

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



PROJE BAŞLIĞI

**DİYALİZ ÇÖZELTİSİ VE ÇEŞİTLİ GIDA ÖRNEKLERİNDEKİ AL'UN
AKIŞA ENJEKSİYONLU ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ
YÖNTEMİYLE TAYİNİ**

Proje No:3872 (FBA-12-3872)

Proje Türü
Normal Araştırma

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Doç.Dr.Şerife Saçmacı
Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı
Öğr.Gör.Dr.Serkan Şahan
Ziraat Fakültesi/Toprak Bilimi
Prof.Dr.Şenol Kartal
Prof.Dr.Ahmet Ülgen
Prof.Dr.Uğur Şahin
Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Ocak 2014

KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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.

Doç.Dr.Şerife Saçmacı
İmza :

TEŞEKKÜR

Kimya Anabilim Dalı'nda "Diyaliz çözeltisi ve çeşitli gıda örneklerindeki Al'un akışa enjeksiyonlu atomik absorpsiyon spektrometri yöntemiyle tayini" başlıklı bu çalışma **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBA-12-3872 kodlu proje ile desteklenmiştir.** Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doç.Dr.Şerife SAÇMACI

Kayseri, Ocak 2014

DİYALİZ ÇÖZELTİSİ VE ÇEŞİTLİ GIDA ÖRNEKLERİNDEKİ AL'UN AKIŞA ENJEKSİYONLU ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ YÖNTEMİYLE TAYİNİ

Doç.Dr.Şerife SAÇMACI

KISA ÖZET

Akışa enjeksiyon (FI) bağlantılı on-line zenginleştirme-ayırma tekniği hızlı eser metal analizlerinde oldukça etkilidir. FI tekniği, örnek ve reaktiflerin laboratuvarında normal bir ön işlemle hazırlanmasına kıyasla mükemmel bir tekrarlanabilirliğe sahip olup, analizler daha kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Kapalı sistem olduğundan, laboratuvarından kaynaklanan kirlilik problemini ortadan kaldırır ve gerekli iş gücünü azaltır. Son yirmi yıldır FI ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) bağlantılı düzenlemeler üzerine yoğun çalışmalar yapılmış olup, ülkemizde sınırlı sayıda çalışma söz konusudur. Zenginleştirme işlemi, genelde modifiye reçine ile doldurulmuş bir mini-kolonda gerçekleştirilir. Bunun için çok kanallı bir peristaltik pompa yardımı ile belirli bir hacimdeki örnek çözeltisi mini kolondan geçirilir ve bunu otomasyon ile kolonda tutunan analitin yine belirli hacimdeki elüsyon çözeltisine alınması (ayırma işlemi) takip eder. Mini kolondan elde edilen elüatın on-line olarak dedektöre gönderilmesi FI-FAAS tekniklerinde direkt olurken FI-UV-Vis tekniğinde tamponlama ve kompleksleştirme gibi ardışık işlemlerden sonra olur. Tayin edilecek tür ya da kompleksleştirme işlemi sistemin yapısını belirler ve tamamen otomasyonla gerçekleştirilir. On-line zenginleştirme-ayırma düzeneği ile akışa enjeksiyonlu sistemi, tamamen kendi düzenlememizle kurarak, sistemin Al için grafit fırın – atomik absorpsiyon spektrometri (GF-AAS) sistemine bağlanması planlanmaktadır. Enstrümantasyona yönelik bu sistemlerin hazır alınan FI-analizörlerine göre üstünlüğü her türlü otomasyona uygun ve ucuz olmasıdır. Ayrıca her türlü programa kolayca adapte edilebilir olmasıdır. Böbrek hastaları için oldukça büyük önem arzeden, yoğun tuz matriksi içeren diyaliz çözeltileri ve gıda maddelerinde (toz meyve konsantreleri, teneke kutu içecekleri veya paket meyve suları, çikolata vb. gibi mevcut paketlerinden gıdaya geçen) alüminyumun on-line tayini yapılacaktır. Akışa enjeksiyonlu analiz (FIA) düzenekleri bölümümüzde enstrümantasyon laboratuvarımızda kurulacaktır.

Bu proje ile böbrek hastaları için hayati önem arzeden diyaliz sıvılarında ki Al ki özellikle yüksek tuz matriksinin engel olması nedeni ile tayinde yaşanan güçlükler giderilerek, insan sağlığı adına hızlı, kesin ve doğru tayin çalışmaları yapılacaktır. Analizlerde özellikle off-line sistemlere göre 10 kat daha hızlı analizler gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Akışa Enjeksiyonlu Analiz, Ön-deriştirme, Ayırma, Reçine Dolgulu Mini-kolon, FI-GFAAS

DETERMINATION OF AL BY FLOW INJECTION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY IN DIALYSIS SOLUTION AND FOOD SAMPLES

Doç.Dr.Şerife SAÇMACI

Abstract

The on-line preconcentration/separation technique combined with flow injection is very effective in the fast trace metal analysis. FI technique has an excellent reproducibility in comparison to conventional laboratory procedures in which the samples and reagents are prepared normally by a pretreatment. Besides time requirements are shorter. It also eliminates the contamination problem which originates from the laboratory because it is a closed system and it can reach low detection limits. In the last two decades, numerous works on arrangement with FI and FAAS were realized, however a few studies have been done in our country. The enrichment procedure was generally realized in a mini-column which is filled with a modified resin. For this, a known volume of sample solution is passed through the mini-column and the analyte adsorbed in the column is eluted into a certain volume by automation. While transferring of the eluate from mini-column to the detector is directly performed in FI-FAAS techniques, in FI-UV-Vis technique this operation is realized after sequential buffering and complexing steps. It needs the exclusive arrangements and the analyte or complexing procedure determines the flow system, and is realized by fully automation. Establishing the on-line separation/preconcentration and flow injection system, as in three sets completely with our arrangement, it is planned that the system is connected to the graphite furnace-atomic absorption spectrometry (GF-AAS) for Al. Superiority of these systems directed towards the instrumentation with respect to available systems commercially is convenient to every kind of automation and inexpensive. Aluminum in dialysis solutions that are very important for kidney patients present in trace levels in dialysis solutions having intensive salt matrix will be determined by the on-line methods. Flow injection analysis (FIA) systems will be set up in our instrumentation laboratory. The scientific researches will be performed with this project in different areas. Especially, Al entering the Al in dialysis solutions with high salt matrix which is more important for

patients with kidney failure will be determined rapidly, precisely, and accurately in the name of human health. 10 fold rapid analyses will be performed with respect to the off-line systems.

Keywords: Flow Injection Analysis, Preconcentration, Separation, Resin Filled Mini-column, FI-GFAAS

İÇİNDEKİLER

Diyaliz çözeltisi ve çeşitli gıda örneklerindeki Al'un akışa enjeksiyonlu atomik absorpsiyon spektrometri yöntemiyle tayini

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI

1

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

3

KABUL VE ONAY SAYFASI

4

TEŞEKKÜR

5

ÖZET

6

ABSTRACT

7

İÇİNDEKİLER

8

KISALTMALAR VE SİMGELER

9

TABLolar

LİSTESİ

12

ŞEKİLLER LİSTESİ

13

GİRİŞ	14
I. BÖLÜM	18
1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	18
1.1 ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ.....	18
1.2. IŞIK KAYNAKLARI.....	18
1.2.1. OYUK KATOT LAMBALARI	18
1.2.2. ÇOK ELEMENTLİ LAMBALAR.....	20
1.2.3. YÜKSEK İŞİMALI LAMBALAR	20
1.2.4. BUHAR BOŞALIM LAMBALARI	20
1.2.5. ELEKTROTSUZ BOŞALIM LAMBALARI.....	21
1.3. ATOMLAŞTIRICILAR	21
1.3.1. ALEVLİ ATOMLAŞTIRICILAR	21
1.3.2. ALEVSİZ ATOMLAŞTIRICILAR	22
1.3.2.1 ELEKTROTERMAL ATOMLAŞTIRICILAR.....	22
1.4. MONOKROMATÖR.....	28
1.5. ALICI	27

1.6. AKIŞA ENJEKSİYONLU ANALİZ SİSTEMLERİ.....	28
1.6.1. AKIŞA ENJEKSİYON DÜZENEĞİNİN TEMEL BİLEŞENLERİ	27
1.7. ANALİT HAKKINDA ÖN BİLGİ.....	31
1.7.1. ALÜMİNYUM	31
2. BÖLÜM	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
2.1. CİHAZ VE TEKNİK DONANIM.....	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
2.1.1 AKIŞA ENJEKSİYONLU ANALİZ SİSTEMLERİ	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
2.1.1.2. FI-GFAAS SİSTEMİ	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
3. BULGULAR.....	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
3.1. PH ETKİSİNİN İNCELENMESİ	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
3.2. ELÜENT CİNSİ VE DERİŞİMİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
3.3. ELÜENT HACMİNİN ETKİSİ.....	..37
3.4. ELÜENT AKIŞ HIZININ ETKİSİ.....	38
3.5. REÇİNE MİKTARININ ETKİSİ	39
3.6. ÖRNEK AKIŞ HIZININ ETKİSİ.....	40
3.7 MATRİKS ETKİSİ.....	41
3.8. YÖNTEMİN ANALİTİK DEĞERLENDİRİLMESİ.....	41

3.9. SERTİFİKALI REFERANS MADDE ANALİZLERİ	42
3.10. YÖNTEMİN GERÇEK ÖRNEKLERE UYGULANMASI	42
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	43
KAYNAKLAR	46

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Alev Türleri.....	21
Tablo 3.1 Al(III) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.....	39
Tablo 3.2. Yöntemin analitik ölçütleri.....	40
Tablo 3.3. Sertifikalı referans madde analiz sonucu	40
Tablo 3.4. Hemodiyaliz konsantratlarının Al(III) derişimleri.....	41
Tablo 3.5. Hemodiyaliz konsantratlarında ekleme geri kazanma sonuçları.....	41

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. AAS'nin Blok Şeması.....	18
Şekil 1.2. Oyuk Katot Lambası.....	18
Şekil 1.3. Grafit tüplü bir fırının basit şeması.....	22
Şekil 1.4 Massman fırını.....	23
Şekil 1.5. Elektrotermal atomlaştırıcı ve parçaları.....	23
Şekil 1.6. L'vov platformda sıcaklık-zaman grafiği.....	24
Şekil 1.7. Akışa Enjeksiyon Sisteminin Temel Düzenegi.....	27
Şekil 1.8. 6 Geçişli enjeksiyon vanasının çalışma prensibi.....	28
Şekil 1.9. Reaktör çeşitleri.....	29
Şekil 2.1. FI-GFAAS Sistemi.....	31
Şekil 2.2. Akışa enjeksiyon sisteminin (FIA-GFAAS) blok diyagramı.....	33

Şekil 3.1. pH Etkisinin İncelenmesi.....	34
Şekil 3.2. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisinin İncelenmesi.....	35
Şekil 3.3. Elüent Hacminin Etkisi.....	36
Şekil 3.4.Elüent Akış Hızının Etkisi.....	37
Şekil 3.5. Reçine Miktarının Etkisi.....	38
Şekil 3.6. Örnek Akış Hızının Etkisi.....	38

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].

Bu çalışmada diyaliz örneklerindeki Al(III) iyonlarının eser ve ultra eser düzeylerde tayinleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda atomik absorpsiyon spektrometresi dedektör olarak kullanılmış Geliştirilen sistemi gerçek örneklerin analizlerine başarıyla uygulanmıştır.

I. BÖLÜM

1. 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.

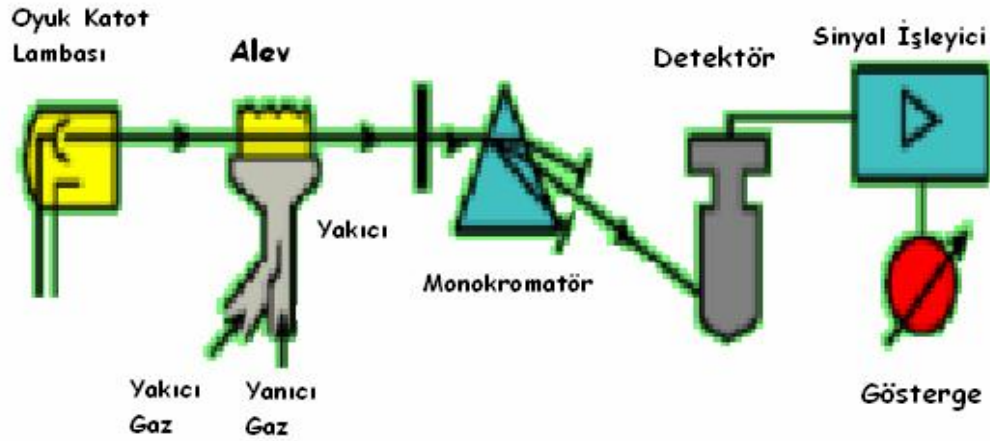
1.2. Işık Kaynakları

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.

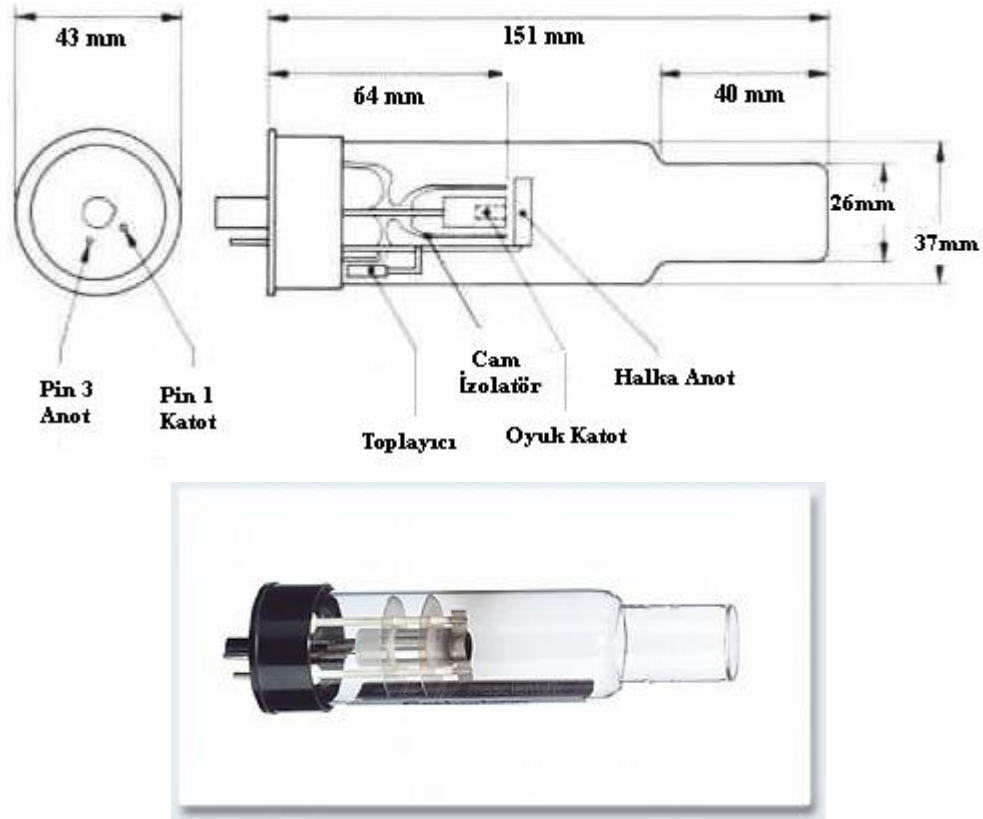
1.2.1. Oyuk Katot Lambaları

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 koparır 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 dalgalı boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir.

1.3. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının 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. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

1.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda 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 bölmesinde 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 atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir [71].

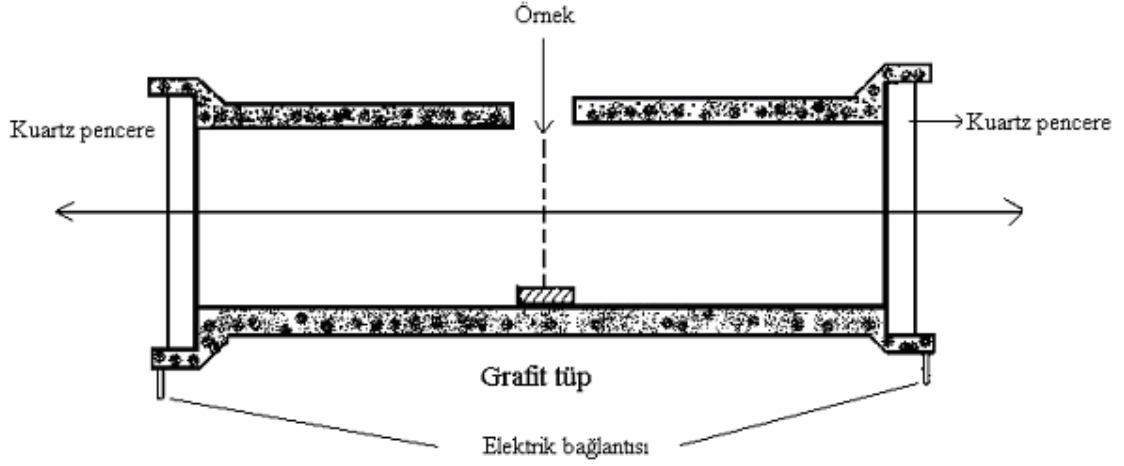
Tablo 1.1. Alev Türleri.

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

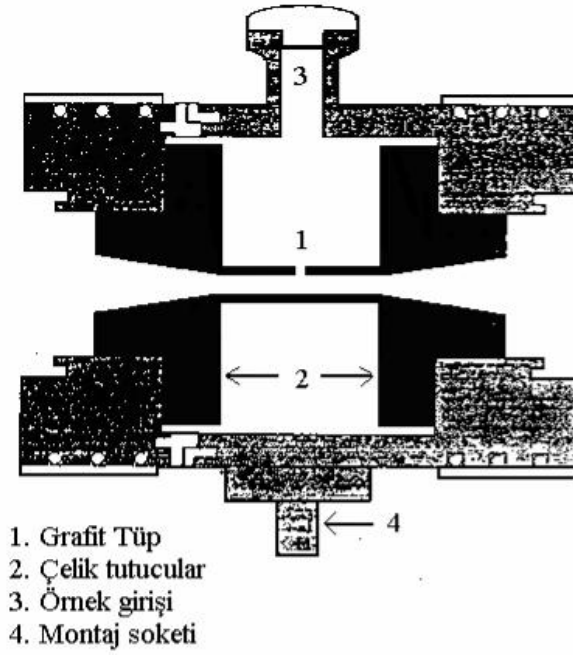
1.3.2.1 Elektrotermal Atomlaştırıcılar

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.



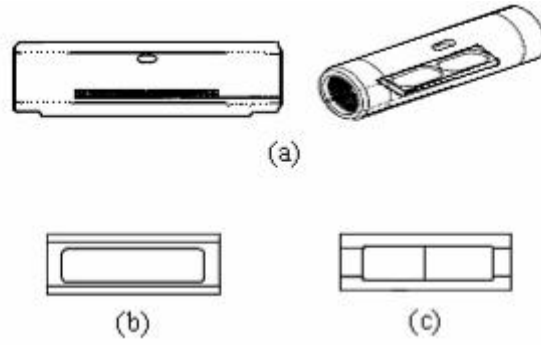
Şekil 1.3. Grafit tüplü bir fırının basit şeması

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.



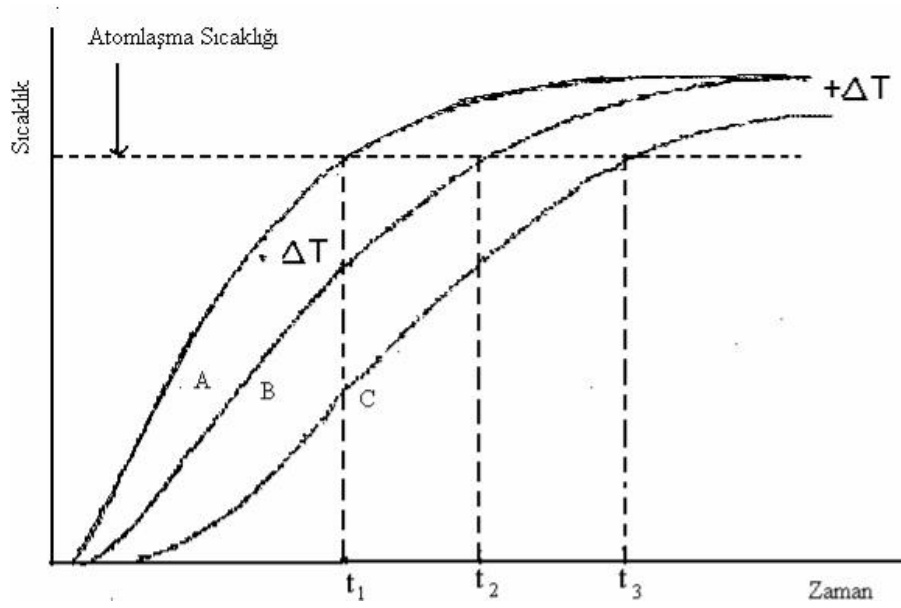
Şekil 1.4. Massman fırını

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 ısıma 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 platformunun 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.

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 oluşturarak analit atomlarının grafit yüzeyle karbür oluşturup atomlaşma verimini azaltmasını engeller.

1.4. Monokromatör

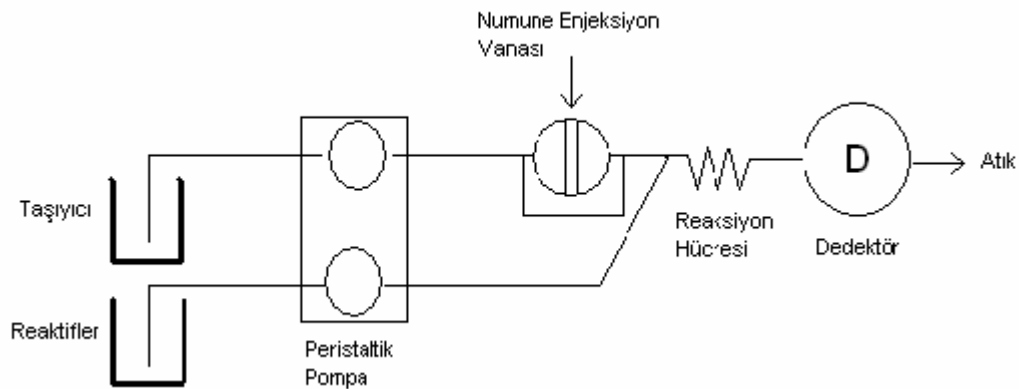
Başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

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. 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 1.7. Akışa Enjeksiyon Sisteminin Temel Düzenegi

1.6.1. Akışa Enjeksiyon Düzeneginin Temel Bileşenleri

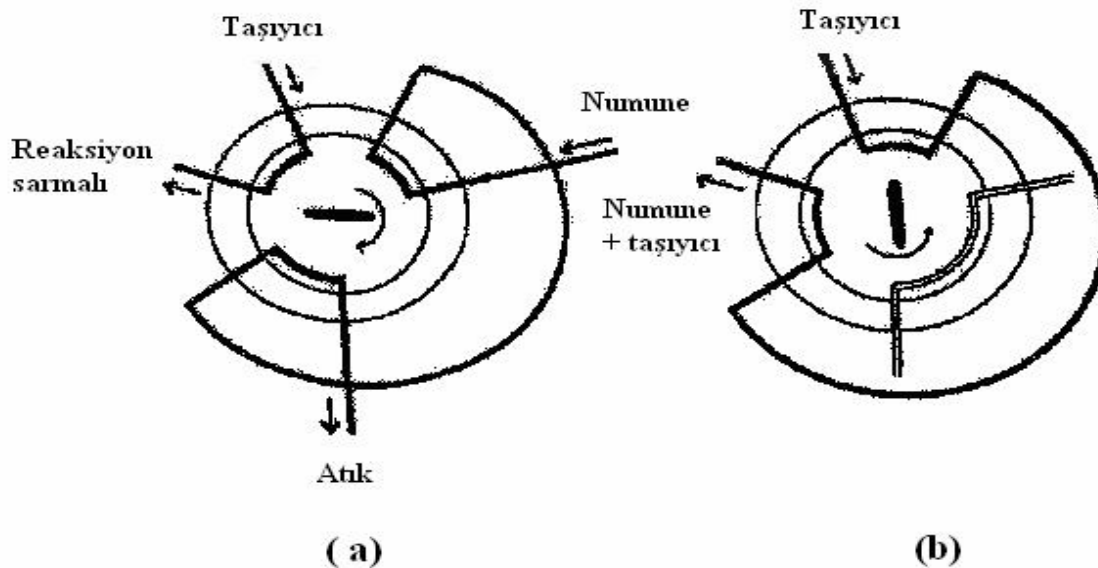
Akışa enjeksiyon düzeneklerini oluşturan bileşenler akış sağlayıcı sistem, numune enjeksiyon ünitesi, taşıyıcı kanal ve reaktörler ve dedektör olmak üzere dört temel kısımda incelenebilir.

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].

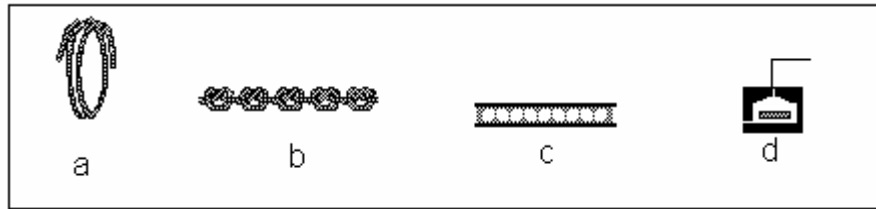


Şekil 1.8. 6 Geçişli enjeksiyon vanasının çalışma prensibi. (a)Numune halkasına yükleme pozisyonu, b) Enjeksiyon pozisyonu)

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 dönüşüne 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 dolgu ve karışma odalı çeşitleri mevcuttur.



Şekil 1.9. Reaktör çeşitleri (a) Sarmallı, b) Düğümlü, c) Cam bilye dolgu, 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.

1.7. Analit Hakkında Ön Bilgi

1.7.1. Alüminyum

Alüminyum (veya **aluminyum**, Simgesi **Al**). Gümüş renkte sünek bir metaldir. Atom numarası 13 tür. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır. Bu direncin temelinde pasivasyon özelliği yatar. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayii için

vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayiinde geniş kullanım alanı bulur.

Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Bu renk, havaya maruz kaldığında üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Alüminyum, zehirleyici ve manyetik değildir. Kıvılcım çıkarmaz. Saf alüminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 Mega Paskal (MPa) iken alaşımlandırıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar. Yoğunluğu, çeliğin veya bakırın yaklaşık üçte biri kadardır. Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Çok üstün korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır. Elektrik iletkenliği %64,94 [IACS](#) dir (saf Al, 2 °C'de).

Alüminyum doğada en çok rastlanılan elementlerden biridir. Alüminyumun zararlı etkileri üzerine yapılan araştırmalara göre, fazla miktarda alınan alüminyum başta çeşitli kemik hastalıkları olmak üzere, akciğere, sinir sistemine etki etmekte, ayrıca; alzheimer gibi nörolojik hastalıklara yol açmakta, diyaliz hastaları için ise son derece sakıncalıdır. Bu denli zararlarının bilinmesine rağmen günümüzde halen bazı gıdaların paketlenmesinde alüminyum (toz meyve konsantreleri, teneke kutu içecekleri, çikolata vb.) kullanılması düşündürücüdür. Bu sebeple bu paketlemeden mevcut gıda ya da içeceğe alüminyum geçip geçmediğinin araştırılması önemlidir. Ayrıca diyaliz çözeltilerindeki alüminyumun da tayini insan sağlığı için oldukça önemlidir. Tüm bu sonuçlardan yola çıkarak alüminyum ambalajlı gıdalara geçme ihtimali olan alüminyum için, varsa miktarca ne kadar? sorusuna cevap verilecektir. Ayrıca yine yüksek tuz matriksi nedeni ile tayini güç olan diyaliz çözeltilerindeki alüminyumun da tayini gerçekleştirildi.

II. BÖLÜM

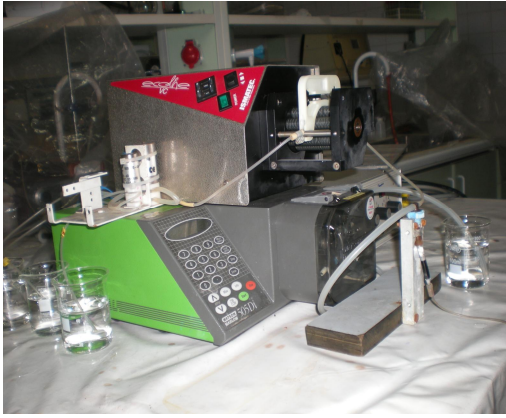
2. GEREÇ VE YÖNTEM

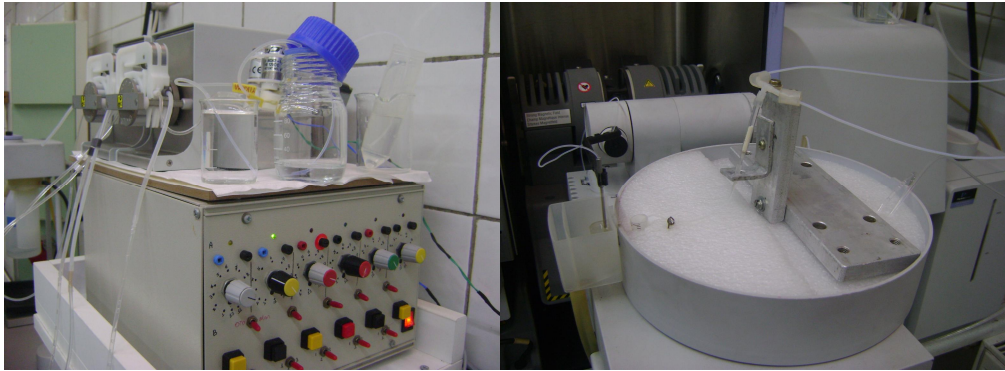
2.1. Cihaz ve Teknik Donanım

2.1.1 Akışa Enjeksiyonlu Analiz Sistemleri

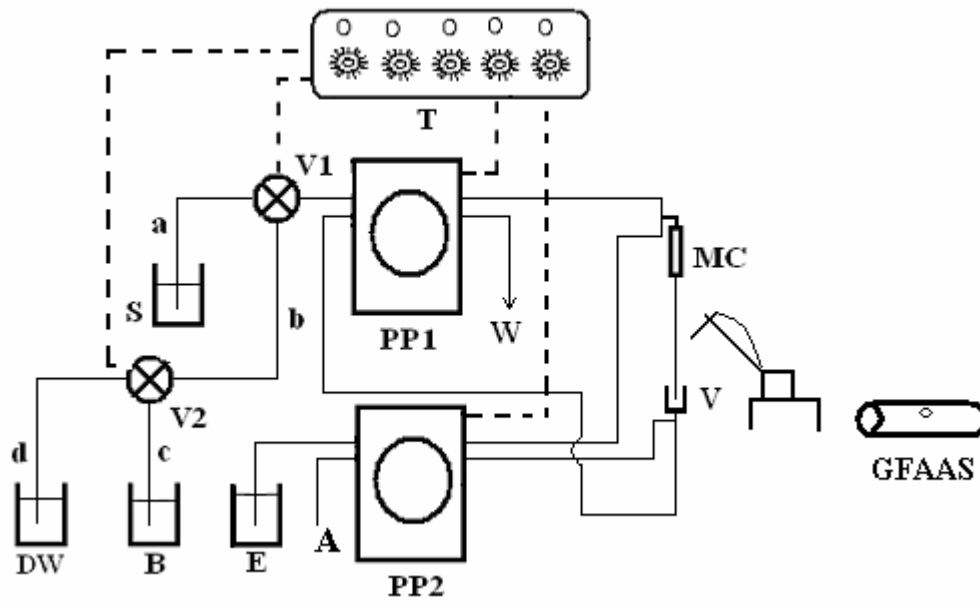
2.1.1.1. FI-GFAAS Sistemi

Geliştirilen akışa enjeksiyon sistemi Şekil 2.1.'de görülmektedir.





Şekil 2.1. FI-GFAAS Sistemi



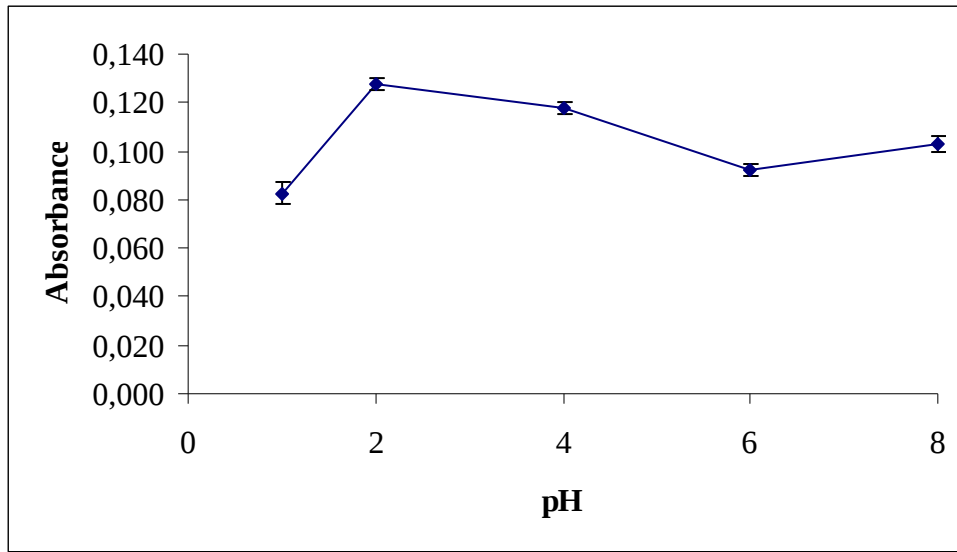
Şekil 2.2. Akışa enjeksiyon sisteminin (FIA-GFAAS) blok diyagramı. PP:peristaltik pompa, V: valf, MC: minikolon, T: zamanlayıcı, W: atık, V: otomatik örnekleyiciye yerleştirilmiş hücre, S: örnek, A: hava, E: elüent, B: tampon, DW: saf su. a, b, c ve d: çözelti kanallarıdır.

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.

3. BULGULAR

3.1. pH Etkisinin İncelenmesi

Örnek içinde bulunan Al(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine pH etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerinde çözeltiler hazırlanmış ve örnek ortamı olarak kullanılmıştır. Elde edilen örnek sinyalleri Şekil 1. de verilmiştir.

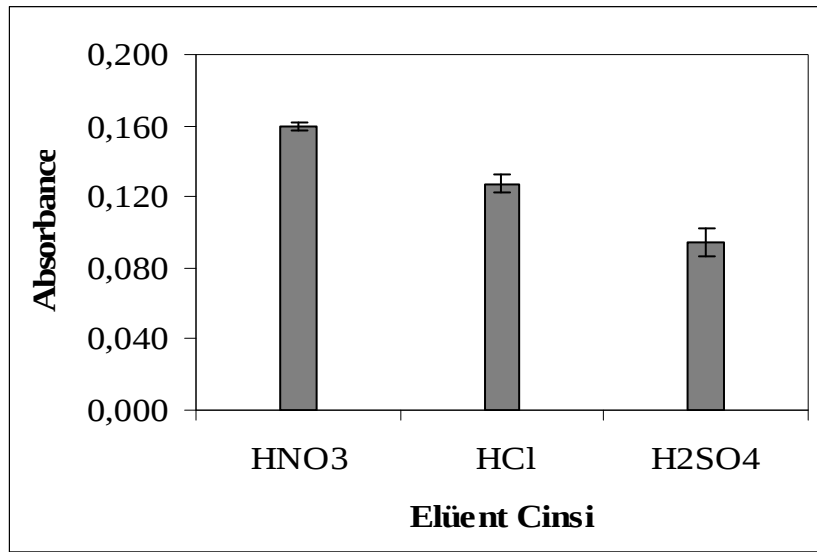


Şekil 3.1. Al^{3+} iyonlarının tutunma verimine pH'nın etkisi

Elde edilen sonuçlardan çalışma pH'sı 2 olarak seçilmiştir.

3.2. Elüent Cinsi ve Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

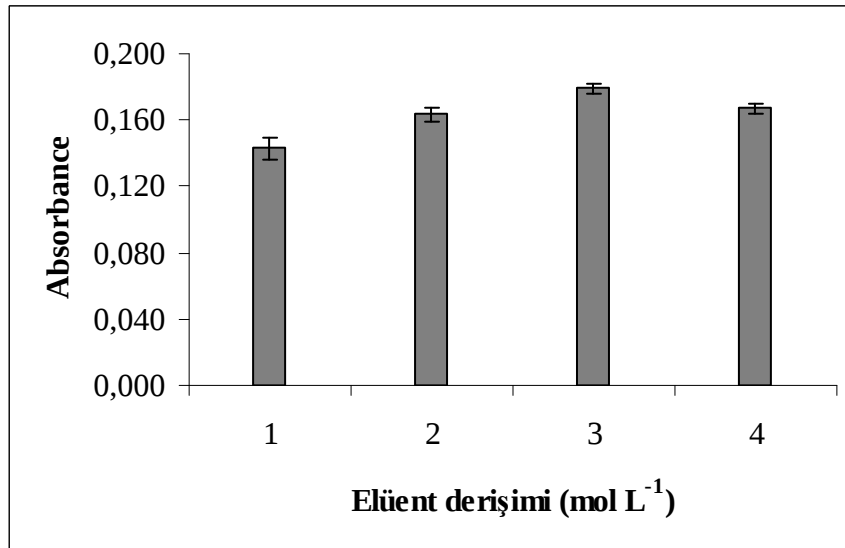
Kolonda tutunmuş Al^{3+} iyonlarının kantitatif bir şekilde elüsyonunun araştırılması amacıyla hazırlanan 3 mol L^{-1} derişiminde değişik cinsteki elüent çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirilmiş ve kör düzeltilmiş sinyaller kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2. de verilmiştir.



Şekil 3.2. Al(III) iyonunun elüsyon verimine elüent cinsinin etkisi

Elde edilen sonuçlardan elüentin HNO₃ olmasına karar verilmiştir.

Elüent olarak seçilen HNO₃ çözeltisinin derişiminin tayin edilmesi için yapılan çalışmada değişik derişimlerdeki HNO₃ çözeltileri ile elüsyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3 de verilmiştir.

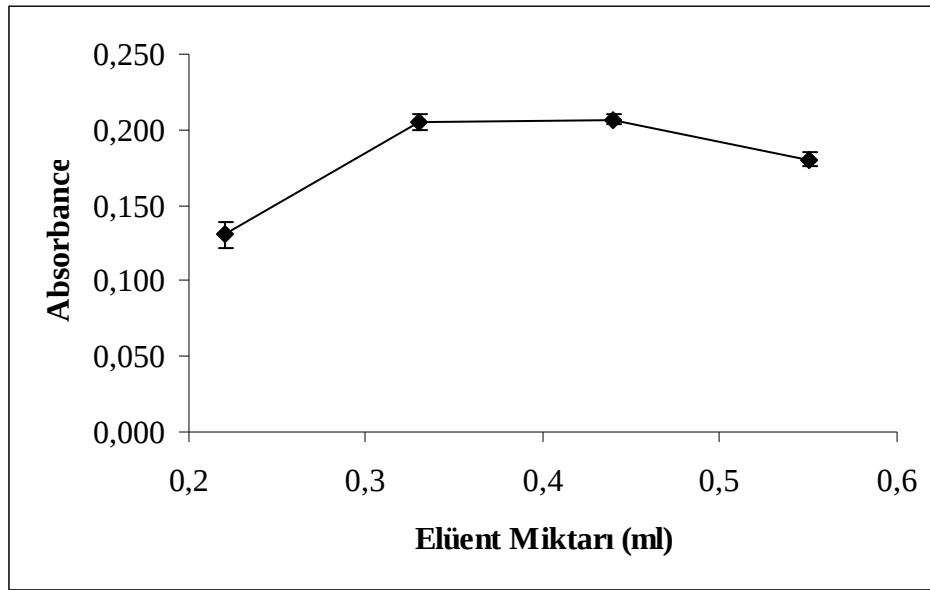


Şekil 3.3. Al(III) iyonunun elüsyon verimine elüent derişiminin etkisi

Elde edilen sonuçlardan elüent derişiminin 3 mol L⁻¹ olmasına karar verilmiştir.

3.3. 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 Al(III) 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 2’de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Al içeren çözeltiden 1 mL min^{-1} hızda 2,8 dakika süreyle sonuçta 2,8 mL örnek geçirilmiş ve grafit fırına eluattan $10 \mu\text{L}$ enjekte edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.’de görülmektedir.

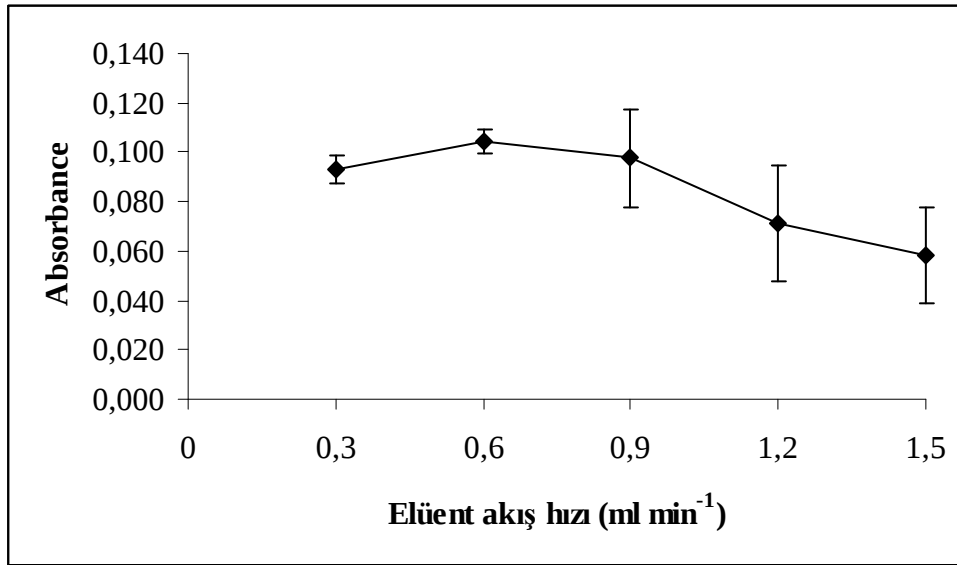


Şekil 3.4. Elüent hacminin sinyallere etkisi

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre 0,33 mL elüent hacmi yeterli görülmüştür.

3.4. 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 sarfiyatı 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 0,33 mL elüent kullanarak elüsyonlar gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.’de verilmiştir.

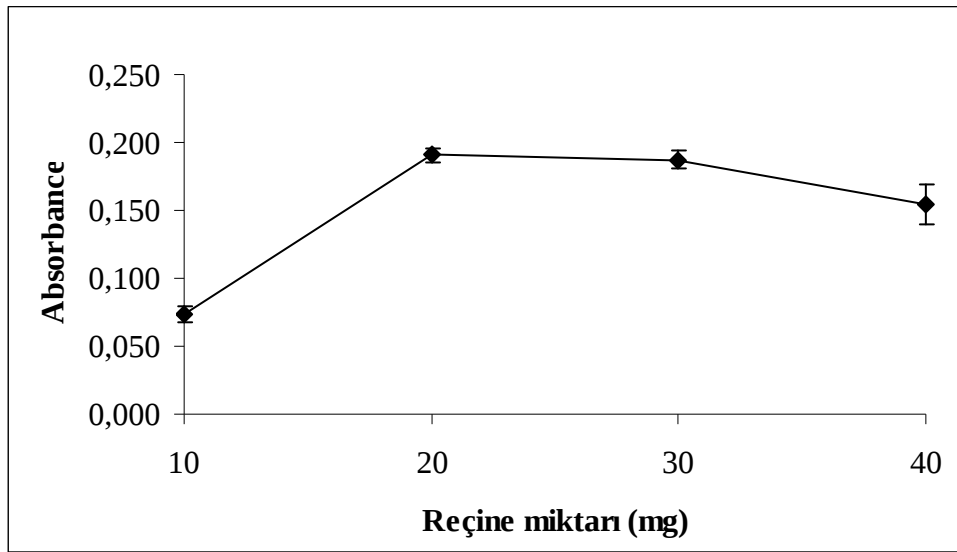


Şekil 3.5. Elüent akış hızının analit sinyallerine etkisi

Sonuçlara göre optimum elüent akış hızı $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ olarak seçilmiştir.

3.5. Reçine Miktarının Etkisi

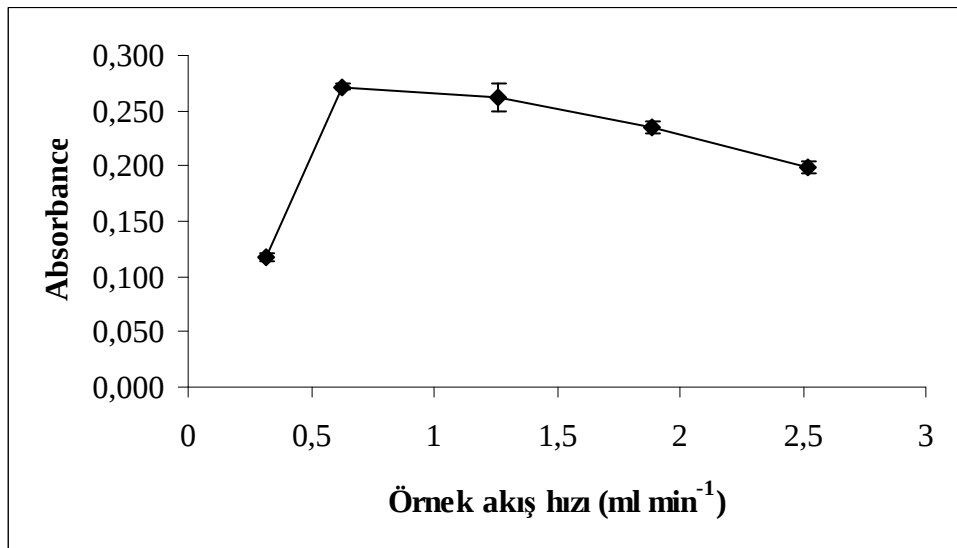
Analit türlerinin kolonda kantitatif olarak tutunması ve elüsyonun etkin bir şekilde gerçekleşebilmesi için reçine miktarının optimize edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada değişik reçine miktarlarıyla 1 mL min^{-1} örnek akış hızında $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Al içeren örnek çözeltiler kolondan geçirilerek $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ akış hızında $0,33 \text{ mL}$ elüent çözeltisiyle elüe edilmiş ve pik alanları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 6.'da görülmektedir. Elde edilen verilerden 20 mg reçinenin optimum miktar olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6. Reçine miktarının analit sinyallerine etkisi

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. Absorbans değerleri örnek hacimlerine bölünerek hacim düzeltmesi yapılmıştır. Elde edilen sinyaller Şekil 7.'de verilmiştir. Şekilden optimum akış hızının $0,66 \text{ mL min}^{-1}$ olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7. Örnek akış hızının analit sinyallerine etkisi

3.7. Matriks Etkisinin İncelenmesi

Örnek içinde bulunan Al(III) iyonlarının reçineye tutunma verimine ortamdaki diğer bileşenlerin etkisinin incelenmesi amacıyla diyaliz konsantratları 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 1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Al(III) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.
(n = 3, $C_{Al(III)}$:1 $\mu\text{g L}^{-1}$)

Matriks İyonu	Kaynak	Derişim (mg L^{-1})	% Geri Kazanma
Na^+	NaCl	7500	98 ± 1
K^+	KCl	10000	97 ± 1
Ca^{2+}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2000	97 ± 2
Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3000	102 ± 1
Cl^-	NaCl, KCl	18000	98 ± 2
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5000	98 ± 2

3.8. Yöntemin Analitik Parametreleri

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 $7,4 \text{ ng L}^{-1}$ değeri elde edilmiştir; ayrıca 10 farklı örneğin analizinden % bağıl standart sapma ve ortalama geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Yöntemin analitik parametreleri Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Yöntemin analitik parametreleri.

Zenginleştirme süresi, s	170
Zenginleştirme faktörü	40
Örnekleme frekansı, h ⁻¹	21
Gözlenebilme sınırı, ng L ⁻¹	7,4
Tayin sınırı, ng L ⁻¹	24,4
Ortalama geri kazanma, %	99 ± 1
% Bağıl standart sapma	2,1
Lineer doğru denklemi	A = 0.1121*C – 0.0012

3.9. Sertifikalı Referans Madde Analizi

Geliştirilen bu yöntem CRM-403 Sea Water sertifikalı referans maddesine uygulanmıştır. Bunun için örnekten 50 mL alınmış, pH değeri 3 mol L⁻¹ HCl kullanılarak pHmetre yardımıyla 2'ye ayarlandıktan sonra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan SRM optimum şartlarda sistemden geçirildikten sonra on-line analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Sertifikalı referans madde içeriğindeki Al(III) analiz sonucu (n=3)

Referans madde	Sertifikalı değer (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	% Geri kazanma
CRM-403 Deniz Suyu	0.460 ± 0.020	0.465 ± 0.003	101 ± 1

3.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem doğruluğu SRM analizi ile test edildikten sonra gerçek örnek olarak diyaliz konsantratlarına uygulandı. Asidik hemodiyaliz konsantratlarından alınan 5 ml lik numunelerin pH değerleri 3 mol L⁻¹ HCl ile 2 ye ayarlandıktan sonra 50 ml ye seyreltilip analiz edildi. Bazik numunelerden alınan 5 ml lik kısımlara ise derişik HCl den gaz çıkışı olmayana kadar eklendi ve kaynayana kadar ısıtıldı. Çözeltinin pH değeri 3 mol L⁻¹ NaOH ile 2 ye ayarlanarak 50 ml ye tamamlanıp aynı yöntemle analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.'de verilmiştir. Ayrıca

hem asidik hem de bazik hemodiyaliz konsantrat numunelerinden birer tanesine analit ilavesi yapılarak yöntemin doğruluğu kontrol edildi. Ekleme geri kazanma sonuçları ise Tablo 5. de verilmiştir.

Tablo 3.4. Hemodiyaliz konsantratlarının Al(III) derişimleri
(n = 3, AHK: Asidik Hemodiyaliz Konsantratı, BHK: Bazik Hemodiyaliz Konsantratı)

Örnekler	AHK1	AHK2	AHK3	AHK4	AHK5
Sonuçlar	9,6 ± 0,3	7,9 ± 0,1	19,4 ± 0,3	6,9 ± 0,1	15,7 ± 0,4
Örnekler	BHK1	BHK2	BHK3	BHK4	BHK5
Sonuçlar	1,98 ± 0,08	1,16 ± 0,07	1,65 ± 0,04	0,84 ± 0,06	-

Tablo 3.5. Hemodiyaliz konsantratlarında ekleme geri kazanma sonuçları
(n = 3, ADK: Asidik Diyaliz Konsantratı, BDK: Bazik Diyaliz Konsantratı)

Örnek	Eklenen (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	% Geri Kazanma
ADK	- 10,0	11,1 ± 0,2 21,2 ± 0,3	- 100 ± 2
BDK	- 2,0	0,95 ± 0,04 3,0 ± 0,06	- 102 ± 2

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

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. Son yıllarda Çin kökenli tuzlardan hazırlanan diyaliz konsantratlarında mg L⁻¹ düzeyinde Al bulunabilmektedir. Bu çalışmada yüksek tuz içerikli numunelerde Al(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 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 2 seçilmiştir. Bu okumalarda matriks düzenleyici olarak $Mg(NO_3)_2$ kullanılmıştır. Bu tuz elüente 300 mg L^{-1} olacak şekilde eklenmiştir.

Reçinede tutunan $Al(III)$ iyonlarının kantitatif bir şekilde elüsyonunun araştırılması amacıyla hazırlanan 3 mol L^{-1} derişimindeki H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 çözeltileriyle elüsyon gerçekleştirilmiş, ve GFAAS de analiz edilmiştir. En yüksek sinyal 3 mol L^{-1} HNO_3 ile elde edilmiştir. 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 $0,33 \text{ mL}$ ile elüe edilen çözeltide sinyal alınamamıştır. Bu reçinedeki $Al(III)$ iyonlarının tamamının ilk elüsyonda elüe edildiğini göstermiştir. Böylece kullanılabilecek en düşük hacimdeki elüent miktarı $0,33 \text{ mL}$ 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 belirli bir sürede geçen örnek hacminin değişmesi

sebebiyle optimize edilmelidir. Değişen hacim ise çalışmanın gözlenebilme sınırlarını değiştirir. Birim zamanda geçen örnek miktarı akış hızının artışıyla birlikte arttığından yüksek akış hızlarında çalışmak, işlenen örnek miktarının artışı gibi bir avantaj getirir ki; bu da önemli bir avantajdır. Bu yüzden reçinenin kantitatif tutunma gösterdiği maksimum akış hızında çalışmak mantıklıdır. Bu amaçla yapılan çalışma sonunda ise optimum örnek akış hızı $0,66 \text{ mL min}^{-1}$ 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 bulundukları derişimlerle çalışılmıştır, ancak diyaliz konsantratlarının içerdiği tuz derişimleri çok yüksek olduğundan bu derişimlerde kantitatif ayırma kaydedilememiştir. Bu çözeltilerin 10 kat seyreltilmesi ile elde edilen derişimlerde kantitatif ayırma gerçekleştirilebildiği için diyaliz konsantratları 10 kat seyreltilerek 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 bulunmasına müsaade edilen maksimum Al(III) derişimi $100 \mu\text{g L}^{-1}$ olduğundan analizi gerçekleştirilen numunelerin kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

5. Kaynaklar

- [1] 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.
- [2] Matsuoka, S., Nakatsu, Y., Takehara, K., Saputro, S., Yoshimura, K., 2006. On-line elektrochemical oxidation of Cr(III) for the determination of total Cr by flow injection-solid phase spectrophotometry. *Analytical Sciences*, 22: 1519-1524.

- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Praveena R.S., Naidub, G.R.K., Rao, 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] Prasad, K., Gopikrishna, P., Kala, R., Prasada Rao, T., Naidu, G. R. K., 2006. Solid Phase Extraction Vis-à-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,
- [14] 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,
- [15] 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, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 248–252,
- [16] 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,
- [17] Yin, X., Schlemmer, G., Welz, B., 1987. Cadmium Determination in Biological Materials Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Palladium Nitrate-Ammonium Nitrate Modifier, *Anal. Chem.*, 59, 1462-1466,
- [18] 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,
- [19] 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,
- [20] 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,
- [21] 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,

- [22] 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,
- [23] Vargas-Razo, C., Tyson, J. F., 2000. Determination of Cadmium by Flow Injection-Chemical Vapor Generation-Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 182–190,
- [24] 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,
- [25] 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,
- [26] 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, Syf: 16-25.
- [27] Tokman, N., 2007. Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, syf: 15-19.
- [28] Berkkan, A., Ertaş, N., 2004. Determination of Lead in Dialysis Concentrates Using Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta* 64, 423–427,
- [29] 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, Syf: 7.
- [30] Gündüz, T., 1985. Yarı Mikro Kalitatif Analiz. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, syf:65.
- [31] Tokman, N., 2007. Çeşitli Örneklerde Eser Element Analizinde Farklı Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, syf: 39-41.
- [32] <http://www.dmi.gov.tr/FILES/arastirma/webhakir.pdf> (Erişim: Şubat 2011)

[33] Bağdatlıoğlu, N., Nergiz, C., Günç Ergönül, P., 2008. Genellikle Salata Olarak Tüketilen Bazı Yeşil Sebzelerde Kurşun ve Kadmiyum Düzeylerinin Araştırılması, *Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum*.

[34] 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.