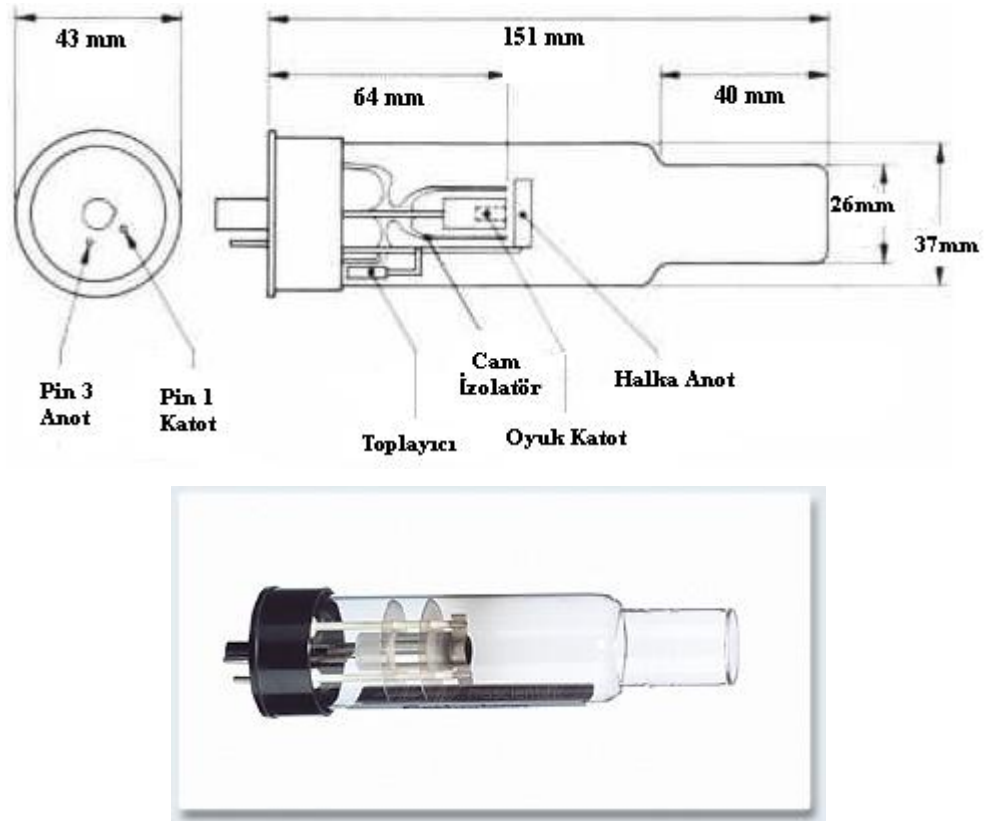
1.2.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir.

(Şekil 1.2) Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallerden yapılmıştır.



Şekil 1.1. AAS'nin blok şeması.



Şekil 1.2. Oyuk katot lambası.

Elektrotlar arasına 100-400 volt' luk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA lik bir akım oluşturulur. İnert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

1.2.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır.

1.2.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

1.2.4. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

1.2.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvartz bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu ve kısa dalgaboylarında (< 200 nm) absospsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir.

1.3. Atomlaştırmacılar

Atomlaştırmacının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırmacılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

1.3.1. Alevli Atomlaştırmacılar

Alevli atomlaştırmacılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Türbülent Yakıcılar : Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar : Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır.

En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 1.1.'de verilmiştir.

Alevli atomlaştırmacılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen

kimyasal etkiyle atomlarına ayırır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir [71].

Tablo 1.1. Alev türleri.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

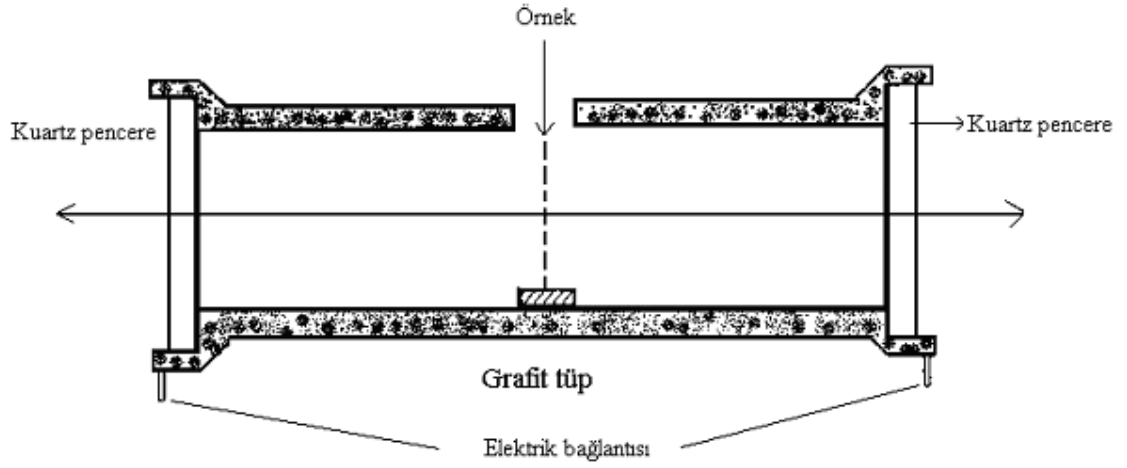
1.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

1.3.2.1. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

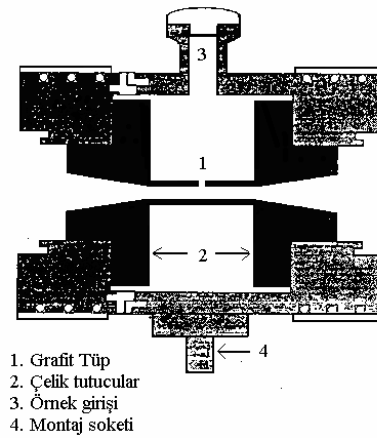
Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 1.2’de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N₂ ile korunur.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasa çıkmıştır. Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır (Şekil 1.3). Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda olmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu tür fırınlarda oluşan atomların %60’nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda

yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 800 °C ile 2500 °C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.

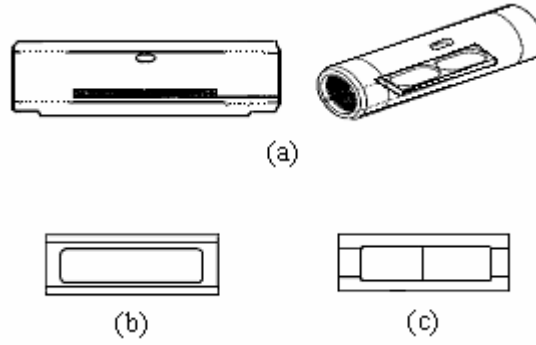


Şekil 1.3. Grafit tüplü bir fırının basit şeması



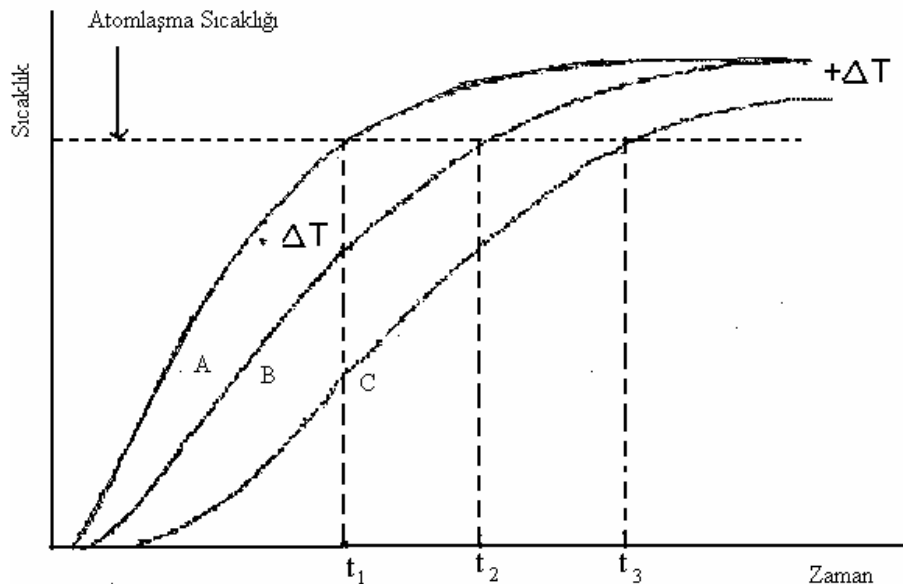
Şekil 1.4. Massman fırını

Bu problemleri ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler (Şekil 1.4).



Şekil 1.5. Elektrotermal atomlaştırıcı ve parçaları (a) Grafit tüp, b) Tek oyuklu L'vov platform, c) Çift oyuklu L'vov platform

Grafit tüp atomlaşma basamağında hızlı bir şekilde ısıtıldığında önce tüp yüzeyi ohmik dirençle daha sonra yüzeyle temasta olan gaz fazı iletim ve konveksiyonla ve en son olarak platform yüksek sıcaklıkta ışıma yapan fırın duvarından yayılan radyasyonla ısınır. Bu durumda çok daha yavaş ısınan platform sıcaklığı tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklıklarının gerisinde kalır. Sonuç olarak örneğin platform üzerinden atomlaşması tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklığını analit atomlaşma kararlı sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek daha yüksek ve kararlı bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. L'vov platformda sıcaklık-zaman grafiği

A: Tüp duvarının sıcaklığı

B: Gaz fazının sıcaklığı

C: L'vov platformun sıcaklığı

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik atomlaşma basamağında hızlı ısıtma ve gaz akışının kesilmesi, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlendirme, pirolitik (kaplı) grafit platform ve tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir.

Genellikle 10-50 µl arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Grafit fırın sıcaklık programı farklı amaçlar için düzenlenmiş çok sayıda basamak içermektedir:

1) Kurutma Basamağı: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30 s) 110 °C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.

2) Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200 °C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.

3) Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5 s) 2000-3000 °C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın

yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

4) Temizleme Basamağı: Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır.

5) Soğutma Basamağı: Bu basamakta oda sıcaklığına kadar fırın soğutulur. Her basamak gerekirse birden fazla sıcaklık programı içerecek şekilde optimize edilmelidir.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir:

1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum ppb seviyelerinde çok sayıda elementin örneğin zenginleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar (ultraeser analiz) .

2) 5 ile 50 µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkanı sunar (mikroanaliz).

3) Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.

4) Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.

5) Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silikon tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz [72].

Kalıcı Matriks Düzenleyici: Matriks düzenleyiciler genellikle grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde birçok elementin tayininde kullanılır. Örnek çözeltisiyle

birlikte veya daha önce fırına enjekte edilir. Matriks düzenleyicinin görevleri külleme sırasında matriks bileşenlerini uçucu hale getirmek, atomlaşma sırasında analit atomlarının düzgün bir şekilde atomlaşmasını sağlamaktır. Genellikle Pd, Rh, W, Ir, gibi atomlaşması zor olan elementlerin yanı sıra $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gibi bileşiklerin yüksek konsantrasyondaki çözeltileri kullanılır. Son yıllarda grafit fırın içindeki platformun matriks düzenleyici ile işleme tabi tutulup kaplandıktan sonra matriks düzenleyici çözeltisinin kullanılmadığı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Grafit fırınlar üretilirken normal grafit yerine pirolitik kaplı grafitten üretilir. Pirolitik kaplama grafit yüzeyine tekrar grafitin kat kat kaplanması işlemidir; ki bu işlem grafitin gözenek miktarını azaltır. Pirolitik kaplama olmadığı takdirde analit atomları bu gözeneklere hapsolarak atomlaşma verimi azalır. Pirolitik tabakanın üzerine yapılan metal kaplama yüzeyle dayanıklı bir karbür tabakası oluşturularak analit atomlarının grafit yüzeyle karbür oluşturup atomlaşma verimini azaltmasını engeller [73].

Tezin bu kısmında da ikinci bir hat gerekmemesi ve matriks düzenleyici çözeltiden gelen kirliliğin azaltılması için böyle bir uygulama yapılmıştır. Çalışmada W-Rh kalıcı düzenleyici kullanılmıştır. Bu uygulama yapılmadan ve yaklaşık 30-40 ölçümden sonra kurşun pikleri yarılmaya başlamaktadır. Uygulamayla birlikte bu sorun ortadan kalkmıştır. Pikler arasındaki fark Şekil 1.7’de görülmektedir.

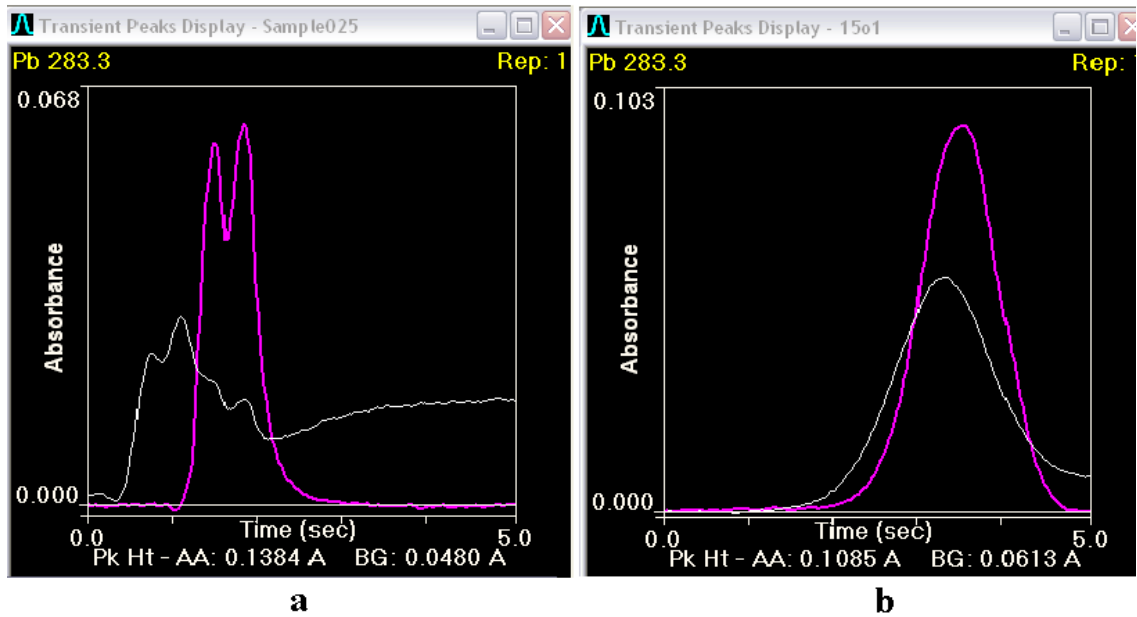
Yaklaşık 1 saatte yapılan bu kaplama uygulaması 250 enjeksiyona kadar dayanmaktadır. Bu şekilde 5-6 kez kaplama yaparak bir grafit tüp 1500-1600 enjeksiyona kadar kullanılabilir. Bu işlem olmadan grafit tüpün en uzun kullanılabilirdiği elementler olan Pb, Cd için bile kullanım sayısı yaklaşık 400-500 dır.

1.3.2.2. Soğuk Buhar ve Hidrür Oluşturmalı Atomlaştırıcılar

Hidrür oluşturmalı atomik absorpsiyon spektroskopisi periyodik cetvelde özel bir grubun analizi için en duyarlı yöntemlerden biri olarak sayılabilir. Kovalent hidrürler C, N ve O grubu olan ve orbital sayısına eşit veya daha fazla elektron içeren elementlerdir. Bu elementler As, Al, B, Bi, Ge, P, Pb, Se, Sb, Sn, Te ve Ti’dir. Bunlardan sekiz tanesi (As, Bi, Ge, Pb, Se, Sb, Sn ve Te) analiz amaçlı uçucu hidrürlerine indirgenmiştir ve gözlenebilme sınırları 10 ile 100 kat daha da iyileştirilmiştir. Bu elementlerin yüksek toksik özellikleri yüzünden çok düşük düzeydeki analizleri son derece önemlidir. Bu

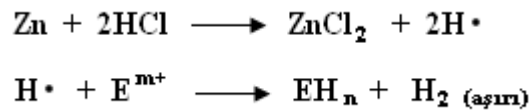
toksosite sebebiyle de oluşan gaz türleri uygun bir şekilde çalışma ortamından dışarı atılmalıdır. En basit hidrür sistemi dört ana basamaktan oluşur:

1. Hidrür oluşumu
2. Hidrürün toplanması (gerekli ise)
3. Hidrürün ısı kaynağına transferi
4. Hidrürün ışın yolunda bozunması ve metal buharına dönüşümü.

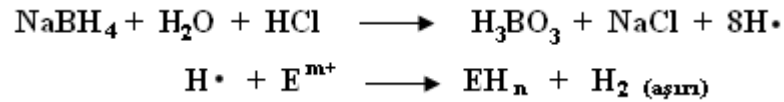


Şekil 1.7. Pb sinyalleri a: Uygulama yapılmadan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ matriks düzenleyici çözeltisinden eklenmiş durumda alınmış sinyal, b: Uygulama yapıldıktan sonra matriks düzenleyici çözelti eklemekten alınan sinyal.

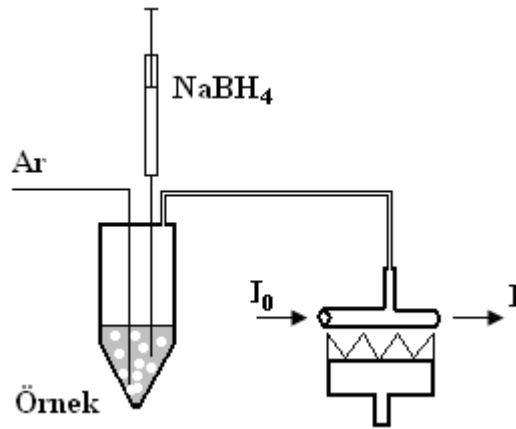
Elde edilen analite ait sinyaller serbest analit atom buharındaki atom sayısına bağlıdır. Sinyalleri arttırmak için ise hidrürü hızlı oluşturmali ve mümkün olduğunca çabuk atomlaştırıcıya göndermelidir. Bu işlem analit hidrürünün inert gazda daha fazla dağılmasını engeller[74]. Hidrür oluşum reaksiyonu aşağıdaki şekildedir:



Metal ve asit karışımından oluşan hidrojen yerine son yıllarda kullanılan NaBH_4 çözeltisi daha etkili sonuç vermiş ve daha yaygın kullanım alanı bulmuştur. Reaksiyon:

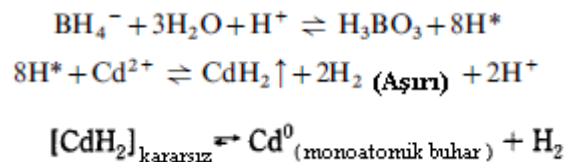


NaBH₄ kullanımının kirlenmeyi engelleme, taze hidrojen oluşturma, reaksiyon süresi ve her elemente uygulanabilirlik gibi avantajları vardır. Pratikte NaBH₄ çözeltileri % 2-3 (w/v) lük hazırlanır. Ortama eklenen NaOH (%1 olacak şekilde) NaBH₄'ün bozulmasını engeller. Hidrür oluşum ortamı asidik olmalıdır. Asitlendirme işleminde en çok HCl kullanılır. H₂SO₄ ve HNO₃ kullanılmış uygulamalar da mevcuttur. Hidrür oluşturma düzeneği Şekil 1.8.'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Hidrür oluşturma düzeneği

Soğuk buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi tıpkı hidrür oluşturma gibi analitin uçucu bir formuna dönüştürülerek ışın yoluna taşınması prensibine dayanır. Genellikle ve yakın geçmişe kadar çeşitli örneklerdeki ultraeser düzeydeki Cıva iyonlarının analizi için kullanılırdı. Son çalışmalarda ise Cd iyonlarının da soğuk buhar oluşturduğu vurgulanmıştır. Bu teknikte analit iyonları uygun bir indirgen ile metalik formuna indirgenir ve süpürücü inert gaz ile ışın yoluna sürüklenir. Hg için indirgen olarak SnCl₂ (asidik ortam) veya NaBH₄ kullanılırken Cd için sadece NaBH₄ kullanılır. Cd için soğuk buhar oluşturma reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



Oluşan CdH_2 oldukça kararsız olduğundan Cd ve H_2 olarak parçalanır [74].

1.4. Monokromatör

Başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS’de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

1.5. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan oluşan bir vakum fotoseldir.

1.6. AAS’nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.6.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1’lik absorpsiyonuna veya 0.0044’lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

1.6.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır.

1.6.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

1.6.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı (LOD) ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $x = \bar{x}_{k\ddot{o}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{o}r}$ ile bulunan derişimdir. $\bar{x}_{k\ddot{o}r}$, kör çözeltilerin ortalama sinyali ve $s_{k\ddot{o}r}$ de standart sapmasıdır, bulunan x absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

1.6.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiğı derişim LOD değerin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı (LOQ) denir.

1.7. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağılı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir.

AAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiğı ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

1.7.1. Kalibrasyon Grafiğı Yöntemi

AAS’de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğı geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğın absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimini bulunur.

1.7.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

1.8. AAS’de Girişimler

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

1.8.1. Kimyasal Girişimler

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

Bir çok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırmalarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez.

1.8.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler.

1.8.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırmalarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali küçük olur. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. İkinci yöntem ise, $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesini sola kaydırmaktır. Bu amaçla örnek ve standarda kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin aşırısı eklenir.

1.8.4. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biride, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

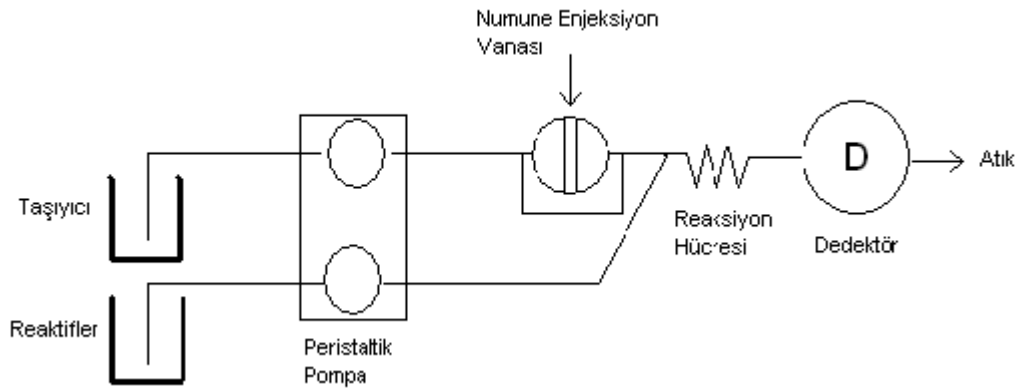
Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

1.8.5. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır [71].

1.9. Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri

Akışa enjeksiyon yöntemleri günümüzdeki kullanım şekliyle 1975 yılında Danimarka'da Ruzicka ve Hansen tarafından gerçekleştirilmiştir. Akışa enjeksiyon analizlerinde kullanılan düzeneklerin en basiti Şekil 1.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Akışa enjeksiyon sisteminin temel düzeneği

1.9.1. Akışa Enjeksiyon Düzeneğinin Temel Bileşenleri

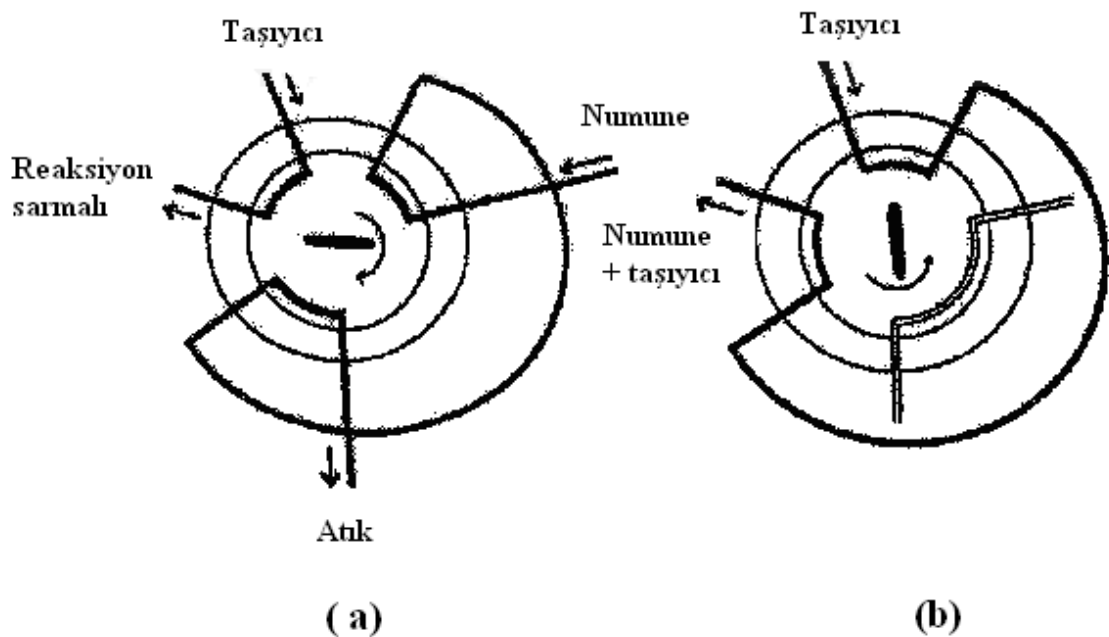
Akışa enjeksiyon düzeneklerini oluşturan bileşenler akış sağlayıcı sistem, numune enjeksiyon ünitesi, taşıyıcı kanal ve reaktörler ve dedektör olmak üzere dört temel kısımda incelenebilir.

Akış sağlayıcı sistemler: Akışkanların akışa enjeksiyon düzeneğinde hareket ettirilmesinde gravitasyon, peristaltik pompa, basınçlı gaz, çeşitli pompalar ve elektroozmotik akış gibi farklı mekanizmalar kullanılabilir.

Akışa enjeksiyonlu analizlerde (FIA) çözelti genellikle bir peristaltik pompa vasıtasıyla sistem boyunca taşınır. Çözeltiler borular içinde ilerler. Çok aşındırıcı çözeltiler için polivinil klorür (PVC) Tygon borular kullanılır. Silikon borular hem organik çözücüler hem de asitler için kullanılır.

Numune Enjeksiyon Sistemleri: Akışa enjeksiyon düzeneklerinde numune enjeksiyon sistemleri, numunenin tamamen tekrarlanabilir bir şekilde ve hacimde, taşıyıcının akış hızını değiştirmeden akış halindeki sisteme girmesini sağlar. Buna ek olarak enjeksiyon sistemi otomasyona uygun, hızlı ve farklı hacimlerde çalışmaya uygun olmalıdır. Numunenin akan sisteme eklenmesinde temelde iki yaklaşım mevcuttur; sabit hacim ve sabit zaman. Günümüzde sabit hacimde yapılan enjeksiyonlar daha yaygındır.

Çeşitli tiplerde enjeksiyon vanaları olmasına rağmen en çok 6 geçişli döner vanalar kullanılmaktadır [27].

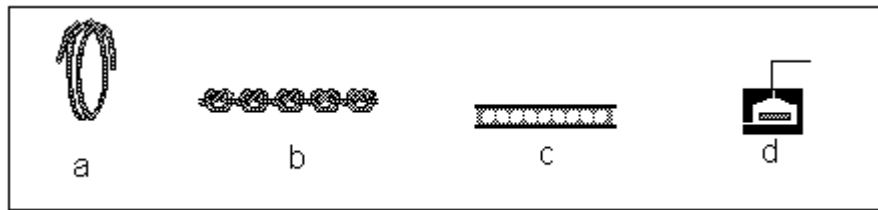


Şekil 1.10. 6 Geçişli enjeksiyon vanasının çalışma prensibi. (a)Numune halkasına yükleme pozisyonu, b) Enjeksiyon pozisyonu

Sabit zamanlı enjeksiyon vanaları ise bir zamanlayıcı tarafından pampaların ve vanaların kontrol edildiği sistemlerdir.

Taşıyıcı kanal ve reaktörler: Taşıyıcı kanalların fonksiyonu, akış sistemindeki reaktiflerin dedektörde tayin edilecek forma dönüşene kadar gerekli tüm analitik işlemlerin yapılması için çözeltilerin taşınması ve farklı kanallar arasında bağlantıların sağlanmasıdır. Bu amaçla 0.35-1.0 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanılır.

Analitik işlemler reaktörlerde gerçekleştirilir. İki veya daha fazla reaktifin tekrarlanabilir ve verimli bir şekilde karışmasını sağlar. Sarmallı, düğümlü, cam bilye dolgulu ve karışma odalı çeşitleri mevcuttur.



Şekil 1.11. Reaktör çeşitleri (a) Sarmallı, b) Düğümlü, c) Cam bilye dolgulu, d) Karışma odalı

Dedektörler: Akışa enjeksiyon analizi metodolojisinin önemli bir avantajı özel dedektör sistemi ile sınırlı olmamasıdır. FIA düzenekleri ile kullanılan dedektörler, optik dedektörler (UV-VIS moleküler absorpsiyon, IR absorpsiyon, atomik teknikler, lüminesans, optik rotasyon), elektrokimyasal dedektörler, kütle spektrometreleri gibi çok çeşitlilik göstermektedir.

1.10. Analitler Hakkında Ön Bilgi

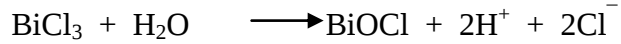
1.10.1. Bizmut

Bizmut kırmızımsı beyaz, kırılgan ve ağır bir metaldir. Derişik HCl' de çözünmemesine rağmen, seyreltik HNO₃' de kolayca çözünür. Derişik H₂SO₄' de ise ancak sıcakta çözünür.



Bizmutun başlıca yükseltgenme basamakları -3, +3 ve +5 dir. Yükseltgenme basamağı -3 olan bileşikler çok kuvvetli indirgen, +5 olanlar ise çok kuvvetli yükseltgendir. Bi(V) kuvvetli yükseltgen özelliği dolayısıyla ancak katı bileşikler halinde dayanıklıdır. Bunlar arasında en çok bilineni ise sodyum bizmutattır (NaBiO_3). Bizmutun sulu ortamdaki reaksiyonları genelde Bi(III) iyonu ile yapılır.

Bi (III) bileşikler kuvvetle hidroliz olurlar ve oksit bileşikler halinde çökerler (beyaz).



Bu şekilde hidroliz olarak çökmüş olan madde ancak seyreltik kuvvetli asitlerde çözünür. Ama çözünme bizmutun Bi(III) haline değil BiO^+ haline dönüşmesiyle olur [75].

1.10.2. Kurşun

Kurşun elementi periyodik cetvelin IV-A grubunda yer alır. Atom numarası 82, atomik ağırlığı 207,2 g/mol'dür. Standart hali 298 °K'de katı, rengi ise mavimsi beyazdır. Oldukça yumuşak ve şekil verilebilir bir element olan kurşun zayıf bir iletken. Korozyona karşı dayanıklı olmasına rağmen hava ile temas ettiğinde donuklaşır, parlaklığını kaybederek matlaşır. Kurşunu yaprak, toz, el ya da granül halde bulmak mümkündür. Roma İmparatorluğunda, hamamlarda atık su kanalı olarak kullanılan borular kurşundan yapılmıştır ve hala kullanılmaktadır. Tetra etil kurşun (PbEt_4) otomobillerde kullanılan benzinlerde oktan sayısını artırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Metalik kurşun ses yalıtımında, musluk borularının kaplamalarında, nükleer reaktörlerin ve röntgen cihazlarının etrafında kalkan olarak, boyalarda katkı maddesi olarak, böcek ilaçlarında, oksitleri kristal cam üretiminde, metali ve dioksitleri şarjlı pillerde kullanılmaktadır. Çok eski zamanlardan itibaren kurşun elementinin insan vücudunda yarattığı problemler hakkında çeşitli düşünceler vardı. 19.yy'da ise yapılan araştırmalar sonucu kurşun zehirlenmeleri ile ilgili detaylı bilgiler kaydedilmiştir. Bunun üzerine tüm devletler endüstriyel çalışmalarını kontrol altında tutmaya başlamışlardır.

1.10.2.1. Yiyecek ve İçeceklerde Kurşun

Kurşun gıdaların içeriğinde doğal bir komponent olarak yer almaktadır. Fakat gıda içindeki miktarı insana zarar verecek kadar yüksek olursa gerekli proseslerle uzaklaştırılmalıdır. Endüstrileşmenin fazla olduğu alanlar ve çevresel kirlenmenin olduğu alanlar dışında, gıdalar içindeki kurşun seviyesi yaklaşık olarak aynıdır ve bu değer 0,01-0,25 mg kg⁻¹ olarak değişmektedir. Eğer kurşun ile lehimlenmiş bir kutuda muhafaza edilen bir gıda varsa bunun içindeki kurşun miktarı oldukça yüksek çıkacaktır. Örneğin İsrail’de yapılan bir çalışmada bu kutularda bulunan meyve sularının içinde 2 mg kg⁻¹ kurşun bulunduğu tespit edilmiştir. Çoğu doğal kaynak suları ise litresinde 5 µg kurşun içermektedir. WHO’nun önerdiği limit değer ise 50 µg L⁻¹’dir.

1.10.2.2. Topraklarda Kurşun

Topraklarda Pb miktarı normal olarak 5-100 ppm arasında olmasına karşın, yoğun trafiğin bulunduğu bölgelerde bu miktar, çok yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bir araştırmadan elde edilen sonuçlara göre 2000 motorlu aracın oluşturduğu yoğun bir trafik akışında, her bir kilometre uzunluktaki yolda 40-60 g h⁻¹, kurşun miktarının ortama yayıldığı, yolun kenarından 50-100 metre uzakta bulunan bitkilerin toprak üstü kısmında biriktiği bildirilmektedir. Toprakta kurşun çok değişik formlarda bulunabilir. Kuru topraklarda, sorbe edilmiş, organik karbonat halinde, sülfid fraksiyonları halinde bulunmuştur ve nemli bölgelerde sulu oksitleri şeklinde gözlemlenmiştir. Bazı koşullarda, mikroorganizmaların kurşunu uçucu bir türevi olan tetrametil kurşuna dönüştürdüğü gözlemlenmiştir. Kurşunun topraktaki formları, toprağın mekanik kompozisyonu, organik madde içeriği ve solüsyon pH ile kontrol edilir [76].

1.10.2.3. Diyaliz Konsantratlarında Kurşun

Birçok çalışma grubu diyaliz hastalarının artan eser element dengesizliği sonucu tehdit altında olduklarını rapor etmiştir. Sampson ve arkadaşları böbrek rahatsızlığı bulunan tüm hastalarda kandaki kurşun ve plazmadaki alüminyum miktarlarında kayda değer bir artış olduğunu ancak kurşun miktarının sınır değer olan 380 µg L⁻¹ den düşük olduğunu rapor etmiştir.

Diyaliz konsantratlarında eser element analizi karşılaşılan sağlık sorunları açısından oldukça önemlidir. Kurşun diyaliz konsantratlarındaki toksik elementlerden biridir. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi çok kullanılan bir analiz tekniği olmasına rağmen burada karşılaşılan alkali klorürlerinin girişim etkisi hala araştırma konusudur. Diyaliz konsantratının grafit fırına enjeksiyonuyla düşük sıcaklıklarda uçucu kurşun klorürlerin oluşumu ve tüpün daha soğuk olan son kısımlarında diğer halojenürlerin birikmesi söz konusudur. Sıcaklığın artmasıyla birikmiş halojenürler atomlaşarak kurşun halojenür oluşur; ayrıca bu olay girişime neden olan buhar fazın oluşumuyla moleküler absorpsiyon oluşumu ve atomik sinyallerin azalması ile sonuçlanır. Diyaliz konsantratları yüksek tuz içeriği nedeniyle geniş zemin sinyallerine ve spektral olmayan girişimlere neden olur.

Düşük derişimdeki eser elementleri analiz etmenin başka bir yolu da ICP-MS dir; ancak yine yüksek tuz içeriği nedeniyle diyaliz konsantratlarının analizinde MS yüzeyinde matriks komponentlerinin birikmesi taşıma verimini azaltmakta ve ayrıca plazma sırasında iyonlaşma verimi düşmektedir [73].

Girişimlerin engellenmesi için numuneyi seyreltmek eser element derişimini azalttığı için diyaliz konsantratlarında ve diğer yüksek tuz içerikli numunelerde eser element analizi yapmak için ayırma işlemine ihtiyaç duyulur.

1.10.2.4. Kurşunun Günlük Alım Miktarı

Günlük beslenme sırasında vücuda alınabilecek maksimum miktar her geçen sene daha düşük bir limit değere çekilmiştir. Bunun başlıca nedenlerinden biri analitik yöntemlerinin gelişmesi ve tanımlanma limitinin düşmesidir. Örneğin İngiltere’de 1976’dan 1994’e gelinceye kadar 0,11 mg’dan 0,024 mg’lık günlük değerlere ulaşılmıştır. Bu değer çeşitli ülkeler ve yaş grupları için farklılık göstermektedir.

1.10.2.5. Kurşunun Metabolik ve Toksik Etkileri

Kurşun kan dolaşımına çok kolay olarak geçebilen bir elementtir. İnsan vücudu kurşunu diğer elementlerden ayıramaz ve hayati organlara gönderir. Organlarda biriken kurşun, bu organlarda, beyinde ve kemik iliğinde depolanır. Doğurma yaşına gelen kadınlar ve

çocuklarda kurşun alınımları çok yüksek risk taşımaktadır. Hamile kadınlarda kurşunun depolanması bu kurşunun fetüse geçebilme ihtimalinden dolayı çok risklidir. Çocuklar ise, sürekli gelişen bir vücuda sahip olmaları, vücutlarının kurşunu asimile etme şekli ve tüketilen kurşun miktarına oranla düşük ağırlıklı bir bedene sahip olmaları nedeniyle riskli gruplardandır. Kandaki kurşun konsantrasyonunun $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri (kan sentezinin inhibasyonu gibi) gözlenir. Bu değer $0,3-0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ limitlerinde duyu ve motor sinir iletim hızında azalma, $1,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir. Kurşun zehirlenmesi semptomları arasında iştah kaybı, uykusuzluk, bitkinlik, baş ağrısı, kas ve eklem ağrıları, öğrenme güçlüğü, hiperaktivite en çok rastlananlardır. Bunun yanı sıra çocuklarda belirgin ve kalıcı zeka gerilemesine neden olduğu da yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır[76].

1.10.3. Kadmiyum

Kadmiyum çok düşük derişimlerde bile toksik ve karsinojenik etki gösteren ve birçok organda birikebilen bir elementtir. Bu element doğada kayaç ve toprak örneklerinde, özellikle çinko ve kobaltları ile birlikte bulunur. İnsan kaynaklı kirlenmeler ise başlıca çinko endüstrisinde eritmeden kaynaklanan buharlaşarak yayılma, çöp yakma ve saflaştırma istasyonları orijinli gübre işleme endüstrisi ve şehir atık suyunun tarlalara deşarjı sebebiyledir. Tüm bunların neticesinde kadmiyum topraklardan bitkilere ve besin zinciri yoluyla yiyeceklere geçerek ciddi sağlık problemlerine neden olur [65]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) insan sağlığının korunması için havadaki kadmiyum konsantrasyonunun; kırsal alanlarda $1-5 \text{ ng m}^{-3}$, zirai faaliyetlerin bulunmadığı kentsel ve endüstriyel bölgelerde $10-20 \text{ ng m}^{-3}$ ü aşmamasını tavsiye etmektedir [77]. İnsanlar; çalışma ortamlarındaki kontamine olmuş hava (pil üretimi, metal lehimleme, çöplüklerin veya petrolün yandığı alanlarda), gıdalar (midye, böbrek ve karaciğerde yüksek miktarlarda bulunur), sigara (sigara içimi günlük kadmiyum alımı iki kat artırır) ve sular vasıtası ile kadmiyuma maruz kalmaktadırlar. Kadmiyumlu boya maddeleri, plastik, cam ve seramik için çeşitli renkler elde etmede, özel alaşımlarda, boya ve kaplama maddelerinde (PVC gibi), stabilizatörlerde ve tekrar şarj edilebilir pillerde sıkça kullanılır. Kadmiyum osteoporoza, anemiye, anozmiye (koku almazlık), kronik burun iltihabına, karaciğer, prostat, böbrek ve pankreas kanserlerine neden olmaktadır.

Bu nedenle Amerika'da Ulusal Toksikoloji Programı ve Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı tarafından kanserojen maddeler sınıflandırılmasında 1. kategoride yer almaktadır. WHO tarafından bildirilen yetişkinler için günlük alınabilecek en yüksek miktar 50 µg'dır [78]. WHO tarafından belirlenen bazı eser metallerin içme sularındaki sınır değerleri Tablo 1.2.'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı elementlerin içme sularındaki WHO tarafından belirlenen sınır değerleri [79]

Eser metal	Ba	Mn	Al	Ag	Mo	Ni	Cr	Sb	U	As	Pb	Se	Hg	Cd
Derişim (µg L ⁻¹)	700	400	200	100	70	70	50	20	15	10	10	10	6	3

Tabloda görülen değerler arasında en düşük değer kadmiyuma aittir. Yukarıda belirtilen sebepler de göz önünde bulundurularak içme sularında kadmiyumun çok düşük derişimlerdeki yüksek doğrulukta analizi son derece önemlidir.

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Cihaz ve Teknik Donanım

2.1.1 Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri

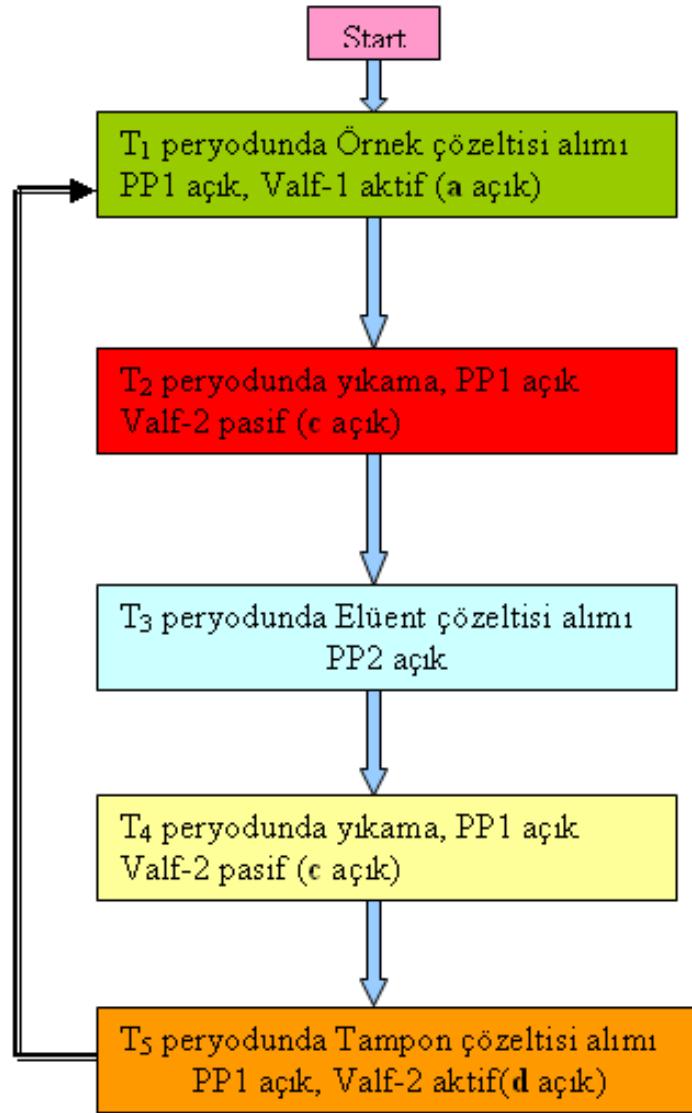
2.1.1.1. FI-FAAS Sistemi

Geliştirilen akışa enjeksiyon sistemi Şekil 2.1.'de görülmektedir.



Şekil 2.1. FI-FAAS sistemi

Sistemin şematik olarak akış diyagramı ise Şekil 2.2. de verilmiştir.

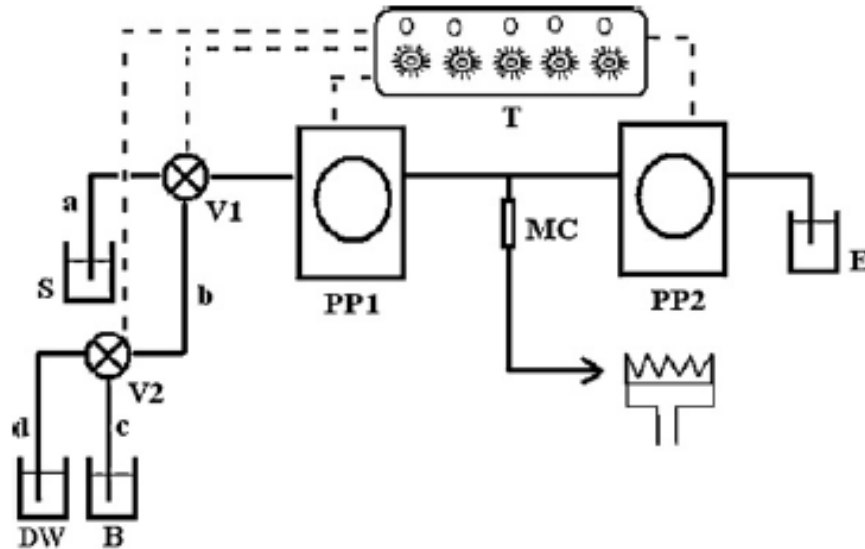


Şekil 2.2. Sistemin akış diyagramı

Sistemin blok diyagramı Şekil 2.3 de verilmiştir.

Sistemin ana parçası olan zamanlayıcı sistemdeki peristaltik pompaların ve valflerin çalışmasını sağlamaktadır. Üzerindeki her zamana ait bir kadrana vasıtasıyla pompaları ve valfleri çalıştırdığı süreler ayarlanabilmektedir.

Peristaltik pompalar zamanlayıcıdan aldıkları 12 V' luk bir gerilimle çalışmaya başlar ve ayarlanan süre boyunca çalışır. Bu pompalar çoklu kanalları sayesinde aynı anda birden fazla ve farklı çözeltileri birim zamanda istenilen hacimde birbirine karıştırmadan pompalayabilmektedir.



Şekil 2.3. Sistemin blok diyagramı. (V1: valf 1, V2: valf 2, PP: peristaltik pompa, E: elüent, MC: minikolon, T: zamanlayıcı, a, b, c ve d: çözelti yolları; S: örnek, B: tampon, DW: saf su).

Valfler pompanın çözelti çekişi sırasında yollardan birini kapatarak diğer yoldan çözelti geçmesini sağlar. 12 V luk bir gerilimle çalışır.

Minikolon çalışmada kullanılan bir katı fazın içine yerleştirildiği cam veya plastikten imal edilmiş silindirik, alt ucu katı fazın sürüklenmesini engelleyen bir filtreyle kapatılmış bir sistem bileşenidir.

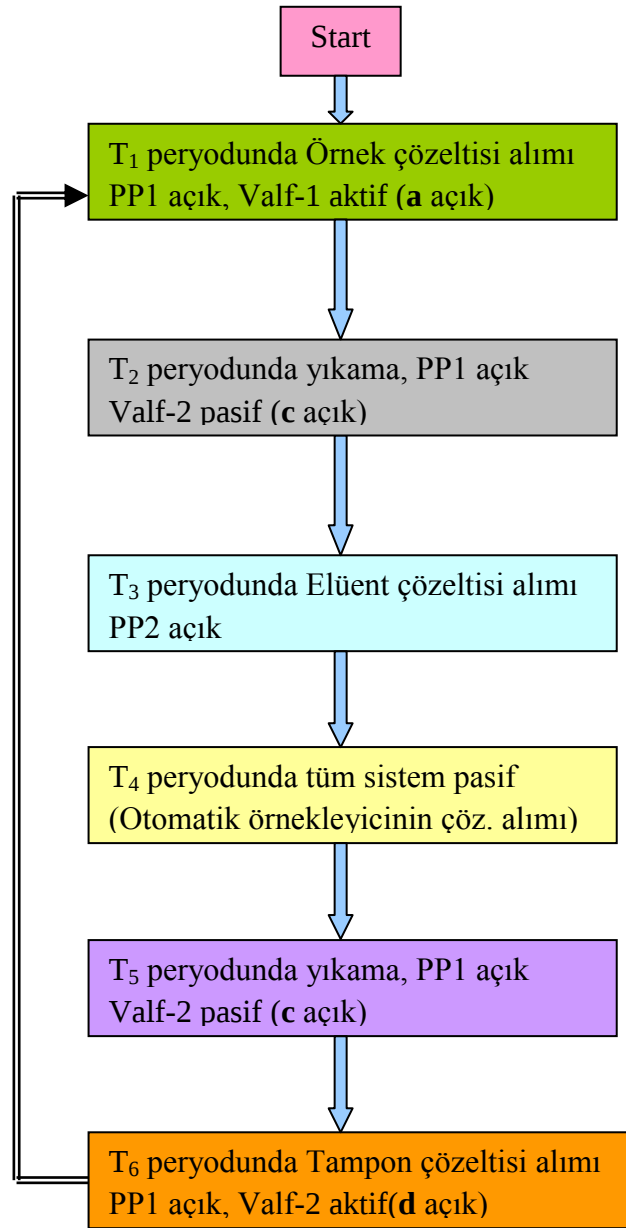
2.1.1.2. FI-GFAAS Sistemi

Geliştirilen FI-GFAAS (Akışa enjeksiyonlu grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi) sistemi Şekil 2.4.' de verilmiştir.



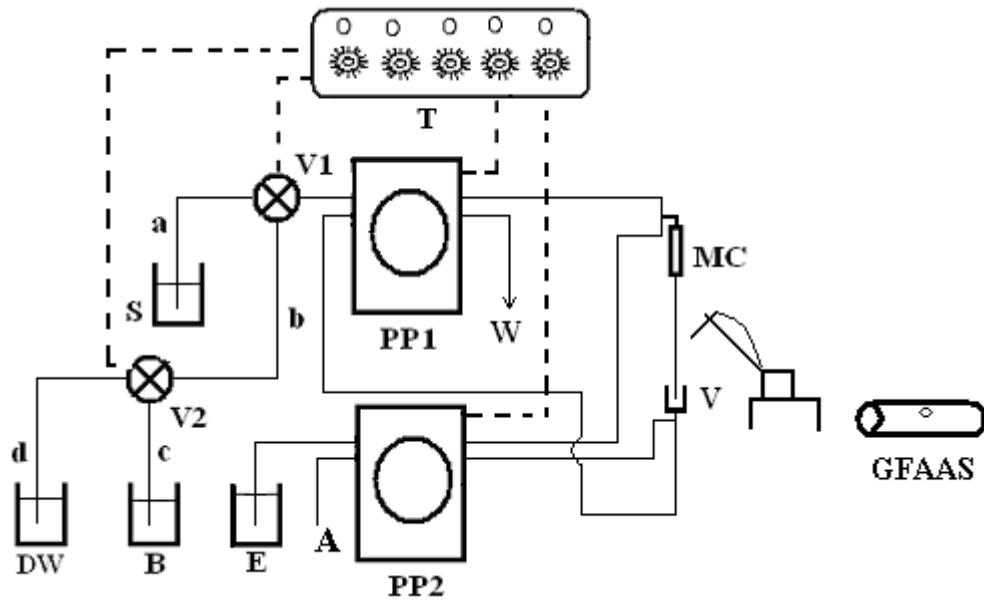
Şekil 2.4. FI-GFAAS sistemi

Zamanlayıcı devrenin çalışma şeması Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Sistemin çalışma basamakları.

Sistemin blok diyagramı Şekil 2.6. da verilmiştir.

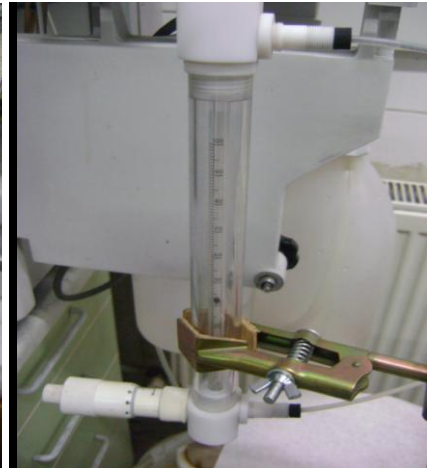
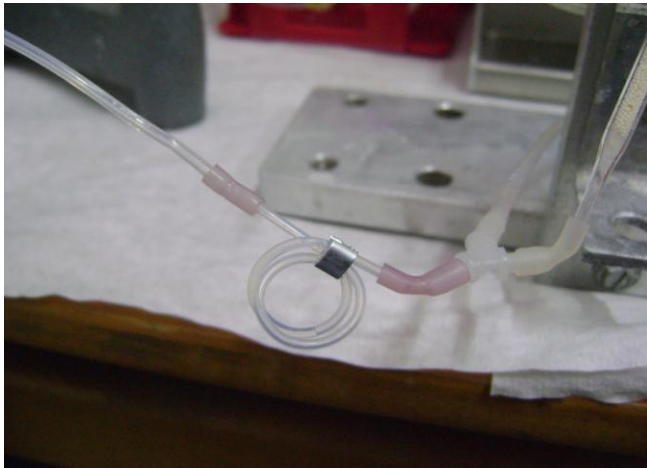


Şekil 2.6. Akışa enjeksiyon sisteminin (FIA-GFAAS) blok diyagramı. PP:peristaltik pompa, V: valf, MC: minikolon, T: zamanlayıcı, W: atık, V: otomatik örnekleyiciye yerleştirilmiş hücre, S: örnek, A: hava, E: elüent, B: tampon, DW: saf su. a, b, c ve d: çözelti kanallarıdır.

Kurulan bu sistemde ilk sistemden farklı olarak eluat çözeltisini doğrudan sisleştiriciye pompalamak yerine Şekil 2.4’ de görülen GFAAS nin otomatik örnekleyicisine yerleştirilen bir hücreden fırına enjekte edilmiştir.

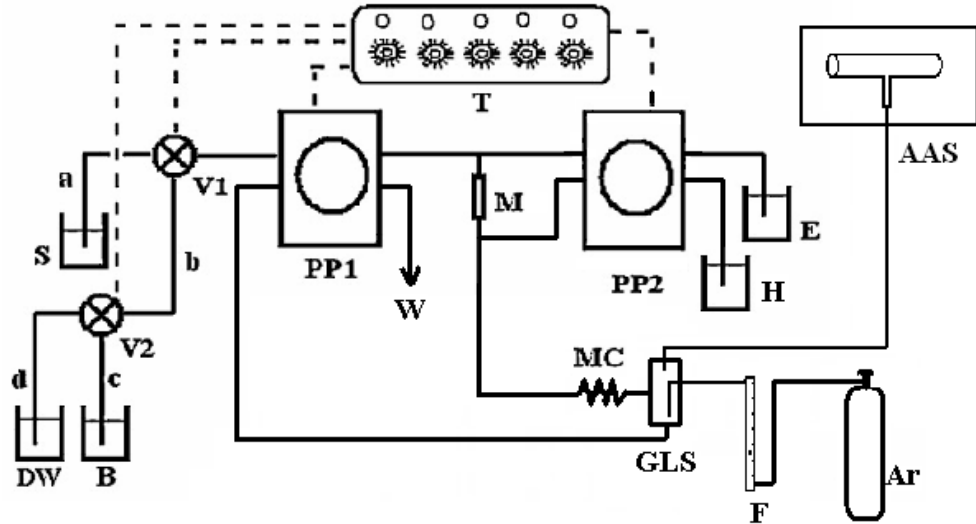
2.1.1.3. FI-CVAAS Sistemi

Geliştirilen FI-CVAAS (Akışa enjeksiyonlu soğuk buhar atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometresi) sistemi Şekil 2.7.’ de verilmiştir.



Şekil 2.7. FI-CVAAS sistemi

Zamanlayıcı devrenin çalışma basamakları Şekil 2.2. deki gibidir. Sistemin blok diyagramı Şekil 2.8. de verilmiştir.



Şekil 2.8. FI-CVAAS sisteminin blok diyagramı (PP1 ve PP2: örnek ve elüent pompaları, V1 ve V2: pinc valf, M: minikolon, MC: karıştırma sarmalı, T: zamanlayıcı, W: atık, F: akışölçer, GLS: gaz sıvı ayırıcı, Ar: Argon gazı, S: örnek, E: elüent, H: hidrür çözeltisi, B: tampon ve DW: saf su, AAS: Atomik absorpsiyon spektrometresi, a, b, c ve d: çözelti yolları)

Sistemde kullanılan Ar gazı soğuk buhar halinde oluşan analit atomlarını ışın yoluna sürüklemek için inert gaz olarak kullanılır. Flowmetre gaz akış hızını ölçmek amacıyla, gaz sıvı ayırıcı ise oluşturulan soğuk buharı (analit atomlarını) atık sıvıdan ayırmak için kullanılır. 10 mL'lik enjeksiyon şırıngasından üretilmiştir. Karıştırma sarmalı ise 0.8 mm iç çapına sahip teflon hortumdan üretilmiş olup, elüent ile hidrür çözeltisinin etkili bir şekilde karışmasını sağlamak için kullanılır.

2.1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Tez çalışmalarında kullanılan AAS, Perkin Elmer marka Analyst A800 modeldir. Grafit fırın çalışmaları için A800 model otomatik örnekleyici, soğuk buhar çalışmaları için MHS-15 hidrür jeneratörü kullanılmıştır. Tayin edilen elementler için çalışma şartları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tayin edilen elementler için çalışma şartları.

Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba akımı (mA)	Sistem
Bi	223,1	0,2	20	FI-FAAS
Pb	283,3	0,7	12	FI-GFAAS
Cd	228,8	0,7	8	FI-CVAAS

Bi analizinde alev gazlarının akış hızları, asetilen: 2,0 L min⁻¹ ve 17 L min⁻¹; sisleştirici enjektörünün numune çekiş hızı 10 mL min⁻¹ olarak ayarlanmıştır.

Pb analizinde kullanılan grafit fırın programı Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Cd analizinde kullanılan kuvarz hücre 12 cm boyunda 1 cm genişliğindedir.

Tablo 2.2. Pb analizi için kullanılan grafit fırın programı.

	Sıcaklık (°C)	Çıkış Süresi (s)	Bekleme Süresi (s)	Gaz akış hızı (mL min ⁻¹)	Gaz cinsi
Kurutma	110	1	30	250	Argon
	130	15	30	250	Argon
Külleme	900	15	15	250	Argon
Atomlaştırma	1400	1	5	0	-
Temizleme	2450	1	3	250	Argon

2.2. Kullanılan Reaktifler

Saf Su: Çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin temizliğinde kullanılan deiyonize su Elga marka saf su cihazından elde edilmiştir.

1000 mg L⁻¹ Bi³⁺ çözeltisi: 232,1 mg Bi(NO₃)₃·5H₂O % 3 lük HNO₃ de çözülerek aynı çözeltiyle 100 mL'ye seyreltilir.

10 mg L⁻¹ Bi³⁺ çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Bi³⁺ çözeltisinden otomatik pipet ile 1,00 mL alınıp 100 mL ye 0,1 M HNO₃ ile seyreltilir.

1000 mg L⁻¹ Pb²⁺ : 0,1598 g Pb(NO₃)₂ (Merck, Extra pure) 0,1 M HNO₃ ile çözülüp aynı çözelti ile 100 mL ye tamamlandı.

10 mg L⁻¹ Pb²⁺ : 1000 mg L⁻¹ Pb²⁺ çözeltisinden otomatik pipet ile 1,00 mL alınıp 100 mL ye 0,1 M HNO₃ ile seyreltilir.

1000 mg L⁻¹ Cd²⁺ : 1000 ± 2 mg L⁻¹ Cd atomik standart çözeltisi (Merck) kullanıldı.

10 µg L⁻¹ Cd²⁺ : 1000 mg L⁻¹ Cd²⁺ çözeltisinden otomatik pipet ile 1,00 mL alınıp 100 mL ye 0,1 M HNO₃ ile seyreltilir.

6 M HCl Çözeltisi : 50 mL derişik HCl (Merck) saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

6 M HNO₃ Çözeltisi : 42,9 mL derişik HNO₃ (Merck) saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

6 M H₂SO₄ Çözeltisi : 32,6 mL derişik H₂SO₄ (Merck) içinde yaklaşık 50 mL saf su bulunan 100 mL'lik balon jöjeye aktarıldı. Isınan çözelti soğutularak 100 mL ye tamamlandı.

3 M HCl: 25 mL derişik HCl deiyonize su ile 100 mL ye seyreltilir.

2 M HCl Çözeltisi: 16,7 mL derişik HCl saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

1 M H₂SO₄ Çözeltisi: 16,7 mL 6 M H₂SO₄ çözeltisi saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

2 M CH₃COOH : 117,6 mL derişik asetik asit (Merck) saf su (Ultra saf) ile 1000 mL ye seyreltilir.

0,1 M HNO₃ Çözeltisi : 7,1 mL derişik HNO₃ saf su ile 1000 mL ye tamamlandı.

2 M CH₃COONa : 271,99 g NaOAc · 3H₂O (Merck, Extra pure) saf suda çözülüp 1000 mL ye saf su ile seyreltilir.

1 M CH₃COOH : 58,8 mL derişik asetik asit (Merck) saf su (Ultra saf) ile 1000 mL ye seyreltildi.

1 M NaCH₃COO : 136,0 g NaOAc · 3H₂O (Merck) saf suda çözölüp 1000 mL ye saf su ile seyreltildi.

Matriks Düzenleyici: 1,00 g NH₄H₂PO₄ (Merck, Extra pure) ve 0,060 g Mg(NO₃)₂ 0,1 M HNO₃ ile çözölüp aynı çözelti ile 1000 mL ye tamamlandı.

%2(w/v) NaOH içinde %4 (w/v) NaBH₄ : 2,0 g NaOH ve 4,0 g NaBH₄ tartılarak birlikte bir miktar suda çözölerek 100 mL'ye tamamlanır.

Tampon çözeltiiler:

pH 2 tamponu: 75 mL 0,2 M KCl üzerine 19,5 mL 0,2 M HCl ilave edildi.

pH 3 tamponu: 3,118 g NaH₂PO₄·2H₂O suda çözölüdü, %85'lik H₃PO₄ den 135 µL ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 15,4 g NH₄CH₃COO suda çözölüdü, 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 6 tamponu: 11,7 g NH₄CH₃COO saf suda çözölüdü. 500 µL 14,3 M CH₃COOH ilave edilip 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 7 tamponu: 1,244 g NaH₂PO₄·2H₂O ve 1,067 g Na₂HPO₄·7H₂O suda çözölüdü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1,07 g NH₄Cl suda çözölüdü, üzerine 86 µL 13,4 M NH₃ ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 9 tamponu: 1,07 g NH₄Cl suda çözölüdü, üzerine 1,72 mL 13,4 M NH₃ eklendi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 10 tamponu: 1,07 g NH₄Cl suda çözölüdü, 8,6 mL 13,4 M NH₃ ilave edildi ve 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 11 tamponu: 50 mL 0,05 M Na₂HPO₄ üzerine 4,1 mL 0,1 M NaOH eklenir.

pH 12 tamponu: 50 mL 0,05 M Na₂HPO₄ üzerine 26,9 mL 0,1 M NaOH eklenir.

İmmünodiasetikasit aktif grupları içeren reçine akışa enjeksiyon sisteminde analit iyonunu geri kazanmak için katı faz olarak kullanılmıştır. Reçinenin özellikleri Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Lewatit MonoPlus TP207 reçinesinin özellikleri

Özellikler	
Aktif Grup	İmmünodiasetikasit
Matriks	Stiren Divinilbenzen
Yoğunluğu (g/mL)	1.1
Partikül çapı (mm)	0,55
Nem İçeriği (%)	55-60
pH aralığı	0-14
Maksimum Kullanım Sıcaklığı (°C)	80
Toplam değişme kapasitesi, min (eg/L, H cinsinden)	2
Rejenerasyon	HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄

2.3. Örneklerin Hazırlanışı

2.3.1. FI-FAAS

Çeşme suyu, baraj suyu ve evsel atık su olmak üzere üç farklı su numunesine yöntem uygulanmıştır. Çeşme suyu Analitik Araştırma II laboratuvarından, baraj suyu numunesi Adana Seyhan Baraj Gölü'nden, atık su numunesi ise Kaski Atıksu Arıtma Tesisi giriş suyundan alınmıştır. Su numuneleri laboratuara getirilmeden önce litrede 10 mL derişik HNO₃ olacak şekilde asitlendirilmiş ve kullanılabileceği kadar +4 °C de soğutucuda saklanmıştır. 100 mL alınan numuneler analiz öncesinde pH sı 1 in altına düşecek şekilde HNO₃ ile asitlendirilmiş ve ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 80 mL' ye kadar buharlaştırılmıştır. Bu işlem hidrolize uğramış bizmut iyonlarını Bi(III)' e çevirmek içindir; çünkü doğal ortamdaki bizmut iyonları BiO⁺ şeklindedir. Bu işlemten sonra ortam asitliği 0,5 M NaOH ile pH 1.3' e (0.1 M HNO₃ pH' sına) ayarlanıp 100 mL hacme balon jojede tamamlanmıştır.

Ayrıca hemoroid tedavisinde kullanılan iki çeşit kremin (Hemoralgine ve Kortos) Bi içeriği yönünden analizi yapılmıştır. Kremler çeşitli aktif maddeler yanında bazik bizmut galat içermektedir. Numunelerden alınan 0,01 g lık kısımlar doğrudan cam beherde 10 mL HNO_3 ve 2 mL HClO_4 ile çözülmüş ve kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 3.4 mL 3 M HNO_3 ile çözülmüş ve saf su ile 100 mL ye tamamlanmıştır.

Geliştirilen bu yöntem TMDA-64 Göl Suyu (National Water Research Institute, Canada) ve CWW-TM-D Atık Su (Charleston, SC) sertifikalı referans maddelere uygulanmıştır. Bu örneklerden alınan 100 mL'lik kısımlar 10 mL derişik HNO_3 ve 5 mL derişik H_2O_2 ile muamele edilmiş ve su numunelerindeki prosedür uygulanmıştır.

2.3.2. FI-GFAAS

Yerel bir firmadan alınan 5 adet asidik bikarbonat hemodiyaliz çözeltisi $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edildi. Analiz öncesi bu çözeltilerden 10 mL alınarak, 10 mL pH 4 tamponu eklendi ve pH metre kullanılarak 1 mol L^{-1} NaOH çözeltisi ile çözeltinin pH 'sı 4'e ayarlanarak son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

İstanbul ili Marmara Denizi'nin kıyıya yakın bölgesinden, İzmir sahilden ve Antalya'nın Alanya ilçesi sahilinden alınan deniz suyu numuneleri alındığı noktada HNO_3 ile asitlendirildikten sonra soğutucuda muhafaza edildi. Analiz öncesi deniz suyu numunelerinden 85 mL alındı. 10 mL pH 4 tamponu eklendi ve pH metre kullanılarak 1 mol L^{-1} NaOH çözeltisi ile pH değeri 4'e ayarlandıktan sonra son hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Yöntem CRM-403 Deniz Suyu (Community Bureau of Reference, Canada) sertifikalı referans maddesine uygulanmıştır. Bunun için örnekten 85 mL alınmış, 10 mL pH 4 tamponu eklenerek pHmetre yardımıyla 1 mol L^{-1} NaOH çözeltisiyle pH değeri 4'e ayarlandıktan sonra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır..

2.3.3. FI-CVAAS

Musluk suyu numuneleri Kayseri'nin çeşitli bölgelerinde bulunan park ve bahçelerin çeşmelerinden alındı. Numuneler kaynağında asitlendirildikten sonra soğutucuda saklandı. Numunelerden alınan 40 mL'lik kısımlar 1 mol L⁻¹ NaOH ile pH 4'e ayarlandı ve üzerine 5 mL tampon eklendi. Ardından örnekler 50 mL'ye tamamlandı.

Yer altı suyu örnekleri Kayseri'nin üç farklı bölgesinde bulunan ve maden sahalarında kullanılan yer altı su rezervlerinden alındı. Kaynağında asitlendirdikten sonra soğutucuda saklandı. Örnekler ise yukarda açıklanan çeşme suyu örnekleri gibi hazırlandı.

Üç farklı marka olacak şekilde satın alınan madensuyu numunelerinden 40 mL alındı. Üzerine yavaş yavaş 0,5 mL derişik HNO₃ eklenerek karbonat ve bikarbonatlar uzaklaştırıldı. Kaynatılan numune soğutulduktan sonra su numuneleri gibi analize hazırlandı.

LGC6019 Thames Nehri Suyu (Teddington, U.K.) sertifikalı referans madde olarak analiz edildi. Analize hazırlanma prosedürü diğer su numuneleri gibidir.

2.4. Yöntem

2.4.1. FI-FAAS

Geliştirilen FI-FAAS sistemi otomatik olarak tüm işlem basamaklarını herhangi bir müdahale olmaksızın gerçekleştirmektedir. 1. zamanda pompalardan sadece PP1 çalışmaktadır. Zamanlayıcı tarafından V1 aktif duruma getirilerek a yolu açılır ve sistemden Bi(III) iyonlarını içeren örnek çözeltisi geçer. Analit iyonları mini kolonda tutunur. Atık, spektrometrenin sisleştircisine giderek sistemden sürekli uzaklaşır. Örnek geçiş süresi 2,8 dakikadır.

2. zamanda PP1 pompası ile b ve d yolundan saf su geçirilerek mini kolon yıkanır. Böylece kolonda kalan tampon ve matriks kalıntıları eluata geçerek alevde oluşabilecek girişimler engellenmiş olur. Sistemden saf su geçiş süresi 1 dakikadır.

3. zamanda PP2 pompası ile mini kolonda tutunan analit iyonları atomik absorpsiyon cihazındaki sisleştirciye pompalanır. Aleve ulaşan Bi(III) iyonları atomlaşarak sinyal oluşturur. Oluşan piklerin alanları spektrometrenin bağlı olduğu bilgisayardaki WinLab32 programı ile hesaplanarak absorbans değerleri elde edilir.
4. zaman yine yıkama basamağıdır. Kolonda kalan elüent kalıntılarını uzaklaştırmak ve böylece tampon sarfiyatını azaltmak amacıyla sisteme eklenmiştir. Şartları 2. zaman şartlarıyla aynıdır.
5. zamanda örnek geçişinden önce minikolonu analit iyonlarını ayırmaya hazır hale getirmek için bir ön şartlandırma yapılır. Bunun için PP1 ve V2 aktiftir. Tamponlama işlemi 1 dakika sürmektedir.

2.4.2. FI-GFAAS

- Geliştirilen FI-GFAAS sistemi örneklerdeki Pb(II) iyonları ayırıp zenginleştirdikten sonra otomatik örnekleyiciye yerleştirilen bir hücre yardımıyla otomatik olarak analiz edebilmektedir. 1. zamanda pompalardan sadece PP1 çalışmaktadır. Zamanlayıcı tarafından V1 aktif duruma getirilerek a yolu açılır ve sistemden Pb(II) iyonlarını içeren örnek çözeltisi geçer. Analit iyonları mini kolonda tutunur. Atık, hücreden örnek pompası ile aynı anda boşaltılmaktadır. Örnek geçiş süresi 2,8 dakikadır.
2. zamanda PP1 pompası ile b ve d yolundan saf su geçirilerek mini kolon yıkanır. Böylece kolonda kalan tampon ve matriks kalıntıları grafit fırına verilmemiş olur. Sistemden saf su geçiş süresi 1 dakikadır.
3. zamanda PP2 pompası ile mini kolonda tutunan analit iyonları atomik absorpsiyon cihazındaki otomatik örnekleyicide bulunan hücrenin içine elüe edilir. Bu sırada PP1 çalışmadığı için hücre boşalmaz ve PP2 deki hava bağlantısı ile hücredeki elüat karıştırılmış olur. Elüsyon işlemi 0,3 dakika sürmektedir.
4. zamanda zamanlayıcı devreden valflere ve pompalara bağlantı yoktur. Sistem çalışmaz; ancak zamanlayıcıdan çıkan bir bağlantı ile GFAAS cihazı analizi başlatır. Analiz basamağında otomatik örnekleyicinin kapileri eluattan 20 µL örnek alarak fırına enjekte eder.

5. zaman yine yıkama basamağıdır. Kolonda kalan elüent kalıntılarını uzaklaştırmak ve böylece tampon sarfiyatını azaltmak amacıyla sisteme eklenmiştir. Şartları 2. zaman şartlarıyla aynıdır.

6. zamanda örnek geçişinden önce minikolonu analit iyonlarını ayırmaya hazır hale getirmek için pH 4 tampon çözeltisiyle bir ön şartlandırma yapılır. Bunun için PP1 ve V2 aktiftir. Tamponlama işlemi 1 dakika sürmektedir.

2.4.3. FI-CVAAS

Geliştirilen FI-CVAAS sistemi su örneklerinde bulunan Cd(II) iyonlarını otomatik olarak zenginleştirdikten sonra analit iyonlarını soğuk buhar haline getirip analiz eden bir sistemdir. 1. zamanda pompalardan sadece PP1 çalışmaktadır. Zamanlayıcı tarafından V1 aktif duruma getirilerek a yolu açılır ve sistemden Cd(II) iyonlarını içeren örnek çözeltisi geçer. Analit iyonları mini kolonda tutunur. Atık, hücreden örnek pompası ile aynı anda boşaltılmaktadır. Örnek geçiş süresi 2,8 dakikadır.

2. zamanda PP1 pompası ile b ve d yolundan saf su geçirilerek mini kolon yıkanır. Böylece kolonda kalan tampon ve matriks kalıntıları temizlenmiş olur. Sistemden saf su geçiş süresi 1 dakikadır.

3. zamanda PP2 pompası ile mini kolonda tutunan analit iyonları elüe edilir. Aynı pompa ile pompalanan hidrür çözeltisi kolonun hemen alt kısmında eluattaki Cd(II) iyonları ile reaksiyona girerek Cd buharı oluşturur. Sıvı gaz karışımı gaz sıvı ayırıcıya geldikten sonra Ar gazı yardımıyla, oluşan soğuk buhar okuma düzeneğine sürüklenir. Bu sırada PP1 çalışmaz. Elüsyon işlemi 0,1 dakika sürmektedir.

4. zamanda 2. zamandaki yol izlenerek kolonda kalan elüent atıkları uzaklaştırmak için tekrar yıkama yapılır. Böylece bir sonraki örnek yükleme öncesi ortam şartlandırma için fazla tampon çözelti harcanmamış olur.

5. zamanda örnek geçişinden önce minikolonu analit iyonlarını ayırmaya hazır hale getirmek için tampon çözeltiyle bir ön şartlandırma yapılır. Bunun için PP1 ve V2 aktiftir. Tamponlama işlemi 1 dakika sürmektedir.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Çeşitli Örneklerde Bulunan Eser Düzeydeki Bizmut' un Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası FAAS ile On-line Tayini

3.1.1. Ortam Asitliğinin Etkisi

Ortam asitliğinin optimum değerinin belirlenmesi amacıyla değişik cinsten ve derişimde mineral asitleri ile örnek hazırlandıktan hemen sonra sisteme verildi. Örnek geçişinden önce kolon ortamını şartlandırmak için her örneğin kendi çözücüsü kullanıldı. Elüsyon öncesinde ve sonrasında kolonu yıkamak için deiyonize su kullanıldı. Çalışma parametreleri aşağıdaki gibidir.

Z1 Basamak: 1 (Örnek)

Z4 Basamak: 8 (Yıkama)

Z2 Basamak: 5 (Yıkama)

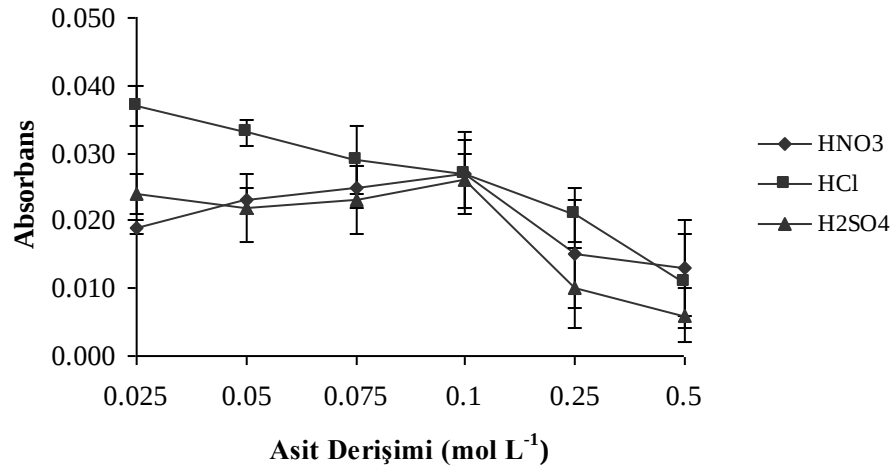
Z5 Basamak: 12 (Tampon)

Z3 Basamak: 2 (Elüent)

Sinyal tipi: Pik Alanı

Bu koşullarda elde edilen değerler Şekil 3.1. de verilmiştir.

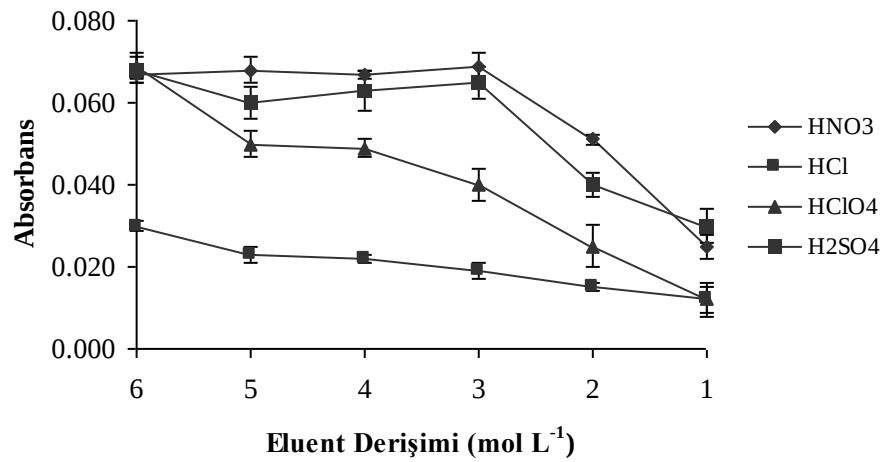
Bu sonuçlardan ortam asitliğinin 0.1 M HNO₃ olması gerektiğine karar verilmiştir. 0,1 M asit derişiminin altında HCl ortamında BiOCl şeklinde analit iyonları çöküp reçine üzerindeki cam pamuğunun üzerinde toplandığı ve elüent ile kolaylıkla çözünüp keskin absorbans pikleri oluşturduğu için sinyaller yüksek çıkmaktadır. Bu değerler geri kazanma gibi görünse de kompleks oluşumu olmadığından çalışmanın ileriki aşamalarında problem oluşturacaktır. Bundan sonraki çalışmalarda örnekler 0,1 M HNO₃ ortamına hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Ortam asit derişiminin bizmut sinyalleri üzerine etkisi.
($C_{Bi} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, Elüent: 2 M HCl, Örnek akış hızı: 3 mL min^{-1} , Elüent akış hızı: 4,8 mL min^{-1} , $n = 5$)

3.1.2. Elüent Cinsinin ve Derişiminin Etkisi

Mini kolondan 0.5 mg L^{-1} Bi(III) içeren 0.1 M HNO₃ çözeltisi 3.4 dakika geçtikten sonra içerdiği Bi(III) reçinede şelat kompleksi olarak tutunduktan sonra analiti elüe edip alevli atomlaştırıcıya göndermek için kullanılacak olan elüsyon çözeltisinin cinsini ve derişimini belirlemek için yapılan çalışmada HNO₃, HCl, H₂SO₄ ve HClO₄ mineral asitlerinin çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlanıp sisteme verilmiş, sistemin diğer parametreleri sabit tutulmuştur. Elde edilen sinyaller Şekil 3.2.' de verilmiştir.



Şekil 3.2. Elüent cinsinin ve derişiminin bizmut sinyallerine etkisi.
($C_{Bi} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$)

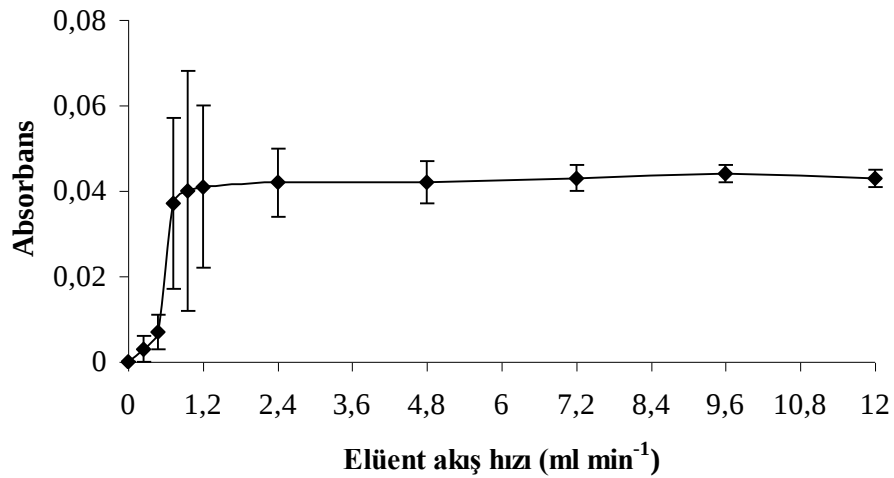
Bu sonuçlardan elüentün 3 M HNO₃ olmasına karar verilmiştir.

3.1.3. Elüent Akış Hızının Etkisi

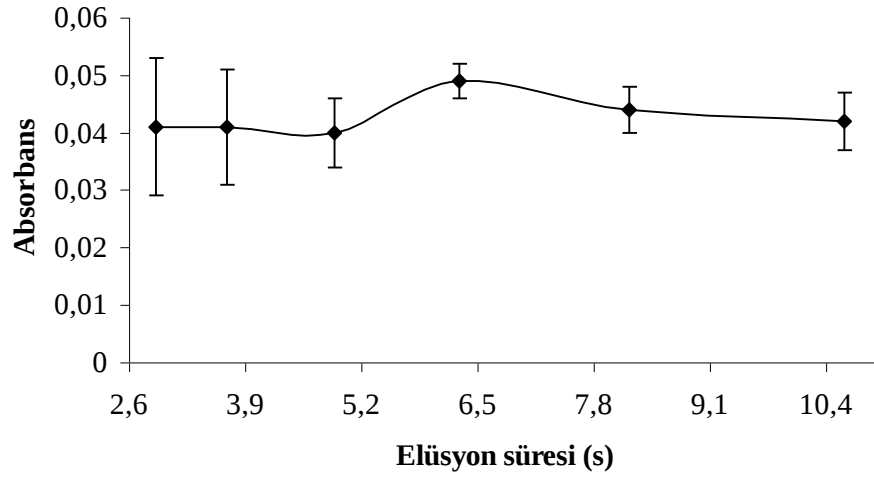
Zenginleştirme işlemi tamamlandıktan sonra mini kolonda tutunan analit iyonları bir pompa vasıtasıyla elüe edilir. Bu pompanın dönüş hızı yani dakikadaki devir sayısı analit sinyallerini etkilemekte, piklerin keskin, yayvan, tek veya yarık çıkmasını sağlayabilmektedir. Absorbansın ve kesinliğin en yüksek olduğu elüent akış hızını tespit etmek amacıyla elüent pompasının hızı taranmış elde edilen sonuçlar Şekil 3.3.'de sunulmuştur. Sonuçlardan elüent akış hızının 7,2 mL min⁻¹ olması gerektiğine karar verilmiştir.

3.1.4. Elüsyon Süresinin Etkisi

Pik şekilleri ve yükseklikleri örnek geçiş süresinin dışında elüsyon pompasının çalışma hızı ve süresiyle yakından ilişkilidir. Bu yüzden çalışma hızı optimize edilen pompanın çalışma süresi de taranmıştır. Süreler zamanlayıcının üzerinde bulunan her zamana ait bir kadran vasıtasıyla arttırılıp azaltılabilmektedir. Elüsyon zamanına ait kadran basamaklı bir şekilde arttırılarak elüsyon zamanı taranmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 6,5 saniye süren 4. basamak optimum elüsyon süresi olarak seçilmiştir.



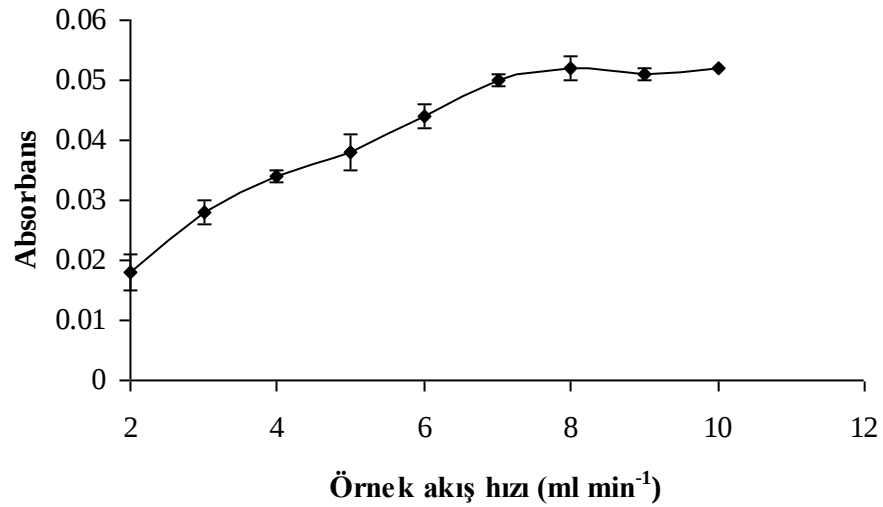
Şekil 3.3. Elüent akış hızının bizmut sinyalleri üzerine etkisi. (C_{Bi}= 0,5 mg L⁻¹)



Şekil 3.1.4. Elüsyon süresinin bizmut sinyallerine etkisi. ($C_{Bi} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$)

3.1.5. Örnek Akış Hızının Etkisi

Örnek pompası elüsyon öncesi ve sonrası kolonu yıkayan, kolonu şartlandıran ve örneği kolondan geçiren pompadır. Pompanın hızındaki artış veya azalış geçerli zamanlarda çözeltilerin daha az veya çok geçmesini sağlayacaktır. Kolonda tutunan bizmut miktarı kolondan geçen analit çözeltisi miktarıyla doğru orantılı olduğundan örnek pompasının akış hızı optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5. de sunulmuştur.

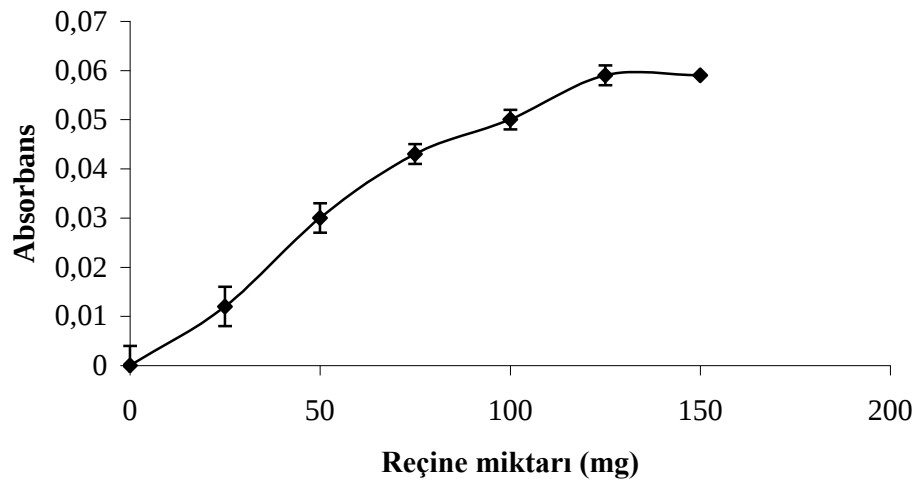


Şekil 3.5. Örnek akış hızının bizmut sinyallerine etkisi ($C_{Bi} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$)

Sonuçlardan optimum örnek akış hızı 7 mL min^{-1} olarak seçilmiştir.

3.1.6. Reçine Miktarının Etkisi

Analit sinyallerine reçine miktarının etkisinin araştırılması amacıyla kurutulmuş reçineden 25'er mg tartılmış sırayla kolona doldurularak tarama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6. da verilmiştir.



Şekil 3.6. Reçine miktarının bizmut sinyallerine etkisi. ($C_{\text{Bi}} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$)

Sonuçlara göre sistemde kullanılacak mini kolon dolgu maddesi 135 mg olarak seçilmiştir.

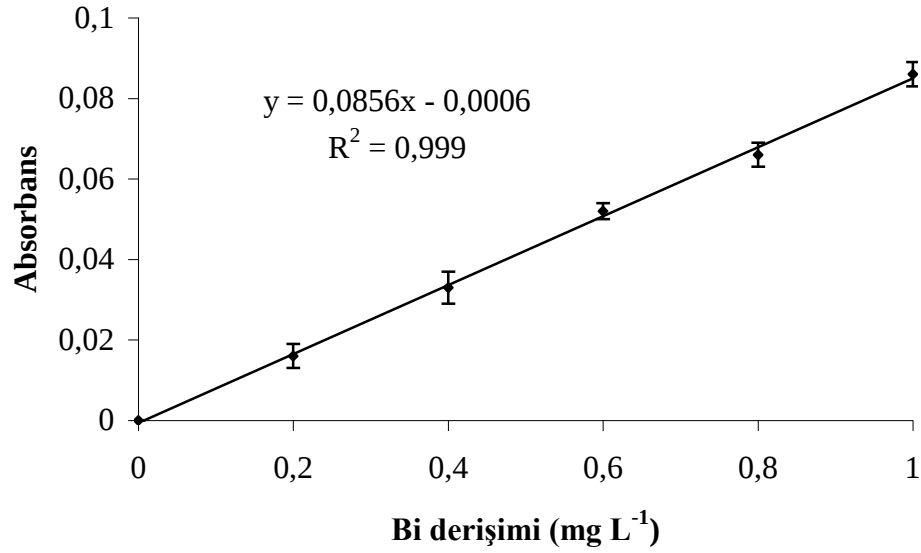
3.1.7. Analit Derişiminin Etkisi

Artan bizmut derişimi ile sinyallerin nasıl değiştiğinin belirlenmesi amacıyla bir seri Bi(III) çözeltileri hazırlanıp sırayla on line ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanarak sonuçlar alınmıştır. Elde edilen veriler Şekil 3.7. de sunulmuştur.

3.1.8. Matriks Etkisi

Örnek içinde bulunan Bi(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine ortamdaki diğer bileşenlerin etkisinin incelenmesi amacıyla doğal numunelerde bulunabilecek çeşitli anyon ve katyonların değişik derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve örnek matriksi olarak kullanılmıştır. Elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu

maksimum tuz derişimleri tolere edilebilir maksimum derişim olarak Tablo 3.1. de verilmiştir.



Şekil 3.7. 0,2-1 mg L⁻¹ Bi(III) derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi

Tablo 3.1. Tolere edilebilir maksimum matriks iyon derişimleri.

İyon	İyon Kaynağı	Tolere Edilebilir Derişim (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanma
Na ⁺	NaNO ₃	25000	98 ± 1
K ⁺	KNO ₃	7500	99 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	4000	99 ± 2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5000	98 ± 1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	70	96 ± 1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	50	100 ± 2
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	50	101 ± 1
Cl ⁻	NaCl	1000	100 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1500	101 ± 3
H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	1000	95 ± 1

3.1.9. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanması için 21 kör çözeltinin sistem ile analizi yapılmış ve $3 \cdot s_{\text{kör}}$ değerinden gözlenebilme sınırı $2,75 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır; ayrıca 10 farklı örneğin analizinden % bağıl standart sapma ve ortalama geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2. Yöntemin analitik ölçütleri.

	Bi(III)
Zenginleştirme süresi, s	210
Zenginleştirme faktörü	20
Örnek verme frekansı, h^{-1}	14
Elüent miktarı, μL	1000
Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	2,75
Tayin sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	9,08
Ortalama geri kazanma, %	99 ± 1
% Bağıl standart sapma	1,1
Lineer doğru denklemi	$A = 2,4 \times 10^{-4} + 0,13 C$

3.1.10. Sertifikalı Referans Madde Analizleri

Geliştirilen bu yöntem TMDA-64 Göl Suyu (National Water Research Institute, Canada) ve CWW-TM-D Atık Su (Charleston, South Carolina) sertifikalı referans maddelere uygulanmış ve sonuçlar Tablo 3.3. de verilmiştir.

3.1.11. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem çeşme suyu, baraj suyu ve evsel atık su olmak üzere üç farklı su numunesine uygulanmıştır. Analiz sonuçları Tablo 3.4. ve Tablo 3.5. de görülmektedir.

Tablo 3.3. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (n=3)

Referans madde	Sertifikalı değer ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% Geri kazanma
TMDA-64	0,142 $\pm$ 0,028	0,140 $\pm$ 0,005 ^a	99 $\pm$ 1
Göl Suyu			
CWW-TMD	Belirtilmemiş	-	-
Atık Su	Eklenen		
	0,5	0,51 $\pm$ 0,01	102 $\pm$ 2

^a:%95 güven derecesinde (ortalama $\pm$ t.s / $\sqrt{N}$).

Tablo 3.4. Çeşitli su ve krem numunelerinde Bi analizi sonuçları (n=3).

Örnek	Eklenen($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% Geri Kazanma
Çeşme Suyu	-	-	-
	0,50	0,51 $\pm$ 0,02 ^a	102 $\pm$ 2
Baraj Suyu	-	-	-
	0,50	0,49 $\pm$ 0,02	98 $\pm$ 2
Atık Su	-	-	-
	0,50	0,48 $\pm$ 0,06	96 $\pm$ 1
Hemoralgine	-	0,42 $\pm$ 0,02	-
	0,50	0,93 $\pm$ 0,03	102 $\pm$ 2
Kortos	-	0,96 $\pm$ 0,02	-
	0,50	1,45 $\pm$ 0,04	98 $\pm$ 4

^a:%95 güven derecesinde (ortalama $\pm$ t.s / $\sqrt{N}$).

Tablo 3.5. Krem numunelerinin Bi içeriği (n=3)

Örnek	Bi içeriği ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan($\mu\text{g g}^{-1}$)	% BSS
Hemoralgine	265	210 ± 9^a	4,2
Kortos	106	120 ± 4	3,0

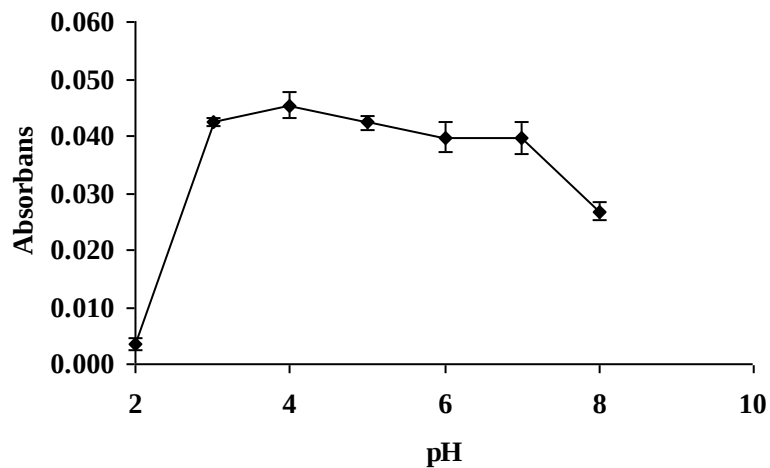
^a: %95 güven derecesinde (ortalama $\pm$ t.s / $\sqrt{N}$).

Krem numunelerinin FAAS de doğrudan tayini için numunelerden alınan 1,00 g lık kısımlar aynı yöntemle çözülmüş ve analiz edilmiştir. FAAS de ayırma yapmadan doğrudan tayin ile girişim olduğu gözlenmiş ve üreticinin verdiği içeriğin % (80 ± 2) 'si bulunabilmiştir; ayrıca organik matriksi kül fırınında yakarak parçalama yapıldığında ise analit kayıpları olduğu görülmüştür.

3.2. Yüksek Tuz İçerikli Numunelerde Ultra Eser Düzeydeki Pb(II)'nin Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası GFAAS ile On-line Tayini

3.2.1. pH Etkisi

Örnek içinde bulunan Pb(II) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerinde çözeltiler hazırlanmış ve örnek ortamı olarak kullanılmıştır. Elde edilen örnek sinyalleri Şekil 3.8. de verilmiştir.

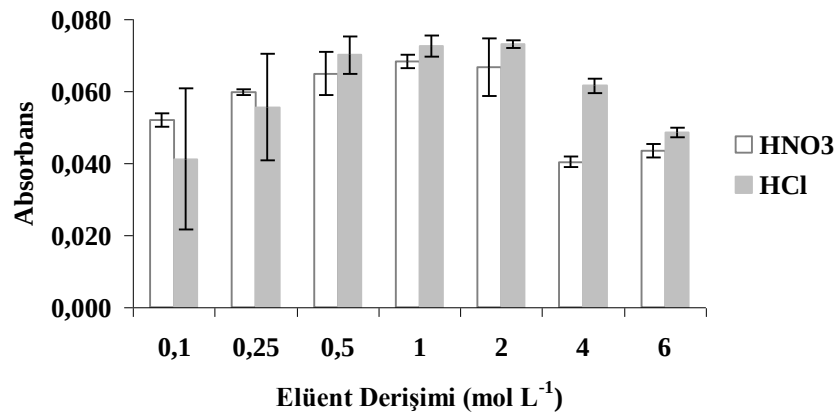


Şekil 3.8. Pb^{2+} iyonlarının tutunma verimine pH'nın etkisi

Elde edilen sonuçlardan çalışma pH sı 4 olarak seçilmiştir.

3.2.2. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisi

Kolonda tutunmuş Pb^{2+} iyonlarının kantitatif bir şekilde elüsyonunun araştırılması amacıyla hazırlanan değişik derişimlerdeki HCl ve HNO_3 çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirilmiş ve kör düzeltilmiş sinyaller kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.9. de verilmiştir.



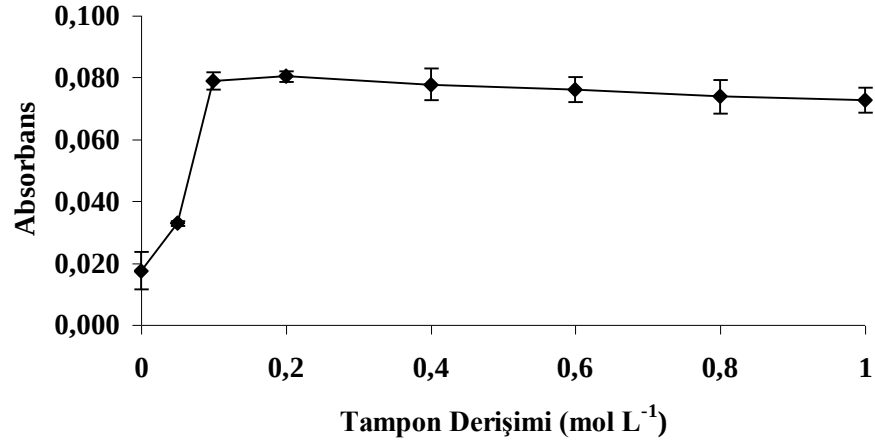
Şekil 3.9. Pb(II) iyonunun elüsyon verimine elüent derişimi ve cinsinin etkisi

Elde edilen sonuçlardan elüentin 2 M HCl olmasına karar verilmiştir.

3.2.3. Tampon Derişiminin Etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda kolondan örnek çözeltilisi geçirmeden önce tutunmanın kantitatif olduğu pH değerinde bir tampon ile kolon şartlandırılır. Bu amaçla değişik derişimlerde tampon çözeltiler hazırlanarak eş zaman ve hacimde kolondan geçirilerek tutunma verimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.10.'de verilmiştir.

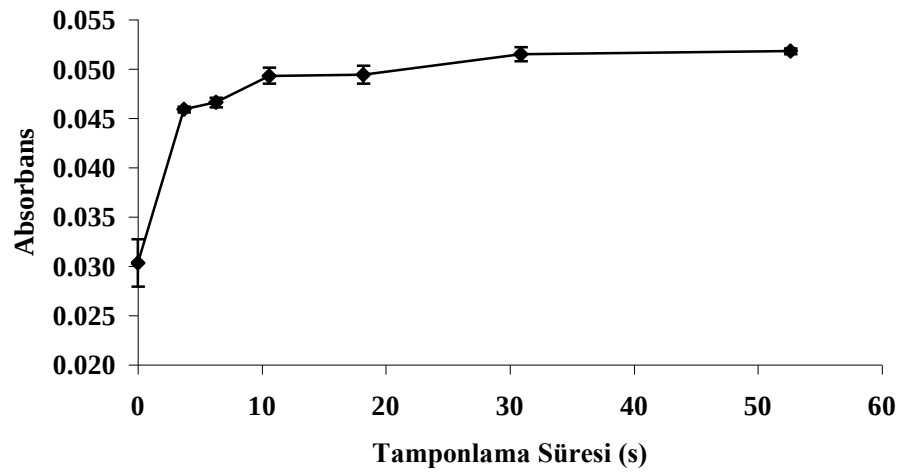
Sonuçlara göre kolonu şartlandırmak için kullanılacak tampon 0,2 M asetik asit içeren pH 4 tamponudur.



Şekil 3.10. Kolon şartlandırma verimine tampon derişiminin etkisi

3.2.4. Tamponlama Süresinin Etkisi

Kolonu şartlandırma amacıyla kullanılan pH 4 tamponu belli bir süre kolondan geçmelidir. Süre dolaylı olarak hacmi etkilediği için düşük hacimdeki tamponun kolonu şartlandırmama olasılığı göz önünde bulundurularak süre taraması yapılmıştır. Bunun için tampon kadranı 12 basamağı boyunca sırayla artırılarak tarama yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.11. de verilmiştir.



Şekil 3.11. Kolon şartlandırma verimine tamponlama süresinin etkisi

Sonuçlara göre kolon şartlandırma süresi 31 sn (Mode 10) seçilmiştir.

3.2.5. Kalıcı Matriks Düzenleyici'nin Oluşturulması

İşlem detayları Tablo 3.6.'da verilmiştir.

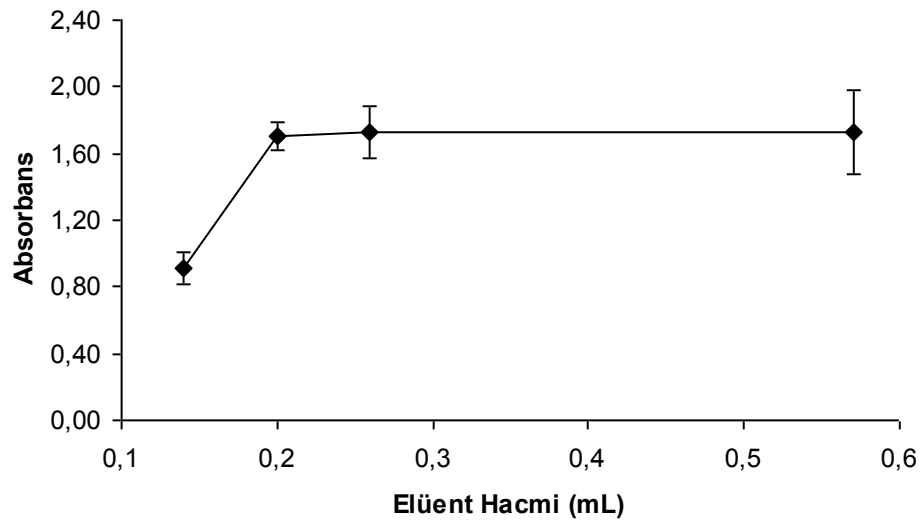
Tablo 3.6. Pirolitik kaplı platformlu THGA grafit fırınına uygulanan W-Rh kaplamanın işlem basamakları [80].

Adım	İşlem
W kaplama	
1	50 μ L, 1 g L ⁻¹ W içeren çözelti platform üzerine enjekte edildi.
2	Aşağıdaki program uygulandı. ^a sıcaklık (çıkma, tutma zamanı) 120°C (5, 25 s), 150°C (10, 60 s), 600°C (20, 15 s), 1000°C (10, 15 s)
3	1. ve 2. adımlar üç kere daha tekrarlandı.
4	1. adım tekrarlandı ve aşağıdaki program uygulandı. 120°C (5, 25 s), 150°C (10, 60 s), 600°C (20, 15 s), 1000°C (10, 15 s), 1400°C (10, 5 s), 2000 °C (3, 2 s)
5	Düşük sıcaklıkta tungsten karbür oluşumu sağlamak için aşağıdaki program dört kere uygulandı. 150°C (1, 10 s), 600°C (10, 15 s), 1100°C (10, 5 s), 1400°C (10, 10 s)
6	Yüksek sıcaklıkta tungsten karbür oluşumu sağlamak için aşağıdaki program dört kere uygulandı. 150°C (1, 10 s), 600°C (10, 15 s), 1100°C (10, 5 s), 1400°C (10, 10 s), 1500°C (3, 5 s), 1600°C (1, 1 s), 1700°C (1, 1 s), 1800°C (1, 1 s), 1900°C (1, 1 s), 2000°C (1, 1 s)
Rh kaplama	
7	50 μ L, 1 g L ⁻¹ Rh içeren çözelti platform üzerine enjekte edildi.
8	Aşağıdaki program uygulandı. 120°C (1, 25 s), 150°C (5, 60 s), 1000°C (10, 10 s), 1400°C (1, 5 s)
9	7. ve 8. adımlar üç kere daha tekrarlandı.
10	7. adım tekrarlandı ve aşağıdaki program uygulandı. 120°C (1, 25 s), 150°C (5, 60 s), 1000°C (10, 10 s), 1400°C (1, 5 s), 2000°C (1, 3 s)

^a: Tüm sıcaklık programı uygulamalarında Ar gaz akışı 250 mL min⁻¹ olarak seçilmiştir.

3.2.6. Elüent Hacminin Etkisi

Elüent çözeltisi minikolonda tutunan analit türlerinin kolondan etkin bir şekilde ayrılmasını sağlayan çözeltidir. Bu çözeltinin gerekli hacminin az olması zenginleştirme katsayısını ve gözlenebilme sınırını iyileştirmektedir. Minikolonda tutunan Pb(II) iyonlarını kantitatif bir şekilde elüe edebilen minimum elüent hacminin belirlenmesi için yapılan çalışmada elüsyon zamanı olan 3. zaman kademeli şekilde arttırılarak hacim taraması yapılmıştır. Elde edilen absorbanslar elüent hacmiyle çarpılarak hacim düzeltilmiş şekilde verilmiştir. Örnek olarak pH 4'te $5 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb içeren çözeltiden 1 mL min^{-1} hızda 2,8 dakika süreyle sonuçta 2,8 mL örnek geçirilmiş ve grafit fırına eluattan 10 μL enjekte edilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.12.'de görülmektedir.



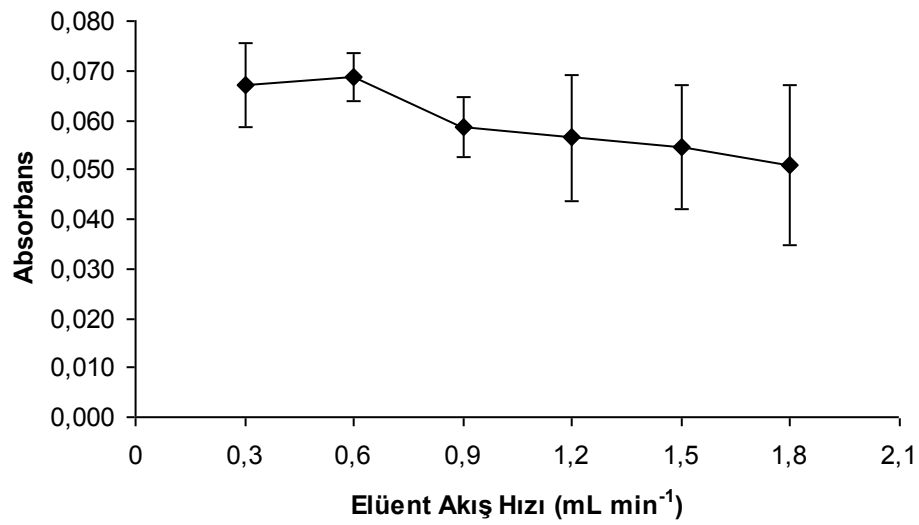
Şekil 3.12. Elüent hacminin sinyallere etkisi

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre 0,2 mL elüent hacmi yeterli görülmüştür.

3.2.7. Elüent Akış Hızının Etkisi

Elüent akış hızı minikolonda tutunan analit türlerinin etkin bir şekilde elüsyonu için optimize edilmesi gereken bir parametredir. Olası analit kayıpları, kirlenme, analitleri

kantitatif elüe edememe sonucunda reçinedeki analit birikimi, aşırı elüent sarfıyatı ve zaman kaybı gibi istenmeyen olayları önlemek için elüsyonda en etkin elüent akış hızının tespit edilmesi gereklidir. Bunun için yapılan çalışmada elüent hacmi sabit tutularak değişik akış hızlarında 0,2 mL elüent kullanarak elüsyonlar gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.13.'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Elüent akış hızının analit sinyallerine etkisi

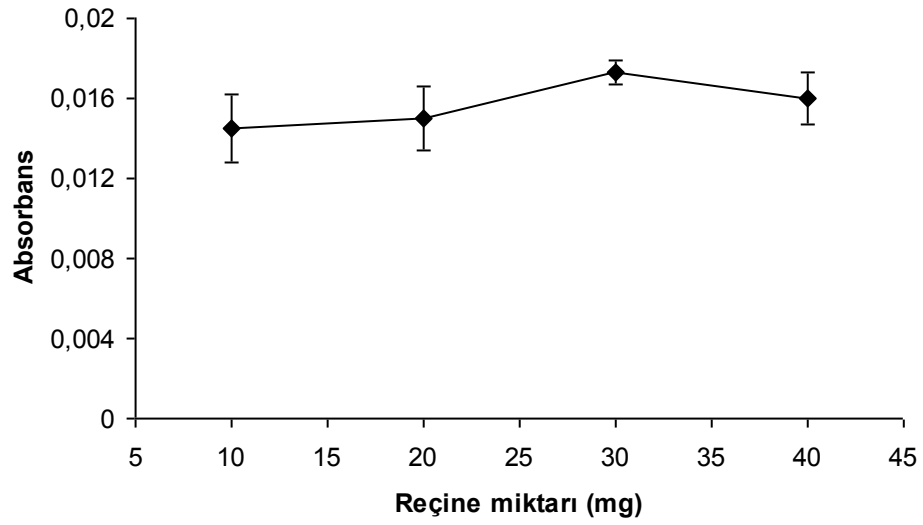
Sonuçlara göre optimum elüent akış hızı 0,6 mL min⁻¹ olarak seçilmiştir.

3.2.8. Reçine Miktarının Etkisi

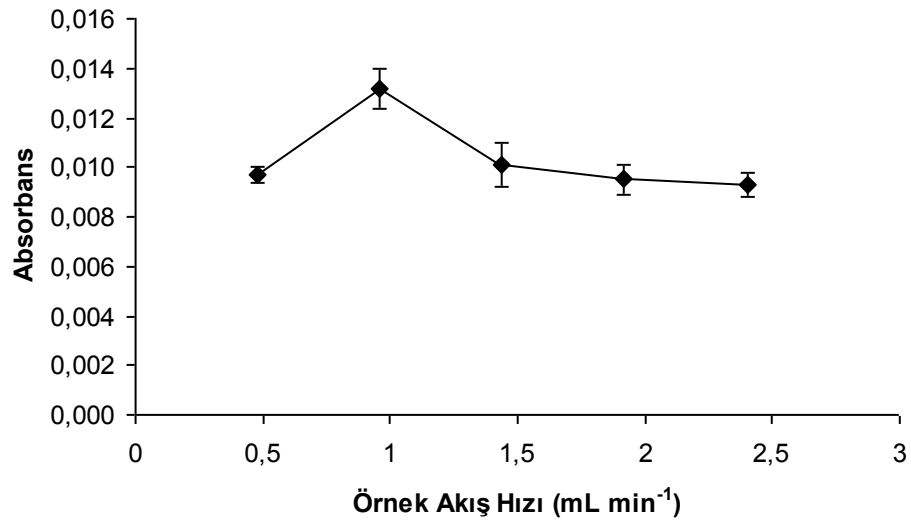
Analit türlerinin kolonda kantitatif olarak tutunması ve elüsyonun etkin bir şekilde gerçekleşebilmesi için reçine miktarının optimize edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada değişik reçine miktarlarıyla 1 mL min⁻¹ örnek akış hızında 1 µg L⁻¹ Pb içeren örnek çözeltiler kolondan geçirilerek 0,6 mL min⁻¹ akış hızında 0,2 mL elüent çözeltisiyle elüe edilmiş ve pik alanları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.14.'de görülmektedir. Elde edilen verilerden 30 mg reçinenin optimum miktar olduğu görülmektedir.

3.2.9. Örnek Akış Hızının Etkisi

Bu çalışmada zenginleştirme katsayısını ve tayin sınırını iyileştirmek için artan akış hızlarında örnek çözeltileri kolondan aynı sürede geçirilmiş optimum şartlarda elüe edilmiştir. Absorbans değerleri örnek hacimlerine bölünerek hacim düzeltmesi yapılmıştır. Elde edilen sinyaller Şekil 3.15.'de verilmiştir. Şekilden optimum akış hızının 1 mL min^{-1} olduğu görülmektedir.



Şekil 3.14. Reçine miktarının analit sinyallerine etkisi



Şekil 3.15. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi

3.2.10. Matriks Etkisi

Örnek içinde bulunan Pb(II) iyonlarının reçineye tutunma verimine ortamdaki diğer bileşenlerin etkisinin incelenmesi amacıyla yüksek tuz içeriğine sahip numuneler göz önüne alınarak çeşitli anyon ve katyonların değişik derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve model çözelti olarak kullanılmıştır. Elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu maksimum tuz derişimleri tolere edilebilir maksimum derişimler olarak Tablo 3.7.'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Pb(II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.
(n = 3, C_{Pb(II)} :1 µg L⁻¹)

Matriks İyonu	Kaynak	Derişim Oranı*	% Geri Kazanma
Na ⁺	NaNO ₃	2,3 x 10 ⁷	96 ± 1
K ⁺	KNO ₃	1,0 x 10 ⁷	98 ± 1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	5,0 x 10 ⁶	101 ± 2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2,5 x 10 ⁶	96 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	8,0 x 10 ⁶	98 ± 1
Cl ⁻	NaCl	3,6 x 10 ⁷	102 ± 2

*: Derişim oranı C_{matriks} / C_{analit} cinsindendir.

3.2.11. Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Yöntemin analitik parametrelerinden gözlenebilme sınırının hesaplanması için 21 kör çözeltinin kurulu sistem ile analizi yapılmış ve elde edilen sinyallerin standart sapmasının üç katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünerek 0,012 µg L⁻¹ değeri elde edilmiştir; ayrıca 10 farklı örneğin analizinden % bağıl standart sapma ve ortalama geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Yöntemin analitik parametreleri Tablo 3.8.'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Yöntemin analitik ölçütleri.

Zenginleştirme süresi, s	170
Zenginleştirme faktörü	13,5
Örnekleme frekansı, h ⁻¹	21
Gözlenebilme sınırı, µg L ⁻¹	0,012
Tayin sınırı, µg L ⁻¹	0,04
Ortalama geri kazanma, %	100 ± 1
% Bağlı standart sapma	1,6
Lineer doğru denklemi	A = 0,1005*C – 0,0006

3.2.12. Sertifikalı Referans Madde Analizi

Geliştirilen bu yöntem CRM-403 Sea Water sertifikalı referans maddesine uygulanmıştır. Bunun için örnekten 85 mL alınmış, 10 mL pH 4 tamponu eklenerek pH metre yardımıyla 1 mol L⁻¹ NaOH çözeltisiyle pH değeri 4'e ayarlandıktan sonra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Sertifikalı değer kalibrasyon aralığının altında olduğu için örnek 10 kat daha fazla zenginleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9.'da verilmiştir.

Tablo 3.9. Sertifikalı referans maddenin Pb(II) içeriği ve analiz sonucu (n=3)

Referans madde	Sertifikalı değer (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	% Geri kazanma
CRM-403	0,024 ± 0,005	0,025 ± 0,001	104 ± 4
Deniz Suyu			

3.2.13. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem doğruluğu SRM analizi ile test edildikten sonra gerçek örnek olarak diyaliz konsantratları ve deniz suyu numunelerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.10.'da verilmiştir.

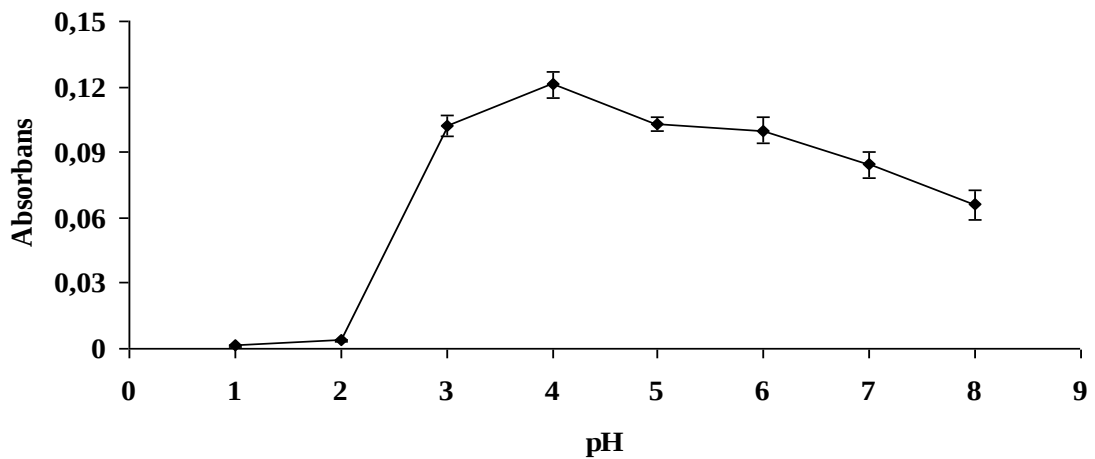
Tablo 3.10. Deniz suyu ve diyaliz konsantratlarının Pb(II) derişimleri
(n = 3, DK: Diyaliz Konsantratı, DS: Deniz Suyu)

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanma
DK1	-	$17,0 \pm 0,3$	-
	10,0	$26,5 \pm 0,6$	97 ± 2
DK2	-	$18,2 \pm 0,2$	-
	10,0	$28,3 \pm 0,4$	100 ± 1
DK3	-	$36,4 \pm 0,1$	-
	10,0	$45,9 \pm 0,6$	99 ± 2
DK4	-	$26,2 \pm 0,2$	-
	10,0	$36,6 \pm 0,7$	101 ± 2
DK5	-	$21,0 \pm 0,3$	-
	10,0	$29,8 \pm 0,4$	96 ± 1
DS1	-	$0,12 \pm 0,01$	-
İzmir	0,5	$0,60 \pm 0,02$	97 ± 4
DS2	-	$0,26 \pm 0,01$	-
İstanbul	0,5	$0,78 \pm 0,02$	103 ± 3
DS3	-	$0,10 \pm 0,01$	-
Antalya	0,5	$0,61 \pm 0,01$	102 ± 2

3.3. Çeşitli Su Örneklerinde Ultraeser Düzeyde Bulunan Cd(II)'nin On-line Katı Faz Ekstraksiyonlu Zenginleştirme Sonrası Soğuk Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini

3.3.1. pH Etkisi

Örnek içinde bulunan Cd(II) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerinde çözeltiler hazırlanmış ve örnek ortamı olarak kullanılmıştır. Elde edilen örnek sinyalleri Şekil 3.16.'da verilmiştir.



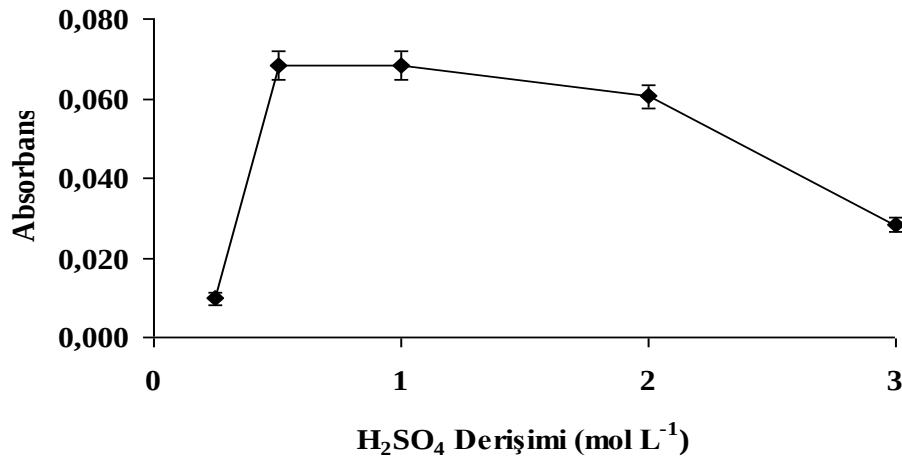
Şekil 3.16. Cd(II) iyonlarının tutunma verimine pH'nın etkisi. (Örnek akış hızı: 1 mL min⁻¹, Elüent: 2 M H₂SO₄, Elüent akış hızı: 5 mL min⁻¹, Ar akış hızı: 80 mL min⁻¹, C_{Cd}: 0,1 µg L⁻¹ Separatör hacmi: 50 mL, Karıştırma sarmalı: 10 cm, Reçine miktarı: 20 mg, Hidrür çözeltisi: %1 NaOH içinde %3 NaBH₄)

Sistemde optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiştir.

3.3.2. Elüent Değişiminin Etkisi

Ön denemelerde batch tekniği ile yapılan çalışmalarda en yüksek absorbans değerleri HCl den elde edilmiştir; ancak HCl reçinede tutunan Cd(II) iyonlarını küçük hacimlerde kantitatif elüe edemediği için sinyaller on-line sistemde düşük çıkmıştır. HCl için elüsyon verimi on-line alevli atomlaşma sistemi ile test edilmiştir. FI-CVAAS sisteminde elüent olarak HNO₃ kullanıldığında sinyal elde edilememiştir.

Kolonda tutunmuş Cd^{2+} iyonlarının kantitatif bir şekilde elüsyonunun araştırılması amacıyla hazırlanan değişik derişimlerdeki H_2SO_4 çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirilmiş ve kör düzeltilmiş sinyaller kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.17.'de verilmiştir.

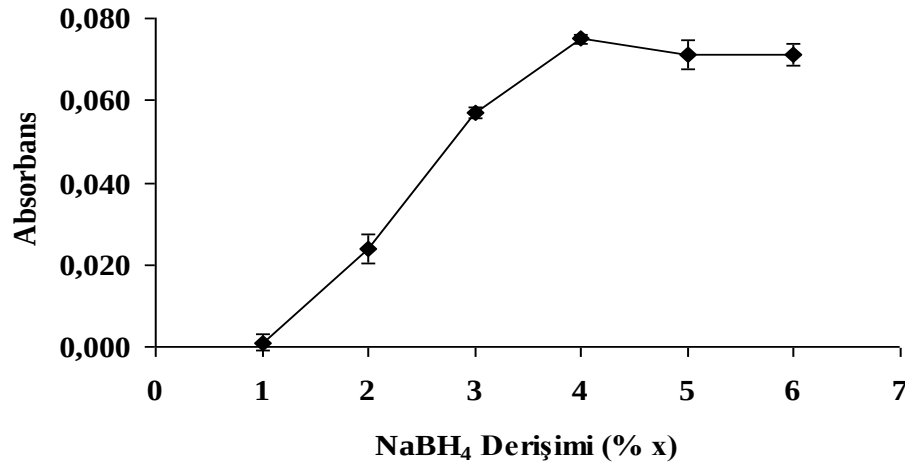


Şekil 3.17. Cd(II) sinyallerine H_2SO_4 derişiminin etkisi (Örnek akış hızı: 1 mL min^{-1} , Elüent akış hızı: 5 mL min^{-1} , Ar akış hızı: 80 mL min^{-1} , C_{Cd} : $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, Separatör hacmi: 50 mL , Karıştırma sarmalı: 10 cm , Reçine miktarı: 20 mg , Hidrür çözeltilisi: %1 NaOH içinde %3 NaBH_4)

Elde edilen sonuçlardan optimum elüent derişimi 1 M olarak seçilmiştir.

3.3.3. NaBH_4 Çözeltilisinin Derişiminin Etkisi

FI-CVAAS sisteminde soğuk buhar oluşumu için gerekli olan NaBH_4 çözeltilisinin derişiminin analit sinyalleri üzerine etkisinin araştırılması amacıyla % 1 (w/v) NaOH içinde değişik derişimlerde NaBH_4 çözeltileri hazırlanarak sisteme verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.18.'de sunulmuştur.

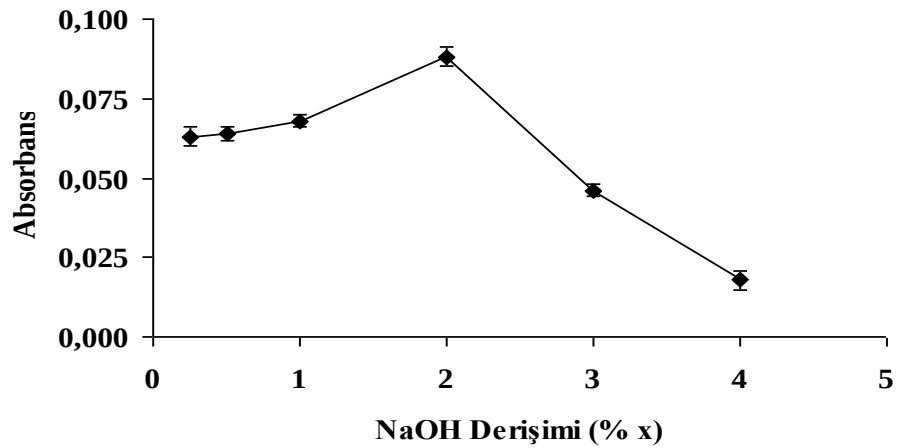


Şekil 3.18. NaBH₄ derişiminin analit sinyalleri üzerine etkisi. (Örnek akış hızı: 1 mL min⁻¹, Elüent akış hızı: 5 mL min⁻¹, Ar akış hızı: 80 mL min⁻¹, C_{Cd}: 0,1 µg L⁻¹ Separatör hacmi: 50 mL, Karıştırma sarmalı: 10 cm, Reçine miktarı: 20 mg)

Çalışmanın ilerleyen kısımlarında kullanılacak olan NaBH₄ çözeltisinin derişiminin % 4 olması gerektiğine karar verilmiştir.

3.3.4. NaOH Çözeltisinin Derişiminin Etkisi

Optimize edilen NaBH₄ derişiminin ardından NaOH için optimizasyon çalışması yapılmıştır. NaOH, hidrür çözeltisinde stabilizasyonu artırmak için kullanılır. Saf su ortamında hazırlanan hidrür çözeltisinde kısa bir süre sonra H₂ serbest hale geçmeye başlamakta, bu da hüdrür derişimini azaltmaktadır. NaOH fazla olduğunda ise asidik ortamda gerçekleşen soğuk buhar oluşum reaksiyonunda verim azalmaktadır. Optimizasyon için % 4 NaBH₄ çözeltisine ortam olarak değişik derişimlerde NaOH çözeltileriyle sinyaller alınmıştır. Sonuçlar Şekil 3.19.'da verilmiştir.



Şekil 3.19. NaOH derişiminin analit sinyalleri üzerine etkisi. (Örnek akış hızı: 1 mL min⁻¹, Elüent akış hızı: 5 mL min⁻¹, Ar akış hızı: 80 mL min⁻¹, C_{Cd}: 0,1 µg L⁻¹ Separatör hacmi: 50 mL, Karıştırma sarmalı: 10 cm, Reçine miktarı: 20 mg)

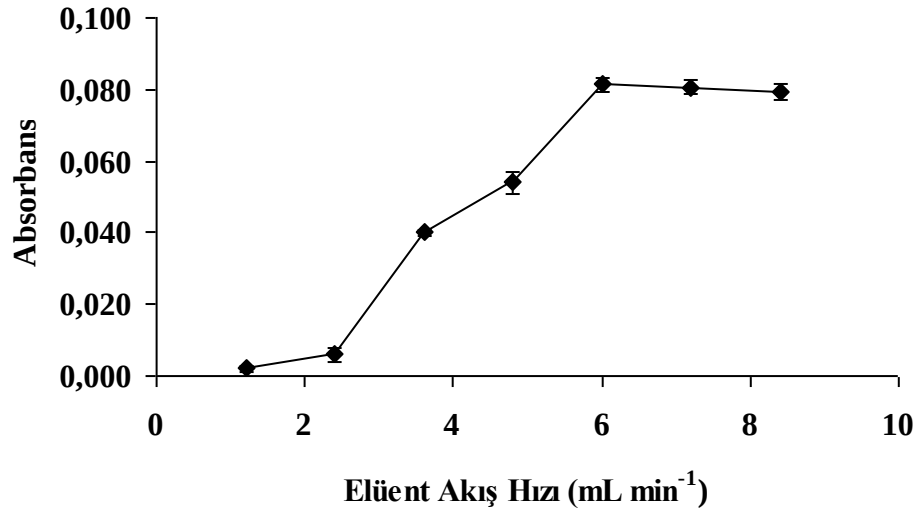
Sonuçlardan optimum NaOH derişiminin % 2 olması gerektiğine karar verilmiştir.

3.3.5. Elüent Akış Hızının Etkisi

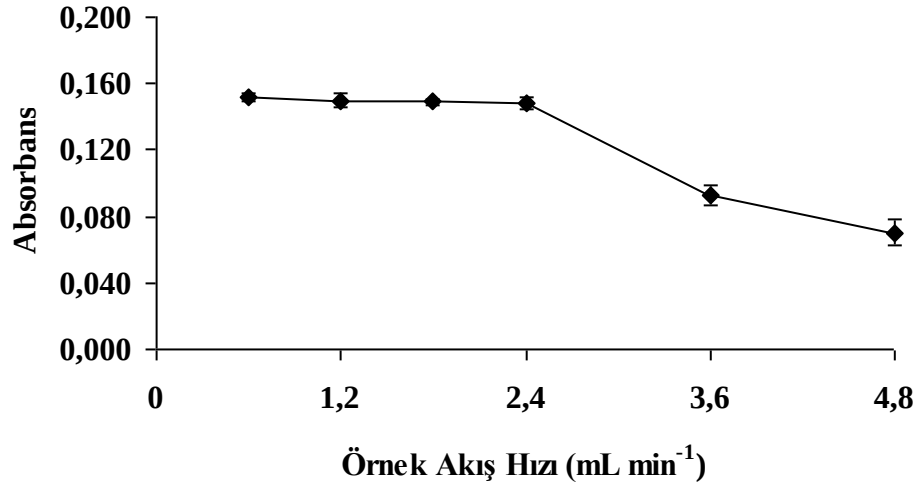
Soğuk buhar oluşum mekanizmasında Cd oluşum verimini etkileyen elüent ve hidrür çözeltilerinin akış hızlarının optimizasyonu son derece önemlidir. Aynı pompada eş çaplı hortumlarla pompalandıkları için iki çözeltinin de akış hızları eşittir. Çözeltilerin akış hızları sadece elüent akış hızı üzerinden gösterilmiştir. Optimizasyon için elüsyon pompasının devir sayısı artırılarak tarama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.20.'de verilmiştir. Çalışmada optimum elüent akış hızı olarak 7,2 mL min⁻¹ seçilmiştir.

3.3.6. Örnek Akış Hızının Etkisi

Bu çalışmada zenginleştirme katsayısını ve tayin sınırını iyileştirmek için artan akış hızlarında örnek çözeltileri kolondan aynı sürede geçirilmiş optimum şartlarda elüe edilmiştir. Elde edilen sinyaller Şekil 3.21.'da verilmiştir. Optimum örnek akış hızı olarak 2,0 mL min⁻¹ seçilmiştir.



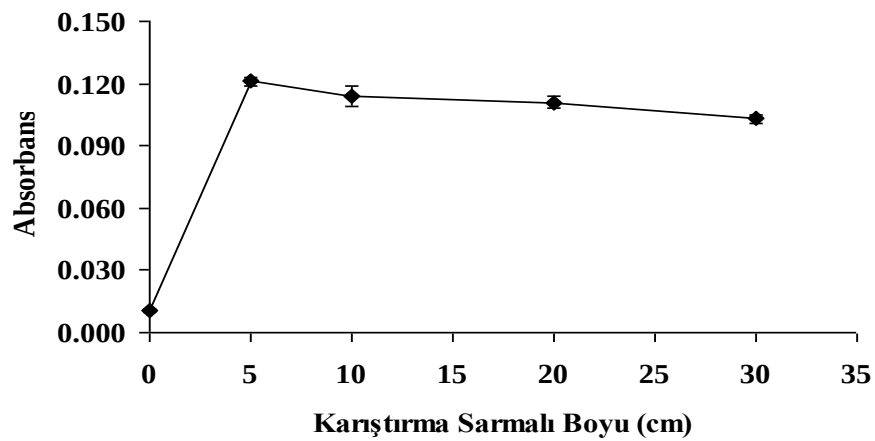
Şekil 3.20. Elüent akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi. (Örnek akış hızı: 1 mL min⁻¹, Ar akış hızı: 80 mL min⁻¹, C_{Cd}: 0,1 µg L⁻¹ Separatör hacmi: 50 mL, Karıştırma sarmalı:10 cm, Reçine miktarı: 20 mg)



Şekil 3.21. Örnek akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi. (Ar akış hızı: 80 mL min⁻¹, C_{Cd}: 0,1 µg L⁻¹ Separatör hacmi: 10 mL, Karıştırma sarmalı:10 cm, Reçine miktarı: 20 mg)

3.3.7. Karıştırma Sarmalı Uzunluğunun Etkisi

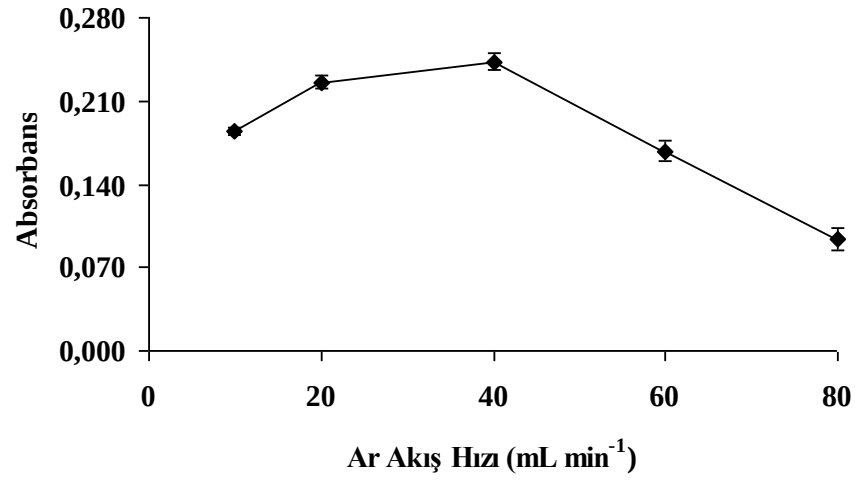
Minikolondan geçen elüent ve kolonun hemen altından elüente karışan hidrür çözeltisi en kısa sürede ne kadar iyi karışırsa analit kaybı o kadar az, elde edilen pikler de o kadar dar ve tekrarlanabilir olur. Karıştırma için 0,8 mm iç çaplı teflon hortumun değişik boylardaki kısımlarından karıştırma sarmalları yapılmış ve artan uzunluklara göre sisteme yerleştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sinyaller Şekil 3.22.' de verilmiştir. Optimum karıştırma sarmal boyu olarak 5 cm seçilmiştir.



Şekil 3.22. Karıştırma sarmalının analit sinyalleri üzerine etkisi. (Ar akış hızı: 80 mL min⁻¹, C_{Cd}: 0,1 µg L⁻¹ Separatör hacmi: 10 mL, Reçine miktarı: 20 mg)

3.3.8. İnert Gaz (Ar) Akış Hızının Etkisi

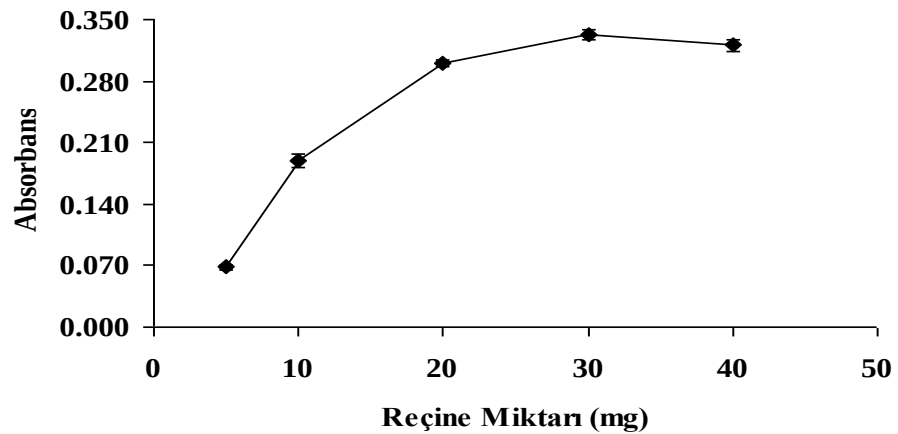
Analit iyonları hidrür çözeltisiyle etkileşerek soğuk buhar oluşumundan sonra sulu çözeltide kalan Cd⁰ buharını çözeltiden ayırmak ve dedektöre göndermek için gaz sıvı ayırıcı ve süpürücü gaz kullanılır. Süpürücü gazın akış hızı okuma süresince tüm analit atomlarını dedektöre gönderecek kadar hızlı ve dedektörde okumaya engel olmayacak kadar yavaş olmalıdır. Çalışmada akışölçer yardımıyla Ar gazı değişik akış hızlarında sistemden geçirilerek sinyaller alınmıştır. Sonuçlar Şekil 3.23.'de verilmiştir. Şekilden optimum Ar akış hızının 40 mL min⁻¹ olduğu görülmektedir.



Şekil 3.23. Ar akış hızının analit sinyalleri üzerine etkisi. (C_{Cd} : $0,1 \mu g L^{-1}$
Separatör hacmi: 10 mL, Reçine miktarı: 20 mg)

3.3.9. Reçine Miktarının Etkisi

Cd(II) sinyallerine minikolonda kullanılan reçine miktarının etkisinin araştırılması için kolona sırayla kurutulmuş reçineden 5'er mg eklenerek çalışıldı. Elde edilen sinyaller Şekil 3.24.'de verilmiştir. Bu çalışmadan sonra tüm çalışmalarda 30 mg reçine kullanılmıştır.



Şekil 3.24. Reçine miktarının analit sinyalleri üzerine etkisi. (C_{Cd} : $0,1 \mu g L^{-1}$
Separatör hacmi: 10 mL)

3.3.10. Girişim Yapan Türlerin Etkisi

FI-CVAAS sisteminde girişim yapması muhtemel olan ve özellikle su numunelerinde ortak bulunan iyonların girişim etkileri incelendi. Bunun için çeşitli derişimlerdeki tuz çözeltilerine $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ olacak şekilde kadmiyum eklenmiş ve uygun pH'a ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.11.'de verilmiştir. Sonuçlardan yöntemin birçok su numunesine uygulanabileceği görülmektedir.

Tablo 3.11. Cd(II) analizinde yabancı iyonların etkisi (N = 3, c: $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tür	Kaynak	Derişim oranı **	% Geri Kazanma *
Na^+	NaNO_3	$3,2 \times 10^7$	98 ± 1
K^+	KNO_3	$2,0 \times 10^7$	98 ± 1
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^6$	100 ± 2
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^6$	98 ± 1
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	$1,5 \times 10^7$	99 ± 1
Cl^-	NaCl	$5,0 \times 10^7$	97 ± 2
PO_4^{3-}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^7$	96 ± 2

* : $\bar{x} \pm s$

** : Derişim oranı $C_{\text{matrks}} / C_{\text{analit}}$ cinsindendir.

3.3.11. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirmesi

Optimum koşullar altında yöntemin istatistiksel değerlendirilmesi yapılmıştır. Lineer regresyon eşitliği $A = 0,0064 + 1,7207 \times C$ (A: Absorbans, C: $\mu\text{g L}^{-1}$ cinsinden Cd(II) derişimi) olarak bulunmuştur. $0,007 - 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında lineerlik elde edilmiştir.

Zenginleştirme faktörü on-line ve off-line çalışmalarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin oranlanması ile 20 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanması için 21 kör numunenin analizinden elde edilen standart sapma değerinin üç katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmüş ve $2,1 \text{ ng L}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) derişimi olan 10 adet numunenin analizinden

yöntemin kesinliği hesaplanmıştır. Yöntemin yüzde bağıl standart sapma değeri % 2,5'dir.

3.3.12. Yöntemin Doğruluk Testi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizi ile test edilmiştir. Bu amaçla LGC6019 Thames Nehir Suyu (Teddington, UK) analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.12.'de verilmiştir. Analiz sonuçları sertifikalı değerlerle uyum içindedir.

Tablo 3.12. SRM analiz sonuçları

SRM	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanma
LGC6019 Thames Nehir Suyu	0,11 $\pm$ 0,02	0,11 $\pm$ 0,01	100 $\pm$ 7

*: $\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$, 95% güven derecesi

3.3.13. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem son olarak bazı su numunelerinin analizlerine uygulanmıştır. Bunun için üçer adet çeşme suyu, yer altı suyu ve mineralli su örnekleri seçilmiş ve analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.13'de verilmiştir.

Tablo 3.13. Bazı su numunelerinde Cd(II) tayin sonuçları (N=3).

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanma
Çeşme Suyu 1	-	a**	-
	0,050	$0,051 \pm 0,002$	102 ± 4
Çeşme Suyu 1	-	a	-
	0,050	$0,050 \pm 0,002$	100 ± 4
Çeşme Suyu 1	-	a	-
	0,050	$0,052 \pm 0,002$	104 ± 4
Yer altı Suyu 1	-	$0,012 \pm 0,001$	-
	0,050	$0,060 \pm 0,003$	97 ± 5
Yer altı Suyu 2	-	$0,024 \pm 0,001$	-
	0,050	$0,071 \pm 0,002$	95 ± 3
Yer altı Suyu 3	-	$0,021 \pm 0,001$	-
	0,050	$0,066 \pm 0,003$	93 ± 5
Mineralli Su 1	-	$0,008 \pm 0,001$	-
	0,020	$0,029 \pm 0,001$	104 ± 3
Mineralli Su 2	-	a	-
	0,020	$0,021 \pm 0,002$	105 ± 4
Mineralli Su 3	-	$0,016 \pm 0,001$	-
	0,020	$0,035 \pm 0,002$	97 ± 3

$$*: \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$$

** : gözlenebilme sınırı altında

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. FI-FAAS

Bu çalışmada çeşitli çevre örnekleri ve farmosetik numunelerde Bi(III) tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Sistemde on-line katı faz ekstraksiyonlu ayırma ve zenginleştirme düzeneği mevcut olup, tüm basamaklar otomatik olarak çalışmaktadır. Sistemde kullanılan parçalar laboratuvar ortamında birleştirilerek katı faz ekstraksiyonuna göre düzenlenmiş, farklı ayırma ve zenginleştirme tekniklerine uygulanabilir şekilde dizayn edilmiştir. Geliştirilen bu sistem hazır cihazlara göre daha ucuz ve fonksiyoneldir. Özel bilgisayar programı gerektirmediği için kullanımı kolaydır. Okuma basamağında AAS'nin örnek çekiş hızı ile sistemin elüsyondaki sıvı pompalama hacmi uyum sağladığından net analit sinyalleri elde edilebilmektedir. Sistem yardımıyla laboratuvar da saatler süren analiz öncesi işlemler dakikalar içinde gerçekleştirilebilmektedir; ayrıca analiz için gerekli işgücünü minimuma indirmiştir.

Çalışmada optimum ortam asitliğinin belirlenmesi amacıyla farklı derişimlerde çeşitli mineral asitler kullanılmış ve bunlardan en yüksek sinyaller 0,1 M HNO₃'de elde edilmiştir. Daha düşük derişimlerde HCl'den elde edilen sinyaller yüksek görünse de Bölüm 3.1.1.'de bahsedilen sebep yüzünden kullanılmamıştır.

Kurulan sistemde reçinede tutunan analit iyonlarını elüe etmek için kullanılacak olan elüent çözeltisinin tespit edilmesi için yapılan çalışmada ise en uygun mineral asit olarak 3 M HNO₃ seçilmiştir.

Elüent akış hızı ve elüsyon süresi elüent çözeltisinin pompalandığı toplam hacim ile ilgili kavramlardır. Bu yüzden elüent hacmi iki farklı yönden incelenmiş ve sonuçta $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ akış hızıyla 6,5 s elüent pompalanması gerektiğine karar verilmiştir.

Örnek akış hızı belli bir zaman aralığında sistemden geçen örnek çözeltisinin hacmini belirler; ayrıca çözeltinin reçineden geçiş hızı, reçine üzerindeki aktif gruplarla analit iyonları arasındaki kompleks oluşum reaksiyon süresi ile de ilişkilidir. Akış hızı yüksek olduğunda analit iyonları ile aktif gruplar reaksiyon oluşturacak yeterli zamanı bulamadıklarından tutunma verimi de düşük olur. Düşük akış hızlarında ise örnek sarfiyatı çok az olacağından zenginleştirme katsayısı düşer ve gözlenebilme sınırı yükselir. Bu da düşük derişimlerde tayini imkansız hale getirir. Optimizasyon için yapılan çalışmada en iyi akış hızı 7 mL min^{-1} olarak seçilmiştir.

Gerçek örnek analizlerinden önce ortam bileşenlerinin analit sinyallerine olan etkisi pozitif veya negatif olabilir. Bu etkiler özellikle pik yüksekliği ile çalışıldığında karşılaşılır. Pik yüksekliğinde özellikle elüsyon kinetiği çok etklidir. Eğer reçine üzerinde tutunmuş analit miktarı iki çözeltide eşit ise ve bu analit iyonlarını elüe eden elüent çözeltisinin hacimleri de eşit ise pik yüksekliği olarak eş sinyaller gözlenir; ancak matriks etkisinden dolayı elüsyon için gerekli elüent çözeltisi hacmi artar veya azalırsa pik yüksekliği de değişir. Böylece pozitif veya negatif etkiler ortaya çıkar. Bu güçlüğü yenmek için pik alanında çalışmak daha doğrudur. Pik yükseklikleri değişse bile pik alanları genellikle sabittir; yani pik alanı reçine üzerinde tutunan analit iyonlarının kütlesiyle orantılıdır. Bu durumda karşılaşılan negatif hatalar ise sadece tutunma verimindeki azalmadan kaynaklanır. Matriks etkisinde karşılaşılsa genellikle negatif hatalardır. Matriks iyonları analit iyonlarıyla veya reçine üzerindeki şelatlayıcı gruplarla etkileşerek analit iyonlarının tutunma verimini düşürür. Belirli derişimlere kadar bu etkiler gözlenir bu derişimlerin tayini için yapılan çalışmaların sonuçlarına göre geliştirilen yöntem tüm doğal su numunelerine uygulanabilir durumdadır ve geri kazanma değerlerinden de görülmektedir.

Yöntemin doğruluğunun test edilmesi için sertifikalı göl suyu numunesi kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Sertifikalı atıksu numunesinde ise Bi(III) bulunamamış ve eklenen miktar ise kantitatif olarak tespit edilmiştir.

Tüm analitik değişkenler optimize edildikten sonra gerçek örneklerin analizleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada gerçek örnek olarak bazı su numuneleri ve krem örnekleri kullanılmıştır. Numunelerde bulunan Bi(III) miktarları yüksek doğrulukta tayin edilmiş, analit eklenmiş numunelerin analizinde de kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

4.2. FI-GFAAS

Yüksek tuz içerikli numunelerde ultraeser düzeyde ağır metal tayini problemlidir; çünkü bu derişimlerde analiz yapan GFAAS ve ICP-MS gibi cihazlarda tuzlardan kaynaklanan girişimler çok belirgindir ve bir ayırma basamağı gereklidir. Bu numunelerden biri de diyaliz konsantratlarıdır. Bu konsantratlarda bulunan Al miktarı Avrupa Farmakopesi'nin analizini istediği bir test parametresidir. (İlerleyen zamanlarda Al tayini için de bir yöntem geliştirilecektir.) Son yıllarda Çin ve Hindistan kökenli tuzlardan hazırlanan diyaliz konsantratlarında mg L^{-1} düzeyine çok yaklaşan düzeylerde Pb bulunmaktadır. Bu çalışmada yüksek tuz içerikli numunelerde Pb(II) tayini için yeni bir akışa enjeksiyonlu analiz sistemi geliştirilmiştir. Sistemde on-line katı faz ekstraksiyonlu ayırma ve zenginleştirme düzeneği mevcut olup, tüm basamaklar otomatik olarak ilerlemektedir. Sistem farklı cihazların otomatik örnekleyicisine monte edilebilir ve farklı zenginleştirme tekniklerine uygulanabilir şekilde dizayn edilmiştir. Geliştirilen bu sistem hazır cihazlara göre daha ucuz ve fonksiyoneldir. Özel bilgisayar programı gerektirmediği için kullanımı kolaydır. Okuma basamağında zamanlayıcı devreden çıkarak AAS'yi kontrol eden bilgisayara bağlanan bir modül sayesinde elüsyondan sonra analiz basamağını sistem kendisi otomatik olarak başlatır. Otomatik örnekleyicinin örnek alması tamamlandıktan birkaç saniye sonra ikinci ayırma prosedürü başlar. Böylece grafit fırın programı sürerken ikinci ayırma işlemi de gerçekleşir. Bu, zaman tasarrufu açısından çok önemli bir avantajdır. Grafit fırınlı sistemlerle çalışmak yüksek uzmanlık isteyen analizlerdir. Özellikle çalışan personelin bu konudaki tecrübesi ve çözelti hazırlamadaki ve ayırma prosedürlerini uygulamadaki tekrarlanabilirliği çok önemlidir. Geliştirilen bu sistem ile bu konuda çok tecrübeli olmayan kişiler bile yüksek tekrarlanabilirlikte analizler gerçekleştirebilirler. Kişinin yapması gereken tek iş sistemdeki örneği zamanı geldiğinde değiştirmektir. Sistem geri

kalan kısım olan ayırma ve tayini otomatik olarak yapmaktadır. Ayrıca bu yöntemde literatürde karşılaşılan elüent hacmi problemi de yoktur.

Çalışmada öncelikle ortam pH'sının etkisi incelenmiş ve optimum pH değeri olarak 4 seçilmiştir. Bu okumalarda matriks düzenleyici olarak $Mg(NO_3)_2 - NH_4H_2PO_4$ kullanılmıştır. Eluata eklenecek olan matriks düzenleyici ayrı bir kanaldan elüent pompasına bağlanması gerektiği ve bunun sonucu olarak da eluatı seyrelteceği için kalıcı kimyasal matriks düzenleyici yapılmasına karar verildi. İşlemden sonra pik şekillerinde ve hacimlerinde iyileşme gözlemlendi.

Reçinede tutunan Pb(II) iyonlarının kantitatif bir şekilde elüsyonunun araştırılması amacıyla hazırlanan değişik derişimlerdeki HCl ve HNO_3 çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirilmiş, ve GFAAS de analiz edilmiştir. En düşük hacimle elüsyon 2 M HCl'in 0,2 mL si ile gerçekleştirilmiştir. Elüent hacminin düşük olması analit derişiminin yüksek olması ve zenginleştirme katsayısının yüksek olması anlamına gelir; ayrıca bu elüent miktarının analiti tamamen elüe etmesi gereklidir; aksi takdirde reçinedeki birikme diğer basamaklara yansır ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu durumun olup olmadığı ise reçineden ardarda elüe edilen çözeltilerin analiziyle anlaşılmıştır. İlk elüsyondan sonra reçineden herhangi bir çözelti geçirmeden ikinci bir 0,2 mL ile elüe edilen çözeltide sinyal alınamamıştır. Bu reçinedeki Pb(II) iyonlarının tamamının ilk elüsyonda elüe edildiğini göstermiştir. Böylece kullanılabiliecek en düşük hacimdeki elüent miktarı 0,2 mL olarak seçilmiştir.

Elüent akış hızı elüsyonun kantitatifliği açısından önem olup belirli bir sürede akış hızındaki değişme toplam hacmi de değiştirir. Bu yüzden belirli elüsyon süresi içinde kantitatif elüsyon yapabilen en düşük akış hızı seçilmelidir. Yapılan çalışmada optimum elüent akış hızı $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Örnek akış hızı ise Bölüm 4.1.'de açıklanan sebepler yüzünden optimize edilmelidir. Bu amaçla yapılan çalışma sonunda ise optimum örnek akış hızı 1 mL min^{-1} olarak elde edilmiştir.

Çalışmanın en önemli kısmı yabancı iyonların etkisidir; çünkü çalışma analit harici türlerin çok yoğun olduğu ortamlarda yapılmak istenmektedir. Gerçek örneklerde matriks ve analit iyonlarının kütlece oranları 10^6 - 10^7 kat arasındadır. Yüksek orandaki matriks iyonları ile analit iyonları reçinede tutunma konusunda rekabet ettiğinden bu çözeltilerde katı faz ekstraksiyonu çalışması da literatürde çok sınırlıdır. Bunun yanında

katı faz ekstraksiyonu on-line sistemlere uygulanma açısından oldukça elverişlidir. Tüm bunlar göz önüne alındığında matris iyonlarının etkisi incelenmelidir. Diyaliz konsantratlarında bulunan türler ve bunlarla en az eşit derişimlerdeki çözeltilerle çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar son derece memnuniyet verici olup geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Yöntem gerçek diyaliz konsantratı numunelerine uygulanmış ve ekleme geri kazanma ile doğruluk testi yapılmıştır. Sertifikalı referans madde olarak diyaliz konsantratı olmadığından yöntemin doğruluğu ayrıca sertifikalı deniz suyu numunesi ile de test edilmiştir. Sonuçlar memnuniyet vericidir. Avrupa Farmakopesi'nde diyaliz konsantratlarında Pb(II) bir test parametresi olmamasına rağmen bir kirlilik parametresidir ve diyalize giren hastaların vücutlarında Pb ve Al'un biriktiği bilinmektedir.

4.3. FI-CVAAS

Bilindiği gibi Cd(II) doğada çok sık karşılaşılmayan elementlerden olup sadece CaCO_3 içinde eser düzeyde bulunan ve ancak özel uygulamalarda kullanılan bir ağır metaldir. Buna rağmen birçok çevre numunesinde test edilen bir parametredir. Su numunelerinde birçok cihaz tarafından test edilemeyecek kadar düşük düzeyde bulunması sanki bu ağırmetalın bu numunelerde olmadığı izlenimini uyandırmaktadır; ancak bu yanıltıcıdır. Çünkü oldukça düşük düzeydeki bu derişim cihazların ve metotların gözlenebilme sınırlarının altındadır. Bu çalışmada bazı içilebilir su numunelerinde bulunan Cd(II) iyonlarının on-line zenginleştirildikten sonra tayinini yapabilecek bir sistem geliştirilmiştir. Cd(II) iyonlarının tayini için soğuk buhar atomlaştırma tekniği kullanılmıştır. Bu teknik Cd(II) tayini için son derece duyarlıdır. Analit atomları ışın yoluna atom buharı halinde taşındığı için hem girişim yönünden hem de maliyet yönünden oldukça avantajlıdır. İlave bir ön zenginleştirme yöntemi metodun duyarlılığını daha da arttırmıştır. Sistemin soğuk buhar jeneratöründe yapılan bazı iyileştirmeler ile tayin sınırları ng L^{-1} düzeylerine indirilmiştir.

Çalışmada öncelikle kimyasal parametrelerden ilki olan pH taranmış ve Cd(II) iyonlarının reçinede tutunma pH sı olarak pH 4 seçilmiştir.

Sistemde kullanılan elüent hem reçinede tutunan Cd(II) iyonlarını elüe etmekte hemde soğuk buhar jeneratöründe asit ortamı olarak kullanılmaktadır. Bu iki etkiyi ayrı ayrı incelemek gerektiği için on-line sistemde reçine çıkışı FAAS ye bağlanmış ve elüent taraması yapılmıştır. Burada kullanılan H_2SO_4 ve HNO_3 elüentlerini elüsyon verimleri eşdeğer görülürken HCl'den elde edilen sinyaller daha düşüktür; ayrıca soğuk buhar oluşum verimine ortam asitliğinin ve asit türünün etkisinin incelendiği off-line çalışmada en yüksek sinyaller ise HCl ve H_2SO_4 'den elde edilmiştir. HNO_3 ile yapılan çalışmalarda yükseltgen etkiden dolayı sinyal elde edilememiştir. Tüm bu veriler ışığında elüent olarak H_2SO_4 seçilmiş ve on-line sistemde derişim taraması yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen optimum derişim 1 M H_2SO_4 olmuştur.

Eluat çözeltisinden soğuk buhar elde etmeyi sağlayan $NaBH_4$ çözeltisinin derişiminin optimizasyonu için yapılan çalışmada ise optimum derişim % 4 (w/w) olarak seçilmiştir. NaOH bu çözeltinin zamanla yükseltgenmesini engeller. NaOH derişiminin düşük olması çözeltinin analiz sırasında aktifliğinin azalmasını sağlarken derişimin yüksek olması ise ortam asitliğini etkilemektedir. Derişimin optimizasyonu için yapılan çalışmada % 4 (w/w) $NaBH_4$ içinde olması gereken NaOH derişimi % 2 (w/w) olarak bulunmuştur.

Elüent pompası ile bağlantılı olan elüent ve hidrür çözeltileri soğuk buhar oluşum mekanizmasının yanısıra reçinede tutunmuş olan analitlerin elüsyon verimini de etkilemektedir. Bu parametrelerin optimizasyonunda ise elüent ve $NaBH_4$ çözeltilerinin optimum akış hızı $7,2 \text{ mL min}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Örnek akış hızı ise Bölüm 4.1. de açıklanan nedenler yüzünden optimize edilmiş ve değer $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ olarak seçilmiştir.

Karıştırma sarmalı minikolondan geçen elüent ve kolonun hemen altından elüente karışan hidrür çözeltisinin etkin bir şekilde birbirine karışmasını sağlar. Soğuk buhar bu karıştırıcıda oluşmaya başlar ve separatörde ayrılır. Optimum sarmal boyu ise 5 cm seçilmiştir.

Sarmalda karışan çözeltilerden oluşan soğuk buhar bir inert gaz olan Ar ile ışın yoluna sürüklenir. Gaz akış hızı piklerin şeklini ve hacimlerini belirleyen önemli bir parametredir. Sistemde kullanılan bir flowmetre ile akış hızı taranmış ve optimum akış hızı 40 mL min^{-1} olarak tespit edilmiştir.

İçme sularında bulunabilecek matriks iyonları seçilmiş ve bu iyonların farklı derişimlerdeki çözeltileri ile tolere edilebilir maksimum derişimler tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre yöntem içme sularına başarıyla uygulanabilir görölmektedir; ayrıca içilebilir mineralli sulardaki iyon derişimleri de tolerans değerlerin altında kalmaktadır.

Tüm parametrelerin optimizasyonundan sonra geliştirilen yöntemin doğruluk testi sertifikalı nehir suyu ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek örneklerin analizlerinde ise çeşme sularındaki Cd(II) miktarları gözlenebilme sınırının altında kalırken yer altı sularında ve maden suyu örneklerinde Cd(II) tespit edilmiştir. Eklenen analit miktarları ise kantitatif olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. Aydın, Z., 2003. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi (SM&T) Kullanarak Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metallerin Alevli AAS ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Kayseri, 1-2 s.
2. Landaburu-Aguirre, J., 2006. Applicability of membrane technologies for the removal of heavy metals. **Euromembrane**, **200**: 272-273.
3. Büyükpatri, E., 2000. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1 s.
4. Hazer, O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2 s.
5. Singh, DK., Srivastava, M., 2005. Diethylenetriaminepentaacetic acid impregnated ceralite IR 400 for transition metal complexation: implication for separation and recovery. **Separation Science and Technology**, **40**: 2053-2065.
6. Liu, Y., Guo, Y., Chang, X., Meng, S., Yang, D., Din, B., 2005. Column solid-phase extraction with 2-acetylmercaptophenyldiazoaminoazobenzene (AMPDAA) impregnated Amberlite XAD-4 and determination of trace heavy metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, **149**: 95-101.
7. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2000. Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 210-211.
8. Hansen, E. H., Miró, M., 2007. How flow injection analysis (FIA) over the past 25 years has changed our way of performing chemical analysis. **Trends in Analytical Chemistry** **26** (1), 18-23.
9. Rekha, D., Suvardhan, K., Kumar, K. S., Naidu, G. R. K., Chiranjeevi, P., 2006. Spectrophotometric determination of traces of selenium(IV) in various environmental samples using the flow-injection technique (FIT). **Journal of Analytical Chemistry**, **61** (12): 1177-1182.

10. Shpigun, L. K., Kamilova, P. M., Shushenachev, Y. V., 2002. Flow-injection of gold(III) based on its catalytic effect on the peroxydisulphate oxidation of bromopyrogallol red, **Journal of Analytical Chemistry**, **57**(11): 1231-1236.
11. Moskvina, L. N., Bulatov, A.V., Nazarova N. V., 2004. Flow-injection determination of trace antimony in natural waters with extraction-chromatographic preconcentration. **Journal of Analytical Chemistry**, **59**(10): 1097-1100.
12. Andersen, J. E. T., 1998. Introduction of hydrogen peroxide as an oxidant in flow-injection analysis: speciation of Cr(III) and Cr(IV), **Analytica Chimica Acta**, **361**: 125-131.
13. Caasella, R. J., 2002. Flow injection spectrophotometric determination of copper in petroleum refinery wastewater. **Microchemical Journal**, **72**: 17-26.
14. Sweileh, J. A., 2000. On-line flow injection solid sample introduction digestion and analysis: spectrophotometric and atomic absorption determination of iron, copper and zinc in multi-vitamin tablets. **Microchemical Journal**, **65**: 87-95.
15. Vicente S., Maniasso N., Queiroz, Z. F., Zagatto, E. A. G., 2002. Spectrophotometric flow-injection determination of nickel in biological materials. **Talanta**, **57**: 475-480.
16. Matsuoka, S., Nakatsu, Y., Takehara, K., Saputro, S., Yoshimura, K., 2006. On-line electrochemical oxidation of Cr(III) for the determination of total Cr by flow injection-solid phase spectrophotometry. **Analytical Sciences**, **22**: 1519-1524.
17. Nezio, M. S., Palomeque, M. E., Fernández Band, B. S., 2003. A sensitive spectrophotometric method for lead determination by flow-injection analysis with on-line preconcentration. **Talanta**, **63**: 405-409.
18. Huang, C., Hu, B., Jiang, Z., 2007. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in natural waters by dimercaptosuccinic acid modified mesoporous titanium dioxide micro-column on-line separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. **Spectrochimica Acta**, **62**: 454-460.

19. Praveena R.S., Naidub, G.R.K., Raoa, T.P., 2007. Dithiocarbamate functionalized or surface sorbed merrifield resin beads as column materials for on line flow injection–flame atomic absorption spectrometry determination of lead. **Analytica Chimica Acta**, **600**: 205–213.
20. Trzewik, B., Strojny, M., Mrowiec, H., 2008. Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. **Talanta**, **76**: 96-101.
21. Yebra, M.C., Cancela, S., Cespón R.M., 2008. Automatic determination of nickel in foods by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, **108**: 774-778.
22. Carrero, P., Gutiérrez, L., Rondón, C., Burguera, J.L., Burguera, Peña, M., 2004. Flow injection determination of bismuth in urine by successive retention of Bi(III) and tetrahydroborate(III) on an anion-exchange resin and hydride generation atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **64**: 1309–1316.
23. Taher, M., Rezaeipour, E., Afzali, D., 2004. Anodic stripping voltammetric determination of bismuth after solid-phase extraction using amberlite XAD-2 resin modified with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. **Talanta**, **63**: 797–801.
24. Cespón-Romero, R.M., Yebra-Biurrun M.C., 2008. Determination of trace metals in urine with an on-line ultrasound assisted digestion system combined with a flow injection preconcentration manifold coupled to flame atomic absorption spectrometer. **Analytica Chimica Acta**, **609**: 184-191.
25. Yamini, Y., Chaloosi, M., Ebrahimzadeh, H., 2002. Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples. **Talanta**, **56**: 797–803.
26. Rivas, R. E., García, L., I., Córdoba, M., H., 2009. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, **Spectrochimica Acta B**, **64**: 329–333.

27. López-García, I., Viñas, P., Romero-Romero, R., Hernández-Córdoba M., 2009. Preconcentration and Determination of Boron in Milk, Infant Formula, and Honey Samples by Solid Phase Extraction-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, **64**, 179–183.
28. Martinis, E., M., Olsina, R., A., Altamirano, J., C., Wuilloud, R.,G., 2008. Sensitive Determination of Cadmium in Water Samples by Room Temperature Ionic Liquid-Based Preconcentration and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, **628**, 41–48.
29. Kim, M., Stripeikis, J., Tudino, M., 2009. Flow Injection Solid Phase Extraction Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for The Determination of Cr(VI) by Selective Separation and Preconcentration on a Lab-Made Hybrid Mesoporous Solid Microcolumn, **Spectrochimica Acta Part B**, **64**, 500–505.
30. Zou, A., Tang, X., Chen, M., Wang, J., 2008. Preconcentration and Speciation of Chromium in a Sequential Injection System Incorporating Dual Mini-Columns Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, **63**, 607–611.
31. Anthemidis, A., N., Ioannou K., G., 2010. Development of a Sequential Injection Dispersive Liquid–Liquid Microextraction System for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry by Using a Hydrophobic Sorbent Material: Determination of Lead and Cadmium In Natural Waters, **Analytica Chimica Acta**, **668**: 35–40.
32. Lee, C., Chen, B., Huang, Y., 2008. Determining Cr(III) and Cr(VI) in Urine Using a Flow Injection On-Line Sorption Separation System Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and A UV/Nano-Au/TiO₂ Photocatalysis Reduction Device, **Talanta**, **77**, 546–550.
33. Kim, M., L., Tudino M., B., 2009. Non-Chromatographic Determination of Ultratraces of V(V) and V(IV) Based on a Double Column Solid Phase Extraction Flow Injection System Coupled to Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Talanta**, **79**, 940–946.

34. Anthemidis, A. N., Adam I. I., 2009. Development of On-Line Single-Drop Micro-Extraction Sequential Injection System for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Metals, **Analytica Chimica Acta**, **632**, 216–220.
35. Lee, S. K., Choi, H., 2001. Spectrophotometric Determination of Cadmium and Copper with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate in Nonionic Tween 80 Micellar Media **Bulletin of. Korean Chemical Society**, **22**, 5.
36. Gomes Neto, J. A., Oliveira, A. P., Freshi, G. P.G., Dakuzaku, C. S., De Moraes, M., 2000. Minimization of Lead and Copper Interferences on Spectrophotometric Determination of Cadmium using Electrolytic Deposition and Ion-exchange in Multi-commutation Flow System, **Talanta**, **53**, 497–503.
37. Hashem, E. Y., 2002. Spectrophotometric Studies on the Simultaneous Determination of Cadmium and Mercury with 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol, **Spectrochimica Acta Part A**, **58**, 1401–1410.
38. Vaidya, B., Porter, M. D., Utterback, M. D., Bartsch, R. A., 1997. Selective Determination of Cadmium in Water Using a Chromogenic Crown Ether in a Mixed Micellar Solution, **Analytical Chemistry**, **69**, 2688-2693.
39. Amin, A. S., 2001. Spectrophotometric Determination Of Cadmium Using Thiazolylazo Chromogenic Reagents in the Presence of Triton X-100: Application in Environmental Samples, **Analytical Letters**, **34**(1), 163–176.
40. Hutton, E. A., van Elteren, J. T., Ogorevc, B., Smyth, M. R., 2004. Validation of Bismuth Film Electrode for Determination of Cobalt and Cadmium in Soil Extracts Using ICP–MS, **Talanta**, **63**, 849–855.
41. Wu, K., Hu, S., Fei, J., Bai, W., 2003. Mercury-free Simultaneous Determination of Cadmium and Lead at a Glassy Carbon Electrode Modified with Multi-Wall Carbon Nanotubes, **Analytica Chimica Acta** **489**, 215–221.
42. Jagner, D., Josefson, M., Westerlund, S., Arèn, K., 1981. Simultaneous Determination of Cadmium and Lead in Whole Blood and in Serum by

- Computerized Potentiometric Stripping Analysis, **Analytical Chemistry**, **53**, 1406-1410.
43. Jing, L., S., Guo, Y., Zhai, E., Wang, 2009. Nafion–graphene Nanocomposite Film as Enhanced Sensing Platform for Ultrasensitive Determination of Cadmium, **Electrochemistry Communications**, **11**, 1085–1088.
44. Ceruttia, S., Silvaa, M.F., Gásqueza, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., 2003. On-line Preconcentration/Determination of Cadmium in Drinking Water on Activated Carbon Using 8-Hydroxyquinoline in a Flow Injection System Coupled to an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, **Spectrochimica Acta Part B**, **58**, 43–50.
45. Zougagh, M., García de Torres, A., Cano Pavón, J. M., 2002. Determination of Cadmium in Water by ICP-AES with On-line Adsorption Preconcentration using DPTH-gel and TS-gel Microcolumns, **Talanta**, **56**, 753–761.
46. Lara, R. F., Wuilloud, R. G., Salonia, J. A., Olsina, R. A., Martinez, L. D., 2001. Determination of Low Cadmium Concentrations in Wine by On-line Preconcentration in a Knotted Reactor Coupled to an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer with Ultrasonic Nebulization, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **371**, 989–993.
47. Hwang, T., Jiang, S., 1997. Determination of Cadmium by Flow Injection Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Vapour Generation Sample Introduction, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **12**, 579–584.
48. MarguÍ, E., Fontás, C., Van Meel, K., Van Grieken, R., Queralt, I., Hidalgo, M., 2008. High-Energy Polarized-Beam Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Combined with Activated Thin Layers for Cadmium Determination at Trace Levels in Complex Environmental Liquid Samples, **Analytical Chemistry**, **80**, 2357-2364.
49. Caterina, M., Pinzani, C., Somogyi, A., Simionovici, A.S., Ansell, S., Steenari, B., Lindqvist, O., 2002. Direct Determination of Cadmium Speciation in Municipal Solid Waste Fly Ashes by Synchrotron Radiation Induced μ -X-ray Fluorescence

- and μ -X-ray Absorption Spectroscopy, **Environmental Science Technology**, **36**, 3165-3169.
50. Simmross, U., Fischer, R., Düwel, F., Müller, U., 1997. Quantitative Determination of Cadmium in Polyethylene Using Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectroscopy, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **358**, 541–545.
 51. Yaman, M., 1999. Determination of Cadmium and Lead in Human Urine by STAT-FAAS after Enrichment on Activated Carbon, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **14**, 275–278.
 52. Chen, H., Jin, J., Wang, Y., 1997. Flow Injection On-line Coprecipitation Preconcentration System Using Copper(II) Diethyldithiocarbamate as Carrier for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium, Lead and Nickel in Environmental Samples, **Analytica Chimica Acta**, **353**, 181-188.
 53. Melo, M. H.A., Ferreira, S. L. C., Santelli, R. E., 2000. Determination of Cadmium by FAAS After On-line Enrichment Using a Mini Column Packed with Amberlite XAD-2 Loaded with TAM, **Microchemical Journal**, **65**, 59-65.
 54. Melek E., Tuzen, M., Soylak, M., 2006. Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium(II) and Lead(II) After Their Solid Phase Extraction as Dibenzylidithiocarbamate Chelates on Dowex Optipore V-493, **Analytica Chimica Acta**, **578**, 213–219.
 55. Pereira, M.G., Pereira-Filho, E. R. Berndt, H., Arruda, M. A. Z., 2004. Determination of Cadmium and Lead at Low Levels by Using Preconcentration at Fullerene Coupled to Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, **59**, 515–521.
 56. Chen, J., Teo, K. C., 2001. Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction, **Analytica Chimica Acta**, **450**, 215–222.
 57. Enríquez-Domínguez, M. F., Yebra-Biurrun, M. C., Bermejo-Barrera, M. P., 1998. Determination of Cadmium in Mussels by Flame Atomic Absorption

Spectrometry with Preconcentration an a Chelating Resin in a Flow Injection System, **Analyst**, **123**, 105–108.

58. Prasad, K., Gopikrishna, P., Kala, R., Prasada Rao, T., Naidu, G. R. K., 2006. Solid Phase Extraction Vis-á-vis Coprecipitation Preconcentration of Cadmium and Lead from Soils onto 5,7-Dibromoquinoline-8-ol Embedded Benzophenone and Determination by FAAS, **Talanta**, **69**, 938–945.
59. Lemos, V. A., Santelli, R. E., Carvalho, M. S., Ferreira, S. L. C., 1998. Application of Polyurethane Foam Loaded with BTAC in an On-line Preconcentration System: Cadmium Determination by FAAS, **Spectrochimica Acta Part B** **55**, 1497-1502.
60. Wang, J., Hansen, E. H., 2002. Sequential Injection On-line Matrix Removal and Trace Metal Preconcentration Using a PTFE Beads Packed Column as Demonstrated for the Determination of Cadmium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **17**, 248–252.
61. Jahromi, E. Z., Bidari, A., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Jamali, M. R., 2007. Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Combined with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Ultra Trace Determination of Cadmium in Water Samples, **Analytica Chimica Acta**, **585**, 305–311.
62. Yin, X., Schlemmer, G., Welz, B., 1987. Cadmium Determination in Biological Materials Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Palladium Nitrate-Ammonium Nitrate Modifier, **Analytical Chemistry**, **59**, 1462-1466.
63. Petit, M. D., Rucandio, M. I., 1999. Sequential Extractions for Determination of Cadmium Distribution in Coal Fly Ash, Soil and Sediment Samples, **Analytica Chimica Acta**, **401**, 283–291.
64. Maranhão, T. A., Borges, D. L.G., da Veiga, T. M. A. M. S., Curtius, A. J., 2005. Cloud Point Extraction for the Determination of Cadmium and Lead in Biological Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, **60**, 667– 672.

65. Garrido, M. L., Muñoz-Olivas, R., Cámara, C., 1998. Determination of Cadmium in Aqueous Media by Flow Injection Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. Application to Natural Water Samples, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **13**, 295–300.
66. Manzoori, J. L., Abdolmohammad-Zadeh, H., Amjadi, M., 2007. Ultratrace Determination of Cadmium by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with a Simplified Cloud Point Extraction Methodology, **Talanta**, **71**, 582–587.
67. Ritschdorff, E. T., Fitzgerald, N., McLaughlin, R. L. J., Brindle, I. D., 2005. The Use of a Modified Multimode Sample Introduction System for the Simple and Rapid Determination of Cadmium by Chemical Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, **60**, 139–143.
68. Vargas-Razo, C., Tyson, J. F., 2000. Determination of Cadmium by Flow Injection-Chemical Vapor Generation-Atomic Absorption Spectrometry, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **366**, 182–190.
69. Arbab-Zavar, M. H., Chamsaz, M., Youssefi, A., Aliakbari, M., 2005. Electrochemical Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium, **Analytica Chimica Acta**, **546**, 126–132.
70. Matusiewicz, H., Kopras, M., Sturgeon, R. E., 1997. Determination of Cadmium in Environmental Samples by Hydride Generation with In Situ Concentration and Atomic Absorption Detection, **Analyst**, **122**, 331–336.
71. Şahan, S., 2003. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS İle Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 16-25 s.
72. Tokman, N., 2007. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 15-19 s.

73. Berkkan, A., Ertaş, N., 2004. Determination of Lead in Dialysis Concentrates Using Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, **Talanta** **64**, 423–427.
74. Erdem, A., 2003. Speciation and Preconcentration of Inorganic Antimony and Manganese in Waters Using Microcolumn-Flow Injection System and Determination by Atomic Absorption Spectrometry. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 7 s.
75. Gündüz, T., 1985. Yarı Mikro Kalitatif Analiz. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 65 s.
76. Tokman, N., 2007. Çeşitli Örneklerde Eser Element Analizinde Farklı Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 39-41 s.
77. İlhan A. İ., Dünder, C., Öz N., Kılınç H. Hava Kirliliği ve Asit Yağmurlarının Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri Web sayfası: <http://www.dmi.gov.tr/FILES/arastirma/webhakir.pdf> (Erişim: Şubat 2011)
78. Bağdatlıoğlu, N., Nergiz, C., Günç Ergönül, P., 2008. Genellikle salata olarak tüketilen bazı yeşil sebzelerde kurşun ve kadmiyum düzeylerinin araştırılması, *10. Gıda Kongresi, Mayıs 21-23, 2008, Erzurum.*
79. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDW12rev1and2.pdf (Erişim: Subat 2011)
80. Lima, É.C., Krug, F. J., Jackson, K. W., 1998. Evaluation of Tungsten–Rhodium Coating on an Integrated Platform as a Permanent Chemical Modifier For Cadmium, Lead, and Selenium Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B**, **53**, 1791–1804.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan ŞAHAN

Baba Adı : Fazlı

Ana Adı : Songül

Doğum Yeri : Kızılhan

Doğum Tarihi : 03.01.1982

İlk ve orta öğrenimini 1999 yılında Kayseri’de tamamladı. 1999 yılında kazanmış olduğu Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2003 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında aynı bölümde Araştırma Görevliliği’ne başladı. 2006 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda doktora öğrenimine başladı. Bu bölümde öğrenimini sürdürmektedir.

İletişim Bilgileri:

Adres: Barboros Mh. Hakimiyet Cd. Kaynak sit. A blok

No: 48/22 38090 Kocasinan/KAYSERİ

e-mail: ssahan@erciyes.edu.tr