T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ELEMENTLERİN DUYARLILIKLARININ ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRE CİHAZINDA ARTTIRILMASINA YÖNELİK ANALİTİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÇAĞDAŞ BÜYÜKPINAR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. NEVİM SAN

EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. SEZGİN BAKIRDERE

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ELEMENTLERİN DUYARLILIKLARININ ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRE CİHAZINDA ARTTIRILMASINA YÖNELİK ANALİTİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÇAĞDAŞ BÜYÜKPINAR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. NEVİM SAN

EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. SEZGİN BAKIRDERE

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ELEMENTLERİN DUYARLILIKLARININ ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRE CİHAZINDA ARTTIRILMASINA YÖNELİK ANALİTİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Çağdaş BÜYÜKPINAR tarafından hazırlanan tez çalışması 06.11.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nevim SAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nevim SAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Abdürrezzak E. BOZDOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Yalova Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sema ÇEKİÇ

İstanbul Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-01-02-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora sürecim boyunca gerek bilgisi gerek kişiliği ile yön veren, benden desteğini ve zamanını esirgemeyen, bana daima moral veren, öğrencisi olmaktan büyük mutluluk duyduğum Sayın Prof. Dr. Nevim SAN Hocama,

Doktora çalışmamın her aşamasında bana engin bilgileri ile yol gösteren, ileri görüşlülüğü ile geniş bir akademik bakış açısı kazandıran ve her zaman desteğini yanımda hissettiğim Sayın Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE Hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Tanımaktan ve birlikte çalışmaktan kıvanç duyduğum dostlarım Dr. Dila KAYA ve Dr. Ümit Nazlı TÜRKTEN'e; tüm yüksek lisans ve doktora hayatım boyunca verdikleri her türlü destek için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımın başından sonuna benim yanımda olan tüm bilgisini ve deneyimlerini paylaşan Dotse Selali CHORMEY'e; tezimin yazım aşamasında çok emekleri olan Sabriye SEL ve Elif ÖZTÜRK'e ve laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Nursu Aylin KASA, Esra MALTEPE ve Buse ZAMAN'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi manevi en büyük desteği aldığım beni hiç yalnız bırakmayan aileme sonsuz minnetlerimi sunarım.

Kasım, 2017

Çağdaş BÜYÜKPINAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ x
KISALTMA LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xii
ÇİZELGE LİSTESİ xix
ÖZET xxv
ABSTRACT xxvii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 6
BÖLÜM 2
GENEL BİLGİLER 7
2.1 Elementler ve Özellikleri 7
2.1.1 Çinko (Zn) 7
2.1.2 Mangan (Mn) 8
2.1.3 Kobalt (Co) 9
2.1.4 Nikel (Ni) 10
2.1.5 Kurşun (Pb) 10
2.1.6 Kadmiyum (Cd) 11
2.2 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAAS) 11
2.2.1 Işık Kaynağı 13

2.2.2 Örnekleyici 14
2.2.3 Atomlaştırıcı 14
2.2.3.1 Alevli Atomlaştırıcı 15
2.2.3.2 Elektrotermal Atomlaştırıcılar 16
2.2.3.3 Soğuk Buhar Yöntemi 16
2.2.4 Monokromatör 17
2.2.5 Detektör 17
2.3 AAAS Duyarlılığını Arttırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemler 17
2.3.1 Yarıklı Kuvars Tüp (YKT) 18
2.3.2 Hidrür Oluşturma (Hydride Generation) 20
2.3.3 Foto-kimyasal Buhar Oluşturma (Photo-chemical Vapor Generation) 21
BÖLÜM 3
MALZEME ve YÖNTEMLER 23
3.1 Kimyasal Malzemeler 23
3.2 Cam ve Kuvars Malzemeler 24
3.3 Laboratuvar Cihazları 24
3.4 Deneysel Yöntemler 26
3.5 Sistem Analitik Performansının Belirlenmesi 31
BÖLÜM 4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32
4.1 Çinko 32
4.1.1 AAAS 32
4.1.1.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 32
4.1.1.2 Asetilen akış hızı optimizasyonu 33
4.1.1.3 Sistemin Analitik Performansı 34
4.1.2 YKT-AAAS 36
4.1.2.1 YKT Çapı Optimizasyonu 36
4.1.2.2 YKT Çıkış Yarığı Uzunluğu Optimizasyonu 38
4.1.2.3 YKT Yüksekliği Optimizasyonu 39
4.1.2.4 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 40
4.1.2.5 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 41
4.1.2.6 Sistemin Analitik Performansı 42
4.1.3 Yöntem Karşılaştırması 43

4.2 Mangan 44
4.2.1 AAAS 44
4.2.1.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 44
4.2.1.2 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 45
4.2.1.3 Sistemin Analitik Performansı 46
4.2.2 YKT-AAAS 48
4.2.2.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 48
4.2.2.2 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 49
4.2.2.3 YKT Yüksekliği Optimizasyonu 52
4.2.2.4 Sistemin Analitik Performansı 53
4.2.3 Yöntem Karşılaştırması 54
4.3 Kobalt 55
4.3.1 AAAS 55
4.3.1.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 55
4.3.1.2 Sistemin Analitik Performansı 56
4.3.2 YKT-AAAS 58
4.3.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 58
4.3.2.2 YKT Yüksekliği Optimizasyonu 59
4.3.2.3 Sistemin Analitik Performansı 60
4.3.3 UBO-AAS 62
4.3.3.1 Düşük Molekül Ağırlıklı Organik Asit Türünün Belirlenmesi 62
4.3.3.2 Organik Asit Derişimi Optimizasyonu 64
4.3.3.3 UV Aydınlatma Süresi Optimizasyonu 65
4.3.3.4 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu 66
4.3.3.5 Degaz Süresi Optimizasyonu 67
4.3.3.6 Argon Akış Hızı 68
4.3.3.7 Sistemin Analitik Performansı 69
4.3.4 Yöntem Karşılaştırması 71
4.4 Nikel 72
4.4.1 AAAS 72
4.4.1.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 72
4.4.1.2 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 73
4.4.1.3 Sistemin Analitik Performansı 73

4.4.2 YKT-AAAS 75
4.4.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 75
4.4.2.2 YKT Yüksekliği Optimizasyonu 76
4.4.2.3 Sistemin Analitik Performansı 77
4.4.3 UBO-AAS 79
4.4.3.1 Gaz Giriş Konumu Optimizasyonu 79
4.4.3.2 Düşük Molekül Kütleli Organik Asit (DMAOA) Türünün Belirlenmesi 81
4.4.3.3 Organik Asit Derişimi Optimizasyonu 82
4.4.3.4 Asit Karışımı Optimizasyonu 84
4.4.3.5 Sodyum Hidroksit Derişimi Optimizasyonu 85
4.4.3.6 UV Aydınlatma Süresi Optimizasyonu 86
4.4.3.7 Degaz Süresi Optimizasyonu 87
4.4.3.8 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu 88
4.4.3.9 Argon Akış Hızı Optimizasyonu 89
4.4.3.10 Sistemin Analitik Performansı 90
4.4.3.11 Su Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları 92
4.4.3.12 Toprak Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları 93
4.4.3.13 Girişim Çalışmaları 94
4.4.4 Yöntem Karşılaştırması 95
4.5 Kurşun 96
4.5.1 AAAS 96
4.5.1.1 Örnek Akış Hızı 96
4.5.1.2 Asetilen Akış Hızı 96
4.5.1.3 Sistemin Analitik Performansı 97
4.5.2 YKT-AAAS 99
4.5.2.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 99
4.5.2.2 Asetilen Akış Hızı 100
4.5.2.3 YKT Yüksekliği Optimizasyonu 101
4.5.2.4 Sistemin Analitik Performansı 102
4.5.3 T-YKT-AT-AAAS 104
4.5.3.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 105
4.5.3.2 Alev Türü Optimizasyonu 106
4.5.3.3 Hidrojen Akış Hızı Optimizasyonu 107

4.5.3.4 T-YKT Yüksekliği Optimizasyonu 108
4.5.3.5 Tuzaklama Süresi Optimizasyonu 109
4.5.3.6 Sistemin Analitik Performansı 111
4.5.4 HO-AAS 112
4.5.4.1 Asit Derişimi Optimizasyonu 113
4.5.4.2 $K_3[(Fe(CN)_6]$ Derişimi Optimizasyonu 114
4.5.4.3 $NaBH_4$ Derişimi Optimizasyonu 115
4.5.4.4 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu 116
4.5.4.5 Argon Akış Hızı Optimizasyonu 117
4.5.4.6 Sistemin Analitik Performansı 118
4.5.5 Yöntem Karşılaştırması 120
4.6 Kadmiyum 121
4.6.1 AAAS 121
4.6.1.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 121
4.6.1.2 Sistemin Analitik Performansı 121
4.6.2 YKT-AAAS 123
4.6.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu 123
4.6.2.2 YKT Yüksekliği Optimizasyonu 124
4.6.2.3 Sistemin Analitik Performansı 125
4.6.3 T-YKT-AT--AAAS 127
4.6.3.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 127
4.6.3.2 Alev Türü Optimizasyonu 128
4.6.3.3 Hidrojen Akış Hızı Optimizasyonu 129
4.6.3.4 T-YKT Yüksekliği Optimizasyonu 130
4.6.3.5 Tuzaklama Süresi Optimizasyonu 131
4.6.3.6 Sistemin Analitik Performansı 132
4.6.3.7 Su Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları 134
4.6.4 HO-AAS 135
4.6.4.1 Asit Derişimi Optimizasyonu 135
4.6.4.2 $NaBH_4$ Derişimi Optimizasyonu 136
4.6.4.3 $NaBH_4$ Miktarı Optimizasyonu 137
4.6.4.4 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu 138
4.6.4.5 Argon Akış Hızı 139

4.6.4.6 Sistemin Analitik Performansı 140
4.6.5 UBO-AAS 142
4.6.5.1 Düşük Molekül Kütleli Organik Asit (DMKOA) Türünün Belirlenmesi 143
4.6.5.2 Organik Asit Derişimi Optimizasyonu 143
4.6.5.3 UV Aydınlatma Süresi Optimizasyonu 145
4.6.5.4 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu 146
4.6.5.5 Sistemin Analitik Performansı 147
4.6.6 Yöntem Karşılaştırması 150
4.7 Yöntem Analitik Performanslarının Karşılaştırmalı Değerlendirmesi 151
BÖLÜM 5
SONUÇ ve ÖNERİLER 153
KAYNAKLAR 157
ÖZGEÇMİŞ 168

SİMGE LİSTESİ

l	Litre
ml	Mililitre
sn.	Saniye
dk.	Dakika
M	mol/Litre
mg	Miligram
µg	Mikrogram
ng	Nanogram
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
AT	Atom Tuzağı
ETAAS	Elektro-Termal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GSA	Gaz-Sıvı Ayırıcı
HO	Hidrür Oluşturma
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
UBO	Uçucu Bileşik Oluşturma
T-YKT	T Şekilli Yarıklı Kuvars Tüp
UV	Ultraviyole
YKT	Yarıklı Kuvars Tüp

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bir alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri 12

Şekil 2.2 Oyuk katot lambasının kesiti 13

Şekil 2.3 AAAS sisteminde kullanılan sisleştiricinin diyagramı [126] 14

Şekil 2.4 Atomlaştırıcıda oluşan alevin bölgeleri 15

Şekil 2.5 Alev içerisindeki atomların kuvars tüp yerleştirilmeden önceki ve yerleştirildikten sonraki hareket doğrultuları 19

Şekil 2.6 YKT ile atom tuzaklama aşamaları 20

Şekil 3.1 a) Kuvars kesme aparatı, b) farklı çaplara sahip YKT'ler 24

Şekil 3.2 AAAS sisteminin şematik gösterimi 27

Şekil 3.3 YKT-AAAS sisteminin şematik gösterimi 27

Şekil 3.4 T-YKT-AT-AAAS sisteminin şematik gösterimi 28

Şekil 3.5 HO-AAS sisteminin şematik gösterimi 28

Şekil 3.6 UBO-AAS sisteminin şematik gösterimi 29

Şekil 3.7 Sürekli tip fotoreaktör 29

Şekil 3.8 UBO-AAS yönteminde kullanılan gaz-sıvı ayırıcılar (a.kesikli tip, b.sprey odası.) 30

Şekil 4.1 AAAS sistemi ile Zn tayini için yapılan örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 1.0 mg/l) 33

Şekil 4.2 AAAS sistemi ile Zn tayini için yapılan asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 1.0 mg/l) 34

Şekil 4.3 Zn elementi için AAAS sistemi kullanılarak optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon eğrisi 35

Şekil 4.4 Zn elementi için AAAS sistemi kullanılarak optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon doğrusu 35

Şekil 4.5 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için yürütülen YKT çapı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.10 mg/l). 37

Şekil 4.6 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için yürütülen YKT çıkış yarığı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l). 38

Şekil 4.7 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için yapılan YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l). 39

Şekil 4.8 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l)..... 40

Şekil 4.9 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l)..... 41

Şekil 4.10 Zn tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 42

Şekil 4.11 Zn tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 43

Şekil 4.12 AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 5.0 mg/l)..... 45

Şekil 4.13 AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 5.0 mg/l)..... 46

Şekil 4.14 Mn tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 47

Şekil 4.15 Mn tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 47

Şekil 4.16 YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l). 49

Şekil 4.17 YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l) 50

Şekil 4.18 Yüksek yakıt akış hızında, alev başlığının görüntüsü..... 50

Şekil 4.19 Hava bıçağı açık iken alev başlığının görüntüsü..... 51

Şekil 4.20 Hava bıçağı entegre edilen YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l)..... 51

Şekil 4.21 YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l) 52

Şekil 4.22 Mn için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 53

Şekil 4.23 Mn tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu..... 54

Şekil 4.24 AAAS sistemi ile Co tayini için yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l). 56

Şekil 4.25 Co tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 57

Şekil 4.26 Co tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 57

Şekil 4.27 YKT-AAAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 1.0 mg/l). 59

Şekil 4.28 YKT-AAAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Co derişimi: 1.0 mg/l) 60

Şekil 4.29 Co tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 61

Şekil 4.30 Co tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 61

Şekil 4.31 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışması (Co derişimi: 10.0 mg/l) 63

Şekil 4.32 Farklı organik asitler ile asitlendirilmiş 10.0 mg/l Co standart çözeltileri ile elde edilen sinyaller 64

Şekil 4.33 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışması (Co derişimi: 10.0 mg/l) 65

Şekil 4.34 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışması (Co derişimi: 5.0 mg/l) 66

Şekil 4.35 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l) 67

Şekil 4.36 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l) 68

Şekil 4.37 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l) 69

Şekil 4.38 Co için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 70

Şekil 4.39 Co için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 70

Şekil 4.40 AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 10.0 mg/l) 72

Şekil 4.41 AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 10.0 mg/l) 73

Şekil 4.42 Ni için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi.. 74

Şekil 4.43 Ni için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 74

Şekil 4.44 YKT-AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l). 76

Şekil 4.45 YKT-AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l) 77

Şekil 4.46 Ni için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 78

Şekil 4.47 Ni için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 78

Şekil 4.48 Farklı gaz giriş konumlarına sahip GSA tasarımları 80

Şekil 4.49 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen gaz giriş konumu optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l) 81

Şekil 4.50 Gaz giriş konumu optimizasyonunda farklı konumlarda elde edilen sinyaller 81

Şekil 4.51 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için yürütülen organik asit türü optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/L) 82

Şekil 4.52 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l) 83

Şekil 4.53 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen organik asit karışımı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l) 84

Şekil 4.54 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen sodyum hidroksit derişimi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l) 86

Şekil 4.55 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l) 87

Şekil 4.56 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l) 88

Şekil 4.57 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l) 89

Şekil 4.58 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l) 90

Şekil 4.59 Ni tayini için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 91

Şekil 4.60 Ni için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 91

Şekil 4.61 Girişim çalışmasında kullanılan elementlerin farklı derişimlerinin Ni absorpsiyonuna etkileri 95

Şekil 4.62 AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 mg/L) 96

Şekil 4.63 AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 10.0 mg/L) 97

Şekil 4.64 Pb için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi . 98

Şekil 4.65 Pb için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu 98

Şekil 4.66 YKT-AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 2.0 mg/L) 100

Şekil 4.67 YKT-AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 mg/L) 101

Şekil 4.68 YKT-AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 mg/L) 102

Şekil 4.69 Pb için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi 103

Şekil 4.70 Pb için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu. 103

Şekil 4.71 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyonu (Pb:50.0 µg/L) 106

Şekil 4.72 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen alev türü optimizasyonu (Pb:20.0 µg/L) 107

Şekil 4.73 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyonu (Pb:20.0 µg/L) 108

Şekil 4.74 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyonu (Pb:50.0 µg/L) 109

Şekil 4.75 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyonu (Pb:50.0 µg/L) 110

Şekil 4.76 Pb için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 111

Şekil 4.77 Pb için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 112

Şekil 4.78 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/L) 113

Şekil 4.79 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen $K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/L) 115

Şekil 4.80 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/L) 116

Şekil 4.81 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/L) 117

Şekil 4.82 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/L) 118

Şekil 4.83 Pb için HO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 119

Şekil 4.84 AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 1.0 mg/L) 121

Şekil 4.85 Cd için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 122

Şekil 4.86 Cd için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 122

Şekil 4.87 YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 0.20 mg/L) 124

Şekil 4.88 YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 0.20 mg/L) 125

Şekil 4.89 Cd için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi. 126

Şekil 4.90 Cd için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu. 126

Şekil 4.91 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 128

Şekil 4.92 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen alev türü optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 25.0 µg/L) 129

Şekil 4.93 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 130

Şekil 4.94 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 131

Şekil 4.95 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 132

Şekil 4.96 Cd için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 133

Şekil 4.97 Cd için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 133

Şekil 4.98 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 136

Şekil 4.99 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 137

Şekil 4.100 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen $NaBH_4$ hacmi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 138

Şekil 4.101 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 139

Şekil 4.102 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/L) 140

Şekil 4.103 Cd için HO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği 141

Şekil 4.104 Cd için HO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği 141

Şekil 4.105 Standart katma ile elde edilen kalibrasyon doğrusu 142

Şekil 4.106 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/L)..... 143

Şekil 4.107 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/L)..... 144

Şekil 4.108 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/L)..... 146

Şekil 4.109 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/L)..... 147

Şekil 4.110 Peristaltik pompanın dönüş hızının elde edilen sinyale etkisi; a)1 rpm b)12 rpm 147

Şekil 4.111 Kesikli tip UV reaktör ve deney düzeneği 148

Şekil 4.112 Kuvars tip UV reaktörün şematik gösterimi..... 148

Şekil 4.113 Cd için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi. 149

Şekil 4.114 Cd için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu. 150

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve temin edildikleri firmalar. 23

Çizelge 3.2 Analitik performans çalışmalarında kullanılan sertifikalı referans malzemeler. 24

Çizelge 3.3 Kullanılan oyuk katot lambalar ve çalışma koşulları 25

Çizelge 3.4 Çalışmalarda kullanılan laboratuvar alet/cihazları ve kullanım amaçları 25

Çizelge 4.1 Zn elementi için AAAS sisteminden elde edilen optimum koşullar 35

Çizelge 4.2 Zn tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performansı 36

Çizelge 4.3 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen YKT çapı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar. 37

Çizelge 4.4 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen YKT çıkış yarığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 38

Çizelge 4.5 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar. 39

Çizelge 4.6 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 40

Çizelge 4.7 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 41

Çizelge 4.8 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminin analitik performansının belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 42

Çizelge 4.9 Zn tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin analitik performansı 43

Çizelge 4.10 Zn tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması. 44

Çizelge 4.11 Mn tayini için AAAS sisteminde kullanılan optimum şartlar 46

Çizelge 4.12 Mn tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performansı 48

Çizelge 4.13 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 48

Çizelge 4.14 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 49

Çizelge 4.15 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 52

Çizelge 4.16 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 53

Çizelge 4.17 Mn tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin analitik performansı 54

Çizelge 4.18 Mn tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması 55

Çizelge 4.19 Co tayini için AAAS sisteminde kullanılan optimum şartlar 56

Çizelge 4.20 Co tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performansı 58

Çizelge 4.21 Co tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 58

Çizelge 4.22 Co tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 59

Çizelge 4.23 Co tayini için YKT-AAAS sisteminin analitik performansının belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 60

Çizelge 4.24 Co tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin tayin limitleri 62

Çizelge 4.25 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 63

Çizelge 4.26 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 64

Çizelge 4.27 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 65

Çizelge 4.28 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 66

Çizelge 4.29 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 67

Çizelge 4.30 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 68

Çizelge 4.31 Co tayini için UBO-AAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 69

Çizelge 4.32 Co tayini için optimum şartlar altındaki UBO-AAS sisteminin analitik performansı 71

Çizelge 4.33 Co tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması 71

Çizelge 4.34 Ni tayini için AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 74

Çizelge 4.35 Ni tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin tayin limitleri . 75

Çizelge 4.36 Ni tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 75

Çizelge 4.37 Ni tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 76

Çizelge 4.38 Ni tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 77

Çizelge 4.39 Ni tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin tayin limitleri 78

Çizelge 4.40 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde yürütülen gaz giriş konumu optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 79

Çizelge 4.41 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 82

Çizelge 4.42 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar. 83

Çizelge 4.43 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit karışımı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 84

Çizelge 4.44 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen HCOONa derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 85

Çizelge 4.45 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 86

Çizelge 4.46 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 87

Çizelge 4.47 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 88

Çizelge 4.48 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 89

Çizelge 4.49 Ni tayini için UBO-AAS sistemindekullanılan optimum şartlar 90

Çizelge 4.50 Ni tayini için optimum şartlar altındaki UBO-AAS sisteminin analitik performansı 92

Çizelge 4.51 UBO-AAS sisteminde Sertifikalı Referans Madde (CRM) içerisindeki Ni tayini 92

Çizelge 4.52 Geri kazanım çalışmasında elde edilen sonuçlar 92

Çizelge 4.53 Su ve toprak örneklerindeki geri kazanım ve yüzde bağıl standart sapma (%BSS) sonuçları 94

Çizelge 4.54 Ni tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması..... 95

Çizelge 4.55 Pb tayini için AAAS sisteminde kullanılan optimum şartlar 97

Çizelge 4.56 Pb tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performans değerleri 99

Çizelge 4.57 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 99

Çizelge 4.58 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar. 100

Çizelge 4.59 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar. 101

Çizelge 4.60 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar. 102

Çizelge 4.61 Pb tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin tayin sınırları..... 104

Çizelge 4.62 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler. 105

Çizelge 4.63 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen alev türü optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler 106

Çizelge 4.64 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler 107

Çizelge 4.65 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler 109

Çizelge 4.66 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler. 110

Çizelge 4.67 Pb tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar. 111

Çizelge 4.68 Pb tayini için optimum şartlar altındaki T-YKT-AT-AAAS sisteminin analitik performans değerleri 112

Çizelge 4.69 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 113

Çizelge 4.70 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 114

Çizelge 4.71 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 115

Çizelge 4.72 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 117

Çizelge 4.73 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 118

Çizelge 4.74 Pb tayini için HO-AAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 119

Çizelge 4.75 Pb tayini için optimum şartlar altındaki HO-AAAS sisteminin analitik performans değerleri 120

Çizelge 4.76 Pb tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması..... 120

Çizelge 4.77 Cd tayini için AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 122

Çizelge 4.78 Cd tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performans değerleri 123

Çizelge 4.79 Cd tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 123

Çizelge 4.80 Cd tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 124

Çizelge 4.81 Cd tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 125

Çizelge 4.82 Cd tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin analitik performans değerleri 126

Çizelge 4.83 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 127

Çizelge 4.84 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen alev türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 128

Çizelge 4.85 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 129

Çizelge 4.86 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 130

Çizelge 4.87 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 131

Çizelge 4.88 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 132

Çizelge 4.89 Cd tayini için optimum şartlar altındaki T-YKT-AT-AAAS sisteminin analitik performans değerleri 134

Çizelge 4.90 Musluk suyu örneklerinde yapılan geri kazanım çalışmasında elde edilen sonuçlar 134

Çizelge 4.91 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 135

Çizelge 4.92 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 136

Çizelge 4.93 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 137

Çizelge 4.94 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 138

Çizelge 4.95 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 139

Çizelge 4.96 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 140

Çizelge 4.97 Cd tayini için optimum şartlar altındaki HO-AAS sisteminin tayin sınırları 141

Çizelge 4.98 Sertifikalı referans maddesinin sertifika değeri ile HO-AAS sistemindeki analizinden bulunan sonuç 142

Çizelge 4.99 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 143

Çizelge 4.100 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar 144

Çizelge 4.101 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 145

Çizelge 4.102 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar 146

Çizelge 4.103 Cd tayini için UBO-AAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar 149

Çizelge 4.104 Cd tayini için optimum şartlar altındaki UBO-AAS sisteminin tayin sınırları 150

Çizelge 4.105 Cd tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması 151

Çizelge 4.106 Elementlere göre kullanılan yöntemlerin karşılaştırmalı tayin sınırları Çizelgesi 152

ÖZET

FARKLI ELEMENTLERİN DUYARLILIKLARININ ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRE CİHAZINDA ARTTIRILMASINA YÖNELİK ANALİTİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Çağdaş BÜYÜKPINAR

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevim SAN

Tez Eş Danışmanı: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Ağır metaller sahip oldukları fiziksel özelliklerden ötürü endüstrinin çeşitli dallarında kullanılmaktadır. Bazı metaller eser miktarlarda canlı metabolizmasında bulunup önemli mekanizmalara katılmakta, bazıları ise düşük derişimlerde dahi canlılar üzerinde toksik özellik gösterebilmektedir. Ağır metallerin su ve toprak örneklerinde düşük derişimlerdeki tayinleri insan sağlığı açısından büyük önem arz etmektedir. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (AAAS) hızlı ve ekonomik olmasından dolayı metal tayini için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Fakat örnek alma sistemi olarak kullanılan sisleştiricinin düşük veriminden ötürü tayin limitlerinin diğer yöntemlere kıyasla yüksek kalmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmanın ana hedefi; yeni analitik yöntemler geliştirerek çinko (Zn), mangan (Mn), kobalt (Co), nikel (Ni), kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) elementlerinin yüksek doğruluk ve duyarlılıkta tayinleri için AAAS sisteminin analitik performansının arttırılmasıdır. Bu amaçla yarıklı kuvars tüp (YKT), atom tuzaklama (AT), hidrür oluşturma (HO) ve uçucu

bileşik oluşturma (UBO) yöntemleri kullanılarak sırasıyla YKT-AAAS, T-YKT-AT-AAAS, HO-AAS ve UBO-AAS sistemleri ile çalışmalar yapılmıştır.

Zn, Mn, Co, Ni, Pb ve Cd elementleri için YKT-AAAS sisteminde, alev başlığı üzerinde konumlandırılan bir yarıklı kuvars tüp aracılığıyla analit atomlarının ışık yolu üzerinde daha uzun süre kalmaları sağlanarak atom-ışık etkileşiminin artırılması amaçlanmıştır. T-YKT-AT-AAAS sisteminde ise, Pb ve Cd elementleri için atom tuzaklama çalışmaları yürütülmüştür. Ortam sıcaklığının arttırılması ve indirgen bir atmosfer oluşturularak analit atomlarının aynı anda salınması için mevcut literatür çalışmalarından farklı olarak sisteme hidrojen gazı gönderilmiştir.

Hidrür oluşturabilen elementler için kullanılmakta olan HO-AAS sistemi ile analitler kuvvetli indirgen bir ortamda hidrür bileşiklerine dönüştürülmektedir. Oldukça uçucu olan hidrürlerin sıvı matriksten ayrılmaları sonrası hızlı bir şekilde atomlaştırıcıya taşınmaları ile matriks etkisi ortadan kaldırılmakta ve keskin sinyaller elde edilmektedir. Bu çalışmada HO-AAS sistemi ile Cd ve Pb elementlerinin optimum çalışma koşulları belirlenmiş ve sistem analitik performansı tespit edilmiştir.

AAAS sisteminin duyarlılığını artırmaya ve matriks etkilerinden uzak düşük limitlerde tayin yapmak amacı ile UBO-AAS sistem parametreleri optimize edilmiştir. Bu sistem düşük molekül ağırlıklı organik asitler içeren analit çözeltilerinin UV ışık ile aydınlatılmaları sonucu uçucu analit türevlerinin oluşumuna dayanmaktadır. Bu yöntem dahilinde özgün bir UBO-AAS sistemi oluşturulmuş ve Co, Ni, Cd elementleri için çalışmalar yapılmıştır.

Zn, Mn, Co, Ni, Pb ve Cd elementleri için AAAS ile birlikte YKT-AAAS, T-YKT-AT-AAAS, HO-AAS ve UBO-AAS sistemlerinde optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Optimum koşullar altında bütün sistemlerin analitik performansları değerlendirilmiştir. Her element için kullanılan yöntemlerin tayin sınırları karşılaştırılmıştır. Sertifikalı referans maddelerin analizi ile geliştirilen analitik yöntemlerin doğruluğu test edilmiştir. Su ve toprak örnekleriyle yapılan geri kazanım çalışmaları ile sistemlerin gerçek örneklere uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, çinko, mangan, kobalt, nikel, kurşun, kadmiyum, yarıklı kuvars tüp, uçucu bileşik oluşturma, atom tuzağı, hidrür oluşturma

ABSTRACT

SENSITIVITY ENHANCEMENT OF FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER FOR VARIOUS ELEMENTS BY DEVELOPING ANALYTICAL METHODS

Çağdaş BÜYÜKPINAR

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nevim SAN

Co-Adviser: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Heavy metals are used in various branches of the industry due to their physical properties. Some metals are found in living metabolism and participate in important mechanisms, while others are toxic to living things even at low concentrations. Determination of heavy metals in water and soil samples at low concentrations is of great importance for human health. Because Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS) is fast and economical, it is a commonly used method for metal detection. However, due to the low efficiency of the nebulizer used as the sampling system, the determination limits are higher than the other methods.

In this study, it was aimed to increase the analytical performance of the FAAS system for the determination of zinc (Zn), manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), lead (Pb) and cadmium (Cd) with high accuracy and sensitivity by developing new methods. For this purpose, studies have been carried out with SQT-FAAS, T-SQT-AT-FAAS, HG-AAS and PVG-AAS systems by using slotted quartz tube (SQT), atom trapping (AT), hydride generation (HG) and photochemical vapor generation (PVG) methods, respectively.

The aim of the studies in SQT-FAAS system was to increase the atom-light interaction by prolonging the residence period of the analyte atoms on the light path through a slotted

quartz tube positioned on the flame head for Zn, Mn, Co, Ni, Pb and Cd elements. Atom trapping studies for Pb and Cd elements were carried out in T-SQT-AT-FAAS system. Hydrogen gas has been sent to the system in order to increase the ambient temperature and create a reducing atmosphere to release the analyte atoms at the same time, as a new method in the literature.

With the HG-AAS system, which was used for hydride-forming elements, analytes were converted to hydride compounds in a strong reducing environment. After the hydrides which are quite volatile were separated from the liquid matrix and rapidly transported to the atomizer, the matrix effect was eliminated and sharp signals were obtained. In this study, optimum working conditions and system analytical performance of the HG-AAS system for Cd and Pb elements were determined.

The PVG-AAS system parameters have been optimized with the aim of increasing the sensitivity of the FAAS system and performing the determination at low limits without any matrix effects. This method is based on the formation of the volatile analyte derivatives by irradiating analyte solutions containing low molecular weight organic acids with the UV light. With this method, a unique PVG-AAS system has been developed and studies for Co, Ni, Cd elements have been carried out.

Optimization studies in SQT-FAAS, T-SQT-AT-FAAS, HG-AAS and PVG-AAS systems for Zn, Mn, Co, Ni, Pb and Cd elements were carried out. The analytical performance of all systems under optimum conditions were evaluated. The limits of detection of each methods used for each element were compared. The accuracy of the systems was determined by analysis of certified reference materials. Water and soil samples were used to study the performance of the systems in light and heavy matrix real samples.

Keywords: Flame atomic absorption spectroscopy, zinc, manganese, cobalt, nickel, lead, cadmium, slotted quartz tube, photochemical vapor generation, atom trap, hydride generation

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Ağır metaller, büyük atom ağırlığına veya yüksek yoğunluğa sahip element grubunu ifade etmektedir. Geniş bir ölçekte toksik özellik gösteren ağır metal grubu elementlerinin, tektonik hareketler, yangınlar gibi doğal sebepler ile çeşitli endüstriyel işlemler, aşırı miktarda ve yanlış tarımsal kimyasal madde kullanımı gibi insan kaynaklı etkenler sonucu toprak, hava ve su içerisindeki derişimleri artmaktadır [1], [2]. Artan miktarlardaki ağır metal kirliliği çeşitli çevre ve sağlık sorunlarına dolaylı yoldan veya doğrudan sebep olabilmektedir [3], [4]. Buna karşın metabolizmanın sürekliliği için gerekli olan ve canlı organizmalarında belirli bir sınır değerinde bulunması gereken ağır metaller de mevcuttur. Bu metaller, oksijen taşıyıcı molekül olan hemoglobine ve/veya çeşitli vitamin ve enzimlerin yapısına katılarak hücre bölünmesinden, hormon üretimine kadar birçok metabolik faaliyette görev almaktadırlar. Yaşamsal öneme sahip birçok metalin, canlılarda eksiklikleri ciddi sağlık problemleri oluşturabilmektedir.[5], [6].

Çevre ve özellikle insan sağlığı üzerinde oluşturduğu tehlike sebebiyle ağır metallerin aralarında toprak ve su örneklerinn de bulunduğu birçok matrikste eser miktarlardaki tayinleri büyük önem taşımaktadır [7]. Kullanılan analitik yöntemler geliştikçe olası kirliliklerin tespit edilebilme limitleri de düşmekte ve uygun arıtma sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağlanmaktadır. Ayrıca ağır metallerin biyolojik örneklerdeki tayinleri ağır metal kaynaklı sağlık sorunlarının erken tespiti ve tedavisine de katkı sağlamaktadır [8], [9], [10].

Ağır metal tayini için geleneksel birçok analitik yöntem bulunmaktadır [11]. Günümüzde metal tayininde; İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) [12], [13], İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) [11], [14], [15], [16] gibi plazma teknikleri, Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS; Atomic Fluorescence Spectrometry) [17], [18], Grafit Fırın-Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GF-AAS; Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry) [19], [20], [21], Alevli Atomik Absorpiyon Spektrometrisi (AAAS; FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry) [22], [23] [24], [25], [26] gibi spektrometrik yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır. Her yöntemin performansına ve işletim maliyetine göre olumlu ve olumsuz yönleri mevcuttur.

Günümüzde yüksek teknoloji sayesinde plazma teknikleri oldukça geliştirilmiş ve yaygın hale getirilmiş olsa da bu yöntemlerin yüksek işletme maliyetleri nedeniyle geleneksel bir yöntem olan AAAS yöntemi dünyadaki birçok laboratuvarda halen kullanılmaktadır. AAAS yöntemi düşük işletme maliyeti olan basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemin sunduğu bu avantajlara rağmen en önemli dezavantajı tayin limitlerinin yüksek olmasıdır. Yüksek tayin limitleri ise bu yöntem ile eser analit tayinlerini kısıtlamaktadır [27].

AAAS yönteminin yetersiz kaldığı yönlerini geliştirmek amacı ile 1977 yılında Watling tarafından AAAS sistemine yarıklı kuvars tüp (YKT; SQT, Slotted Quartz Tube) ilave edilmiştir [28]. YKT, alttaki yarık alevle çakışacak şekilde laminer alevi üzerinde konumlandırılmış basit bir oyuk kuvars tüpüdür; alt yarığa göre 120^{o} veya 180^{o} açıyla kuvartz tüp üzerinde bir başka yarık mevcuttur. AAAS sistemine YKT ilavesi tayin edilen metale bağlı olarak yöntemin duyarlılığını 2-5 kat kadar arttırabilmektedir [29]. YKT çalışmalarının öncülerinden Watling Pb, Zn, Cd, Bi, Co, Mn ve Ag elementleri ile kısmen uçucu elementler olan As, Sb, Se ve Hg ile çalışmalar yapmıştır [30]. YKT ile yapılan çalışmalarda çeşitli alevler kullanılmış olup, daha sonraları ekonomik olması ve birçok metalde düşük interferans göstermesi nedeni ile hava/asetilen alevi tercih edilmiştir [31]. YKT yöntemi kullanılarak birçok element için düşük tayin sınırları elde edilmiştir [32], [33], [34], [35]. YKT ile yapılan çalışmalara atom tuzağı (AT) ve hava perdesi gibi sistemlerin eklenmesi ile yöntem duyarlılığı geliştirilmiş ve eser seviyelerde tayin

yapılmasına yönelik çalışmalar literatürde rapor edilmiştir [27], [29], [31], [32], [33], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42], [43], [44], [45].

Literatürde AAAS sisteminin duyarlılığını artırmak amacıyla, etkin bir yöntem olan hidrür oluşturma (HO) sistemi de sıklıkla kullanılmaktadır [46], [47], [48], [49]. AAAS ölçümlerinde, sisleştirici tarafından aleve taşınan analit yüzdesinin düşük olması problemini çözmek için sisleştiriciye ihtiyaç duymayan hidrür oluşturma tekniği geliştirilmiştir [50]. Bu teknik özellikle kovalent hidrür bileşikleri oluşturabilen Pb, Ge, Cu, As, Bi, Sb, Se ve Te gibi elementler için etkilidir [49]. Böylelikle analit matriksten kolayca ayrılarak yüksek doğruluk ve duyarlılıkta tayinler yapılabilmektedir [49], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57]. Hidrür oluşturma, bir kimyasal buhar oluşturma tekniği olduğundan, $LiAlH_4$ ve $NaBH_4$ gibi kuvvetli indirgeme maddelerine ihtiyaç duymaktadır. Bu kimyasalların oldukça pahalı oluşu bu yöntemin temel sorunudur.

Hidrür oluşturma tekniğinin olumsuzluklarını elimine etmek için daha çevreci bir teknik olan uçucu bileşik oluşturma yöntemi (UBO; PVG, Photochemical Vapor Generation) geliştirilmiştir [58], [59]. UV destekli UBO sisteminde numune çözeltisine düşük molekül ağırlıklı bir organik asit ilave edilip UV reaktörüne gönderilen analit, uçucu türevlerine dönüştürülmekte ve matriks etkisi elimine edilmektedir [60]. Elementlere göre seçici olması, sisleştiricilere kıyasla atomlaştıcıya taşınan analit oranının yüksek olması, matriks ayrımı gerçekleşmesi sebebiyle düşük girişim etkileri sahip olduğu avantajlar arasında sayılabilmektedir [61], [62], [63]. Literatürde AAAS yönteminin yanında spektroskopik yöntemle birlikte kullanılan uçucu bileşik oluşturma sistemleri bulunmaktadır. Uçucu türev oluşumunu ve matriksten ayrımını arttırmak amacıyla birçok özgün fotoreaktör ve gaz-sıvı ayırıcılar kullanılmış olup düşük tayin limitleri elde edilmiştir [62], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72].

Bu tez çalışmasında, geleneksel bir analitik tayin yöntemi olan AAAS ile Zn, Cd, Co, Mn, Ni ve Pb elementlerinin tayini için geliştirilen analitik yöntem koşulları optimize edilmiş ve bu elementler için sistemlerin analitik performans değerleri belirlenmiştir. AAAS yönteminin analitik performansını iyileştirmek amacıyla laboratuvarımızda imal edilen yarıklı kuvars tüpler AAAS sistemine entegre edilmiş ve elde edilen sistemin iyileştirme performansının tespit edilebilmesi için YKT-AAAS yönteminin de analitik performans değerleri belirlenmiştir. YKT-AAAS sistemini daha da duyarlı hale getirmek amacıyla Pb

ve Cd elementleri için T-YKT-AT-AAAS sistemi geliştirilmiştir. Bu amaçla, AAAS sistemine T şekilli yarıklı kuvars tüp (T-YKT) entegre edilerek atom tuzak çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında literatürde ilk defa atom tuzaklama bölgesinde toksik çözücüler yerine hidrojen gazı kullanılmıştır. Bununla birlikte Pb ve Cd elementleri için AAAS yöntemine göre sistemin analitik performansında sırasıyla 809.5 ve 690.5 oranında bir iyileştirme elde edilmiştir.

Ayrıca AAAS, YKT-AAAS ve T-YKT-AT-AAAS çalışmaları tamamlanan elementlerden hidrür bileşikleri oluşturduğu bilinen Cd ve Pb elementleri için ayrıca HO-AAAS sistemi kullanılarak yöntem parametreleri optimize edilmiş ve belirlenen bu optimum koşullar altında yöntemin analitik performansı belirlenmiştir. Hidrür sisteminin yüksek maliyetli, toksik kimyasallar gerektirmesi sebebiyle bu sisteme alternatif olarak daha çevreci ve ekonomik olan UBO oluşturma sistemi ile de çalışmalar yapılmıştır. Cd, Co ve Ni elementleri için UBO-AAAS sisteminin optimum çalışma koşulları belirlenmiş ve her bir element için sistemin analitik performansları tespit edilmiştir. Sonuç olarak Cd, Co, Mn, Ni, Pb ve Zn elementleri için geliştirilen yöntemlerde sırasıyla 29.4 ng/L, 24.2 µg/L, 11.5 µg/L, 9.5 µg/L, 0.56 µg/L, 8.1 µg/L tayin limitlerine inilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Ağır metallerin bir kısmı canlı metabolizması için gerekli iken bazıları düşük derişimlerde dahi toksik özellik gösterebilmektedir. Bu sebeple, bu metallerin derişimlerinin yüksek doğruluk ve hassasiyetle belirlenmesi gereklidir. Metallerin tayininde kullanılacak yöntemler belirlenirken, kolay kullanımlı, ekonomik, doğruluğunun yüksek olması istenilen özelliklerin başında gelir. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofometri (AAAS) cihazı da yaklaşık 60 yıldır metal derişimlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biridir [73]. AAAS sisteminin duyarlılığını kısıtlayan en önemli iki parametre, sisleştirici verimi ve atomların absorpsiyon bölgesindeki alıkonma zamanlarının düşük olmasıdır. Sisteme alınan sıvı örneklerin yalnızca %1-10'luk bir kısmı atomlaştırıcıya ulaşabilmektedri. Alev içerisindeki yüksek gaz akış hızı ise analit atomlarının absorpsiyon bölgesini birkaç mikrosaniye içerisinde terketmesine sebep olmaktadır. Sistemin sahip olduğu bu yapısal zayıflıklarını giderecek yeni yöntemlerin geliştirilmesi sistem analitik performansının iyileştirilmesi konusundaki çalışmaların ana hedeflerindendir.

Bu çalışmada, AAAS sisteminin duyarlılığını arttıracak uygulanabilir, ekonomik ve çevreci yöntemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçlar doğrultusunda, basit bir sistem olan AAAS sistemine YKT entegre edilmesiyle YKT-AAAS sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemde atomlaştırıcıda oluşturulan alevin katot ışığı yolu üzerinde dar bir bölge içerisinde yönlendirilerek absorpsiyon bölgesinin genişletilmesi ve bu şekilde atom-ışık etkileşiminin arttırılması hedeflenmiştir. Bir diğer yöntemde ise T şekilli YKT kullanılmış ve düşük alev sıcaklığında analit atomlarının kuvars iç yüzeyinde tuzaklanarak aynı anda salınmaları amaçlanmıştır. Bu sayede ışın yolu üzerindeki atom yoğunluğunun arttırılması ile AAAS sistemine kıyasla daha yüksek absorbans sinyalleri elde edilmesi hedeflenmiştir.

Çalışmadaki diğer yöntemlerden biri olan hidrür oluşturma tekniği ise sıvı çözelti içerisinde bulunan analit atomlarının uçucu türevlerine dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Hidrür oluşturma yöntemi analitlerin matriksten kolayca ayrılabilmeleri, matriksten kaynaklanan girişimlerin elimine edilmesi ve gürültü seviyelerinin azaltılması gibi üstünlüklerinin olması sebebiyle tercih edilmektedir. Aynı zamanda kesikli sistem kullanılarak belirli hacimdeki atomların tek seferde atomlaştırılması sağlanarak absorpsiyon sinyalinin arttırılması hedeflenmiştir.

Uçucu bileşik oluşturma yöntemi ile analitlerin uçucu türevlerine dönüştürülmesi esasına dayanan yüksek duyarlılığa sahip, alternatif bir sistem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, analitlerin UV ışık yardımıyla düşük molekül ağırlıklı organik asit varlığında uçucu türevlerine dönüştürülmeleri amaçlanmıştır. Bu işlemi gerçekleştirebilmek için özgün bir fotoreaktör ve gaz-sıvı ayırıcılar tasarlanmıştır. Tüm bu amaçlar doğrultusunda, basit bir sistem olan AAAS sistemine entegre edilen yöntemler ile belirtilen analitlerin sistem analitik performans değerlerinin belirlenmesinde dayanak noktası olan sinyal/gürültü oranının yükseltilerek düşük tayin limitlerine ulaşılması hedeflenmiştir. Hidrür oluşturma yöntemine alternatif olacağı düşünülerek geliştirilen bu yeni sistemde kuvvetli toksik kimyasallar yerine organik asitlerin kullanımı ile çevreci ve ekonomik bir yöntem literatüre kazandırılmaya çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi; basit, hızlı ve ekonomik bir yöntem olmasından dolayı sıvı matrikslerde metal tayinleri için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Buna karşın sahip olduğu donanımsal zayıflıklardan ötürü tayin limitleri, diğer metal tayin yöntemlerine göre daha yüksek olmakla birlikte eser miktarlardaki metal tayinleri için yetersiz kalmaktadır. Ayrıca matriks bileşenlerinin analit sinyali üzerine etkileri sonuçların doğruluk değerlerini yakından etkilemektedir. Bu sistemsel sınırlamaları azaltmaya ya da ortadan kaldırmaya yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesinin, AAAS sisteminin analitik performansının arttırılmasında önem arz ettiği düşünülmektedir.

YKT-AAAS, T-YKT-AT-AAAS, HO-AAS ve UBO-AAS yöntemlerinin geliştirilmesi, AAAS sistemini, yüksek duyarlılığa sahip indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) gibi pahalı donanım ve yüksek işletim maliyetlerine sahip tayin yöntemlerine alternatif bir yöntem haline getirecektir. Düşük tayin limitlerine inilmesi durumunda matriksin seyreltilmesine olanak sağlanacak ve matriks bileşenlerinin analit sinyali üzerine etkileri ortadan kaldırılabilecektir. Ayrıca uçucu bileşen oluşturma yöntemlerinin kullanımı ile analitlerin matriksten ayrılması sağlanarak sıvı faz girişimlerinin önüne geçilmiş olunabilecektir.

Geliştirilen bu yöntemlerde toksik kimyasalların kullanımından kaçınılması ile bu yöntemlere çevreci özellik kazandırılması sağlanacaktır. Geliştirilen T-YKT-AT-AAAS yöntemi ile organik çözelti kullanımının yerine hidrojen gazı kullanılması ile düşük tayin limitlerine inilebilen yeni bir yöntem literatüre kazandırılacaktır. UBO-AAS yöntemi ise, pahalı ve toksik kimyasalların kullanıldığı HO-AAS sistemine göre ucuz ve yeşil bir alternatif oluşturacaktır. Sistem dâhilinde bulunan fotoreaktör ve gaz-sıvı ayırıcılar için verimli tasarımların üretilmesinin gelecek çalışmalara ışık tutması öngörülmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

Bu kısımda, çalışmada tayin edilmiş olan elementlerin özellikleri ile bunların tayininde kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Ayrıca AAAS duyarlılığını arttırmak amacıyla kullanılan başlıca yöntemler hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.1 Elementler ve Özellikleri

2.1.1 Çinko (Zn)

Bir geçiş elementi olan çinko; otomotiv, kaplama, izolasyon, kozmetik ve ilaç sanayii gibi pek çok alanda kullanılan bir metaldir. Çinkonun başlıca kullanım alanı korozyon dirençli kaplamalar olup, bunun haricinde elektronik malzeme, pil, kalıp ve pirinç üretiminde, ZnO formu ise beyaz pigment olarak boya üretiminde, katkı maddesi olarak ilaç ve besinlerde kullanılmaktadır [74], [75].

Çinko; büyüme, beyin gelişimi, üreme, kemik oluşumu, doku onarımı gibi birçok önemli metabolik faaliyette doğrudan veya dolaylı olarak görev almaktadır [76]. Vücut içerisinde 300'den fazla enzimin yapısında koenzim olarak bulunur ve diğer metaloproteinlerin işlevselliği açısından da kritik öneme sahiptir [77], [78]. DNA sentezinde görev alarak hücre bölünmesine etkin rol oynamaktadır. Hücrenin, oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan radikallerin zararlı etkilerinin bertaraf edilmesinde ve hücre zarının bütünlüğünün korunmasında yardımcı olarak hücre bütünlüğünü sağlamaktadır [79].

Bağışıklık hücreleri için temel elementlerden biri olan çinkonun eksikliğinde bağışıklık sisteminin etkinliğinde azalma görülmektedir [80]. Vücut içerisinde çinko derişiminin en

yüksek olduğu prostat dokusunda, çinko seviyesinin azalmasıyla birlikte kanser oluşma riskinin arttığı gözlenmiştir [81]. Dünyada en ölümcül hastalıklardan biri olan kalp-damar hastalığının nedenlerinin arasında çinko eksikliği gelmektedir [82]. Çinko, çocukluk ve ergenlikte büyümeyi destekler. Vücudumuzda özel bir çinko depolama sistemi bulunmaması nedeniyle, düzenli bir durumu korumak için günlük çinko alımına ihtiyaç duyulmaktadır [83]. Çinko elementinin derişimi belirli değerlerin üstüne çıktığında toksik etkiye ve özellikle de genetik bozukluklara neden olmaktadır [84].

İnsan vücudu için gerekli günlük Zn miktarı 15 mg'dır [85]. Vücutta bulunan çinkonun % 85'i kas ve kemik dokusunda, % 11'i ise deri, karaciğer ve diğer dokularda yer almaktadır [86].

Maden işleme faaliyetleri sonucu çinkonun özellikle yeraltı suları ve topraktaki derişimi artmaktadır. Çevre üzerinde ciddi tehlike yaratmamakla beraber kök tarafından kolayca emilebilmekte ve bitkinin gelişimini yavaşlatabilmektedir. İnsan vücudu ise gıda alımı yoluyla yüksek miktarda çinkoya maruz kalmaktadır [87]. Tedavi amaçlı veya ek besin olarak yüksek dozlarda alınan çinko, bağışıklık sisteminin hassasiyetinin artmasına neden olabilmektedir [82].

2.1.2 Mangan (Mn)

Periyodik tablonun 7B grubu elementlerinden biri olan mangan insanlar ve hayvanlar için gerekli olan bir metaldir. Mangan yerkabuğunda en çok bulunan beşinci metal olarak bilinmektedir. Çok parlak bir yapıya sahip olması nedeniyle alaşımlarda kullanılmaktadır. Yiyecek ve içeceklerin konulduğu teneke kutuların korozyonunu önlemek için %1.5 oranında mangan ilave edilmektedir. Ayrıca kurşunsuz benzin katkılarında, alkali pillerde ve cam boyalarında kullanıldığı bilinmektedir. Dünya çapında elde edilen manganın %95'i mekanik gerginliğe dayanıklı çelik üretiminde kullanılmaktadır [88], [89].

Bu element, vücutta birçok önemli göreve sahiptir. İskelet sisteminin gelişimi, enerji metabolizması, hormon üretim fonksiyonları, belirli enzimlerin aktivasyonu ve antioksidanlar için önemli olduğu literatürde rapor edilmiştir. Vücutta yeterli mangan olmadığında normal kemik oluşumunda problemler, doğum kusurları ve hassasiyetle ilgili nöbetler artmaktadır [90].

Aşırı miktarda mangan alımı; vücutta baş ağrısı, titreme, iştah kaybı, kaslarda sertleşme, bacak krampları ve halüsinasyonlara neden olur. Vücuda giren mangan, hızlı bir şekilde karaciğer tarafından alınarak safra yoluyla atılmasına rağmen yüksek miktarlardaki mangan beyin dokusunda birikmekte ve ciddi hasarlara neden olmaktadır [91]. Manganın solunması, zatürre, bronşit, kronik obstrüktif akciğer hastalığı gibi ciddi rahatsızlıklara ve akciğerde fonksiyon azalmasına sebep olabilmektedir [88], [92]. Amerika'da bulunan Dünya Sağlık Örgütüne göre içme sularında en fazla izin verilen mangan miktarı 0.05 mg/l'dir. Mangan kaynaklarının işlenmesi başta olmak üzere, mangan alaşımı üretimi, yumuşak çelik kaynakçılığı ve kuru alkali pil üretiminde çalışanlar yüksek miktarda mangana maruz kalabilmektedirler [93].

2.1.3 Kobalt (Co)

Kobalt, gümüşi-mavi renkli demir ve nikele yakın kimyasal özellik gösteren doğal bir manyetik elementtir [94]. Genellikle nikel madenlerinde rastlanmaktadır ve nikel içeren minerallerin işlenmesiyle yan ürün olarak elde edilmektedir. Başlıca uygulama alanları korozyona dayanıklı alaşımlar, şarj edilebilir piller ve sert metal üretimi olmakla beraber mıknatıs ve pigment üretiminde de kullanılmaktadır [95].

B_{12} vitamininin yapısına katılması nedeniyle vücutta eser miktarlarda bulunması zorunlu olan bir elementtir [96]. Vücut içerisinde birikmeden, idrar ve safra yoluyla atılmaktadır. Fakat solunum ve sindirim yoluyla yüksek dozlarda maruz kalınması durumunda ciddi sağlık sorunlarına da neden olabilmektedir. Özellikle solunum yoluyla vücuda alınan kobaltın astım, alerjik kontakt dermatit ve akciğer hastalığıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir [97], [98], [99]. Aşırı dozları toksik ve kanserojenik etkiler göstermektedir. Besin desteği olarak alınan kobaltın kardiyomiyopatiye neden olduğu düşünülmektedir [100]. Ayrıca bazı çalışmalarda DNA onarım işlemini engellediği gözlenmiştir [101].

Kobalta maruz kalınmasına neden olan çevresel ve mesleki faktörler arasında metal üretim ve işleme [102], elektronik atık geri dönüşümü [103], boya üretimi [104] gibi endüstriyel alanlar, kozmetik ürünler [105], kobalt içeren besinlerin ve tedavi amaçlı kullanılan kobalt bileşiklerin tüketimi ile su ve hava kirliliği bulunmaktadır [106].

2.1.4 Nikel (Ni)

Nikel, periyodik tablonun 2B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. -1 ile +4 arasında değişen yükseltgenme basamaklarında bulunabilmesine rağmen daha çok +2 basamağında bulunur [107]. Bu element hava, su ve toprak gibi tüm çevre örneklerinde bulunabilen bir metaldir. Kirlenmemiş sulardaki nikel içeriği yaklaşık 300 ng/l'dir [108]. Sularda bulunan nikelin ana kaynağı yapısında bu elementi içeren su tesisatları ve nikel madeni içeren kayalardır. Özellikle elektro-kaplama sanayinden ve nikel-kadmiyum pillerden de çevreye nikel bulaşması söz konusu olmaktadır [60].

Başlıca kullanım alanı paslanmaz çelik olmasına rağmen madeni para, elektrikli aletler, makinalar, silahlar, ev eşyaları üretiminde ve mücevherat yapımı bu elementin kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Artan teknoloji ile birlikte nikel kullanım miktarı da artmaktadır [109].

Nikel, solunum sistemi kanseri gibi ciddi sağlık problemlerine yol açabilen toksik bir geçiş metalidir [60]. Özellikle takı yapımında çalışan kişilerde deri tahrişlerine (dermatit) neden olduğu bilinmektedir. Sanayileşmiş ülkelerde nikele bağlı alerjik reaksiyonlar erkeklerde %1-3 oranında görülürken bu durum kadınlarda %10-15 lere kadar çıkabilmektedir [110].

2.1.5 Kurşun (Pb)

Kurşun, periyodik tablonun 6A grubunda bulunan bir ağır metaldir. Pil ve akülerde, sıhhi tesisatta, seramik, madencilik sektöründe kullanımı olan ve insan sağlığı açısından ele alındığında toksik özelliklere sahip bir metaldir [49]. Kullanım alanı çok fazla olduğundan çevreye karışan kurşun miktarı da ciddi problem oluşturacak düzeye gelmemesi için önlem alınmaktadır. Bu önlemlerin en bilineni, dünyanın pek çok ülkesinde kurşunlu benzin ve boyaların kullanımının yasaklanmış olmasıdır [111], [112].

Kurşun, insan vücudunda inorganik kurşun olarak yumuşak dokularda, kemiklerde ve dişlerde birikirken, organik kurşun olarak yağda çözünen yapısıyla beyinde biriken zehirli bir metaldir [113]. Çocuklarda kurşun zehirlenmesi hiperaktiviteye, büyüme problemlerine, karaciğer ve böbrek hasarına, işitme kaybına ve kansızlığa yol açar. Aşırı kurşun zehirlenmeleri ölümle bile sonuçlanabilmektedir [114].

Çok düşük miktarlardaki kurşun miktarını ölçmek için geleneksel analiz yöntemleri yetersiz kalabilmektedir. İçme sularındaki en yüksek izin verilen Pb miktarı Dünya Sağlık Örgütüne göre ise 10 μg/l'dir [115], [116].

2.1.6 Kadmiyum (Cd)

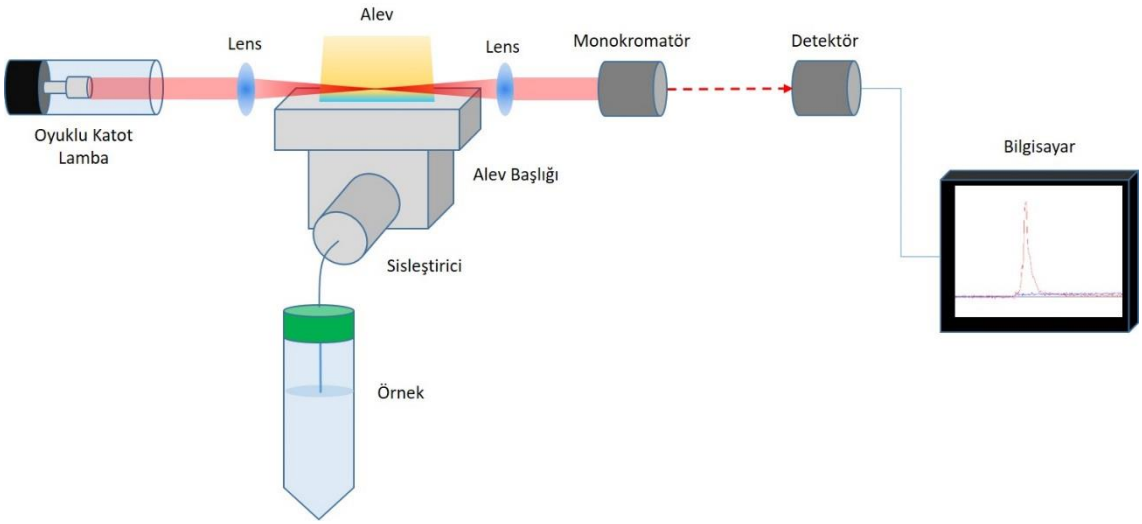
Periyodik tablonun 2B grubu elementlerinden olan kadmiyum insan sağlığı için ciddi tehlike oluşturan ağır bir metaldir. Kadmiyum zehirlenmesi böbrek, kemik ve akciğerlerde hasar oluşturmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre 70 kg ağırlığında bir erkek yaklaşık 70 mg kadmiyumu vücuduna aldığında bu miktarı tolere edebilmektedir. Ancak aşırı miktarda kadmiyum alımında bulantı, kusma, karın krampları ve ishal gibi sindirim sistemi problemleri görülmektedir. Solunum yoluyla yüksek miktarda kadmiyumun alınması ciddi bronşiyal problemlere neden olmakta, şiddetli durumlarda vaka ölümle sonuçlanabilmektedir [117].

Kirlenmemiş doğal sulardaki kadmiyum derişimi genellikle 1.0 μg/L'nin altındadır. İçme suları genellikle, armatürler, su ısıtıcıları, su soğutucuları, musluklar gibi kadmiyum içeren galvanizli sistemden dolayı kirlenmektedir. 1992 Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre kirlenmemiş alanlarda ve sigara içmeyen kişilerde günlük kadmiyum alım miktarı 10-25 μg'dır. İnsanlar için tahmini öldürücü oral kadmiyum miktarı 350-3500 mg'dır [118]. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Komitesi ve Avrupa Birliği tarafından, içme sularında izin verilen en fazla kadmiyum miktarı 5.0 μg/l'dir [119].

2.2 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAAS)

Atomik absorpisyon spektroskopisi, gaz fazındaki atomların oyuk katot lambadan gelen kendine özgü ışınları absorplamasını esas alan bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan biçimi ise alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAAS)'dir [120]. 1970'li yıllardan itibaren teknolojinin gelişmesine paralel olarak daha hassas ölçümler için elektro termal absorpsiyon spektrometreleri (GFAAS, ETAAS) geliştirilmiştir. Bu yöntemlere ilave olarak yarıklı kuvarz tüpler (YKT), hidrür yöntemi (HO-AAS) ve kimyasal buhar oluşturma (UBO-AAS) yöntemleri geliştirilmiş ve böylece ng/mL, hatta ng/l düzeyinde elementlerin farklı matrikslerde tayini mümkün kılınmıştır [33], [121], [122].

Metal tayini için kullanılan yaygın analitik yöntemlerden biri olan AAAS; diğer analitik sistemlerden daha ucuzdur ve işletim masraflarının oldukça düşüktür. Bu yöntem, kısa analiz süreleri ve birçok elemente karşı duyarlılığı sebebiyle özellikle rutin analizlerde tercih edilmektedir. Fakat duyarlılığının ICP-MS, GFAAS gibi yöntemlere kıyasla daha düşük olması, tayin sınırlarının µg/l mertebesinde bulunması sebebiyle eser miktar tayini için yetersiz kalmaktadır. Bu yöntem analitin atomlaştırılmasının ardından ışık absorplayarak uyarılmış hale geçmesine dayanmaktadır. Tipik bir AAAS sisteminin sahip olduğu bileşenler Şekil 2. 1'de verilmiştir.

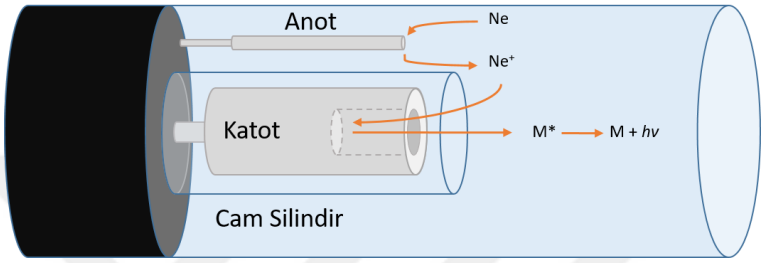


Şekil 2.1 Bir alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

Sistem genel olarak bir ışık kaynağı, mercekler, sisleştirici, alevli atomlaştırıcı, bir monokromatör ve bir detektörden oluşmaktadır. Tayini yapılacak olan elemente özgü ışık kaynağından yayılan ışık, bir lens tarafından atomlaştırıcı üzerinde odaklanır. Bir yakıt ve yükseltgen gaz karışımı ile oluşturulan alev boyunca ilerleyerek ikinci bir lensten geçerek monokromatörde filtrelenir ve detektöre ulaşır. Analit çözeltisi sisleştirici tarafından aerosol haline getirilerek aleve taşınır. Yüksek sıcaklığa sahip alevde atomlaşma meydana gelir ve serbest kalan atomlar alev içinden geçen ışık ile etkileşime geçerek bir kısmını absorplar. Bunun sonucunda detektöre ulaşan ışık şiddetinde azalma meydana gelir ve sisteme bağlı bir bilgisayar tarafından bu veri işlenerek absorpsiyon sinyalleri oluşturulur [123].

2.2.1 Işık Kaynağı

AAAS'de kullanılan ışık kaynakları sürekli ve çizgi kaynak olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sürekli kaynaklar, geniş bir spektrumda emisyon yapar ve kaynaktan yayılan ışık, bir monokromatör yardımıyla analitin absorpsiyon yaptığı dalga boyunu da içeren bir spektrum aralığında filtrelenir. Monokromatörlerin bant genişliklerinin, atomik absorpsiyon piklerinden daha geniş olması nedeniyle ölçümlerde pozitif sapmalar meydana gelebilmektedir [123].



Şekil 2.2 Oyuk katot lambasının kesiti

Çizgi kaynakların kullanılması ile belirli dalgaboylarında emisyon elde edilebilmekte ve istenilen dalgaboyundaki ışık monokromatör tarafından kolaylıkla izole edilebilmektedir. En yaygın kullanılan çizgi kaynak oyuk katot lambalardır. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bir cam veya kuvars tüp içinde bulunan anot ve katottan oluşmakta ve içerisinde 1-5 torr basınçta argon veya neon gazı bulunmaktadır. Anot tungstenden üretilirken, katot tamamen tayini yapılmak istenen metalden veya yüzeyi bu metalle kaplanmış başka bir metalden oluşmaktadır. Katotun oyuk silindirik yapısı, ışın demetinin fazla saçılmaya uğramadan düz bir hat boyunca yayılmasını sağlamaktadır. Lambayı çevreleyen tüp, emisyon ile yayılan ışınların lambanın kendisi tarafından absorplanmasını önlemek amacıyla, UV bölgede absorpsiyon yapmayan kuvars malzemeden veya ışın demetinin geçtiği pencere kuvars olmak üzere cam malzemeden üretilmektedir [123].

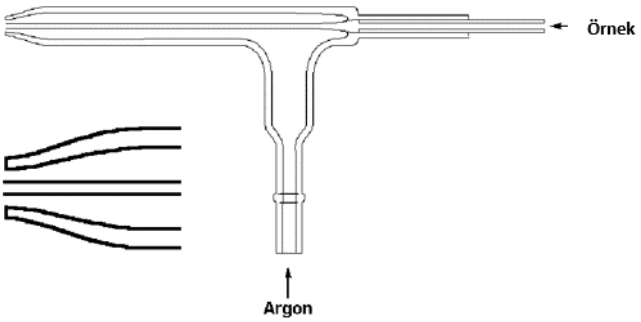
Anot ile katot arasında uygulanan potansiyel farkı sonucu, lambayı dolduran soygaz atomları anota çarparak iyonlaşır. Oluşan yüksek enerjili iyonlar, katot yüzeyine çarparak yüzeyden metal atomlarının kopmasına neden olur. Gaz haline geçen metal atomları, çarpışmalar sonucu enerji kazanarak uyarılmış hale geçer ve çok kısa bir süre sonunda temel hale dönerken bu enerjiyi ışık olarak yayar. Emisyon sonucu oluşan ışınlar, bu

metal atomuna özgü absorpsiyon spektrumunu içerir. Bu nedenle her metalin tayini için aynı metalden üretilen oyuk katot lambalar kullanılması gerekmektedir [124].

2.2.2 Örnekleyici

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en yaygın kullanılan örnekleme birimi havalı sisleştiricilerdir (nebulizer). Şekil 2. 3'te tipik bir sisleştiricinin diyagramı verilmiştir. Sistem eş merkezli iç içe geçmiş iki ince tüpten oluşmaktadır. Tüpler arasından yüksek hızda akan yükseltgen gaz, iç tüpte bulunan sıvı örnek üzerinde negatif basınç etkisi oluşturur ve ince damlacıklar halinde dağıtarak analit çözeltisi içeren bir aerosol oluşturur. Aerosol, sprey odacığı içerisinde alev başlığına doğru hareket ederken, damlacık boyutuna göre ayıklanır. Gaz ile birlikte sürüklenebilen küçük boyutlu damlacıklar aleve ulaşırken, daha büyük damlacıklar elenerek sistemden atılır. Böylelikle alevde homojen bir yanma ve atomlaşma sağlanmış olur. Sisleştirme işlemi çok hızlı gerçekleştiği ve birim zamanda sisleştirilen çözelti hacmi sabit olduğu için çok kısa bir sürede aerosolün bileşimi sabit bir değere ulaşmaktadır [123], [125].

Havalı sisleştiriciler, kesiksiz alev ile gerçekleştirilen atomlaştırma işlemi için kısa tepki süreleri ve yüksek tekrarlanabilirlik sağlamaktadır. Buna karşın düşük sisleştirme verimi havalı sisleştiricilerin en büyük dezavantajıdır. Sisteme alınan çözelti hacminin yaklaşık %1-10 gibi bir miktarı aleve ulaşabilmekte ve fazla analit kaybı nedeniyle sistemin genel duyarlılığı büyük oranda azaltmaktadır [27].



Şekil 2.3 AAAS sisteminde kullanılan sisleştiricinin diyagramı [126]

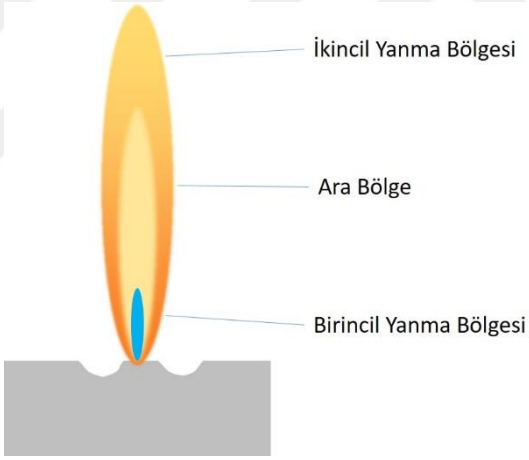
2.2.3 Atomlaştırıcı

Tayin edilecek metalin ışık kaynağından gelen ışınları absorplayabilmesi için atomik halde bulunması gerekir. Atomlaştırıcı birimler yardımıyla örnek içerisinde bulunan

metaller ışık yolu üzerinde çeşitli yöntemlerle serbest atom içeren gazlara dönüştürülür. Alevde bulunan serbest atom miktarı ile atomik absorpsiyon arasında doğrusal bir oran bulunur. Atomlaştırıcının verimi, analitin atomlaşma oranı üzerinde, dolayısıyla da sistemin duyarlılığı üzerinde kritik bir öneme sahiptir. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde en yaygın kullanılan atomlaştırma yöntemi alev kullanılarak uygulanmaktadır [127].

2.2.3.1 Alevli Atomlaştırıcı

Alevli tip atomlaştırıcılarda, yakıt olarak kullanılan yanıcı bir gaz yükseltgen başka bir gaz ile karıştırılarak yüksek sıcaklıkta alev oluşturulur. İstenilen sıcaklığı elde etmek amacıyla farklı yakıt-yükseltgen gaz karışımları kullanılabilmektedir. Kolay bozunan maddelerin atomlaşması için 2100-2400 °C sıcaklığa sahip asetilen-hava alevi yeterli olmaktadır. Diğer maddeler için asetilen-nitröz oksit alevi kullanılarak 2800 °C'ye kadar ulaşılabilmektedir.



Şekil 2.4 Atomlaştırıcıda oluşan alevin bölgeleri

Alevde birincil ve ikincil yanma bölgeleri ile ara bölgeden oluşan farklı bileşim ve atomlaşma karakterine sahip üç ana bölge bulunmaktadır (Şekil 2. 4). Mavi renge sahip birincil yanma bölgesi, yanma reaksiyonlarının büyük kısmının gerçekleştiği bölgedir ve $C_2\cdot$, CH·, CHO· gibi radikallerce zengindir. Yüksek enerjiye sahip gaz molekülleri ile yaptığı çarpışmalardan ötürü analit çok şiddetli bir şekilde atomlaşır. Bu dar yanma bölgesinin hemen dışında yer alan ara bölge, analit atomları bakımından en zengin bölge olmakla birlikte daha kararlı bir sıcaklık değerine ve daha homojen bir bileşime sahiptir. Ayrıca sahip olduğu düşük radikal miktarı, birincil bölgeye kıyasla daha düşük parlaklık değerine

dolayısıyla daha az girişime neden olmaktadır. En dış bölgede yer alan ikincil yanma bölgesinde ise daha ileri yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. CO_2 gibi tam yanma ürünleriyle birlikte kararlı metal oksit bileşikleri de meydana gelmektedir [124].

Sahip olduğu yüksek atom derişimi ve uygun koşullar sebebiyle ölçümler için genellikle ara bölge kullanılmaktadır. Ara bölge, alevin yanıcı-yükseltgen gaz türü ve bileşimine göre, birkaç mm ile birkaç cm uzunluğunda bulunabilmektedir. Alev başlığının dikey ve yatay konumu değiştirilerek, katot ışınlarının bu bölgeden geçmesi sağlanır. Böylelikle atom-ışın etkileşimi arttırılarak mümkün olan en yüksek uyarılmış atom sayısı elde edilir. Buna karşın yüksek gaz akış hızı sebebiyle atomlar ışın yolu üzerinde milisaniye gibi kısa sürelerde kalabilmekte, bu durum etkileşim miktarını sınırlamaktadır. Alev başlığının yatay olarak uzatılması ile nispeten bu sorunun önüne geçilmektedir. 5-10 cm uzunlukta ışın demetine paralel olarak oluşturulan alev ile etkileşim ara yüzeyi genişletilmektedir [124].

2.2.3.2 Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Alev, atomik absorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan atomlaştırıcı olmasına rağmen, yetersiz olduğu durumlar söz konusudur. Daha düşük derişimlerde çalışma yapabilmek için 1970'li yılların başlarında grafit fırın tekniği kullanılmaya başlanmıştır. Bu fırınlarda, içi boş bir grafit tüp mevcuttur ve yanmayı önlemek adına içinden ve dışından inert bir gaz geçirilir. Grafit tüp, her iki tarafında kuvarstan yapılmış pencere bulunan iki elektrot arasında yer almaktadır. Örnek, bir delikten enjekte edilerek gönderilir ve kullanılan örnek hacmi birkaç μl'dir. Grafit tüp bir güç kaynağına bağlanarak sıcaklığın programlanması sağlanır [41]. Elektrotermal atomlaştırıcıların kullanıldığı yönteme "elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi- ETAAS" adı verilir.

2.2.3.3 Soğuk Buhar Yöntemi

Bu yöntem oda sıcaklığında sıvı halde bulunabilen ve buhar basıncı nedeniyle buhar hale gelebilen cıva için kullanılan bir yöntemdir. Kalay(II) klorür ve sülfürik asit ile reaksiyona sokulan cıva buharları, inert bir gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Bu şekilde, ısıtma işlemine ihtiyaç duyulmadan, çok düşük derişimlerde cIvanın tayini mümkün olmaktadır [128].

2.2.4 Monokromatör

Monokromatörler, analitin absorbans hattını, ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmak için sisteme ilave edilen optik sistemlerdir. Birkaç element dışında AAAS'de çok yüksek ayırma gücüne sahip monokromatörler kullanmaya gerek yoktur. Pek çok element için 0.2 nm bant genişliği ölçümler için yeterli olmaktadır. AAAS'de kullanılan monokromatörler ile UV-Vis ve IR ışınları için kullanılan monokromatörler aynı prensip ile çalışırlar. Ancak birçok spektroskopik yöntemde spektrum taraması için kullanılan ışınların dalgaboyu sürekli olarak değiştirilmektedir. Bir monokromatör slitler, mercekler, pencereler, optik ağ veya prizmalardan oluşmaktadır. Monokromatörü oluşturan bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalgaboyu aralıkları dikkate alınarak seçilmelidir [129].

2.2.5 Detektör

Detektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürmek için AAAS cihazına ilave edilmiştir. Bu işlem foto çoğaltıcı bir sistem tarafından yapılır. Detektörlerdeki en büyük problem ise tüm spektral aralıkta istenilen duyarlılığa sahip bir foto çoğaltıcının bulunmamasıdır. Detektörün duyarlılığı spekral aralığa, katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpte kullanılan pencerenin malzemesine bağlıdır. UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise Se katot kullanılır. Sinyallerin veri olarak dışa aktarılması için de sisteme bir yazıcı ya da bilgisayar bağlanır [124].

2.3 AAAS Duyarlılığını Arttırmak Amacıyla Kullanılan Yöntemler

AAAS yöntemi birçok elemente duyarlı olması, kısa analiz sürelerine ve düşük işletim maliyetine sahip olması gibi sebeplerden ötürü yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sahip olduğu bu avantajlara rağmen duyarlılığının düşük olması sebebiyle uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Düşük duyarlılığının en büyük sebebi, örnek alım sistemi olarak kullanılan sisleştiricinin düşük sisleştirme verimidir. Örnek çözelti atomlaştırıcı öncesi yükseltgen gaz yardımıyla ince damlacıklar halinde püskürtülerek aerosol formuna getirilir. Oluşan aerosoldeki sıvı damlaları büyüklüklerine göre elenerek sadece çok küçük boyuta sahip olanların aleve sürüklenmesine izin verilir. Bu işlem sırasında toplam

örnek çözelti hacminin yaklaşık %90-95'ini oluşturan büyük boyuttaki damlalar ise sistemden atılır [27].

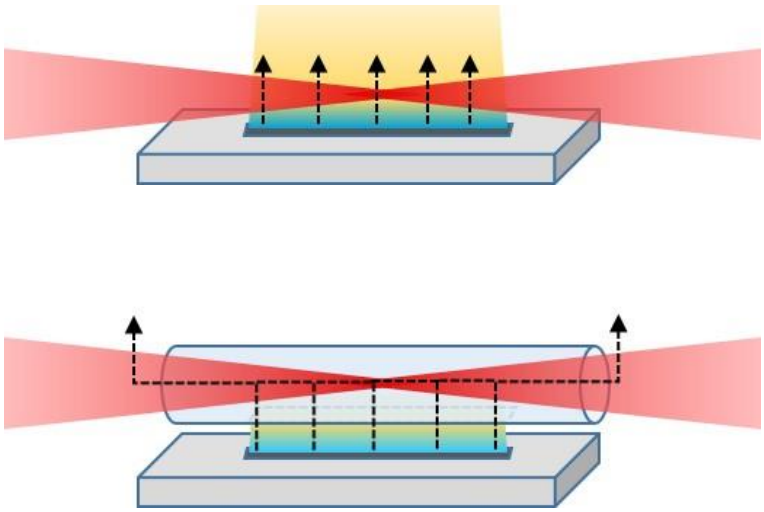
Analitin içinde bulunduğu matriKs duyarlılığın düşük olmasındaki diğer etmendir. Aleve ulaşan sıvı çözelti buharlaşarak analit atomlarının da bulunduğu bir gaz bulutu oluşturur. Matriksin içeriğine bağlı olarak katot ışınını absorplayabilecek veya saçılmaya sebep olabilecek karbonlu yanma ürünleri ve analit atomları ile etkileşebilecek radikaller meydana gelebilmektedir. Bunun sonucunda, sistemde elde edilen gürültü artmakta ve sinyal/gürültü oranının azalmasına sebep olmaktadır.

Literatürde AAAS duyarlılığının arttırılması amacıyla kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin genel amacı analitleri atomlaştırma öncesi matriksten ayırarak gürültüyü azaltmak ve/veya oyuk katot lambadan yayılan ışık yolu üzerindeki atom miktarını arttırarak daha yüksek absorbans değerleri elde etmektir. YKT (Yarıklı Kuvars Tüp), AT (Atom Tuzaklama), HO (Hidrür Oluşturma) ve UBO (Uçucu Bileşen Oluşturma) bu amaçla en çok kullanılan yöntemlerdendir.

2.3.1 Yarıklı Kuvars Tüp (YKT)

Basit biçimde alev başlığı üzerine silindirik bir kuvars tüpün yatay olarak yerleştirilmesi ile uygulanan bu yöntemde amaç, alev içinde oluşan atomların ışın yolunu erken terk etmesini önlemek ve ışın yolu üzerindeki atom yoğunluğunu arttırmaktır. AAAS sisteminin duyarlılığı bu yöntemle 2-5 kat arasında arttırılabilmektedir [121].

Analit içeren çözelti, aerosol oluşumu sonrası farklı yanıcı-yükseltgen gaz karışımları ile elde edilen aleve ulaştığında, öncelikle çözücüsü buharlaşır. Çeşitli yanma ürünlerinden oluşan alev içerisindeki yüksek kinetik enerjiye sahip moleküller analit molekülleri ile çarpışarak yapılarının bozulmasına ve analit atomlarının serbest kalmasına neden olur. Oyuk katot lambadan yayılan ışın demetinden geçen serbest atomların ışın absorpsiyonu sonucu sinyal elde edilir. Alev içerisindeki gaz akış hızının yüksek oluşu, atomların birkaç mm çapındaki bu ışın yolu üzerinde sadece milisaniye süresince kalmasına izin vermektedir. Bunun neticesinde atom-ışık etkileşimi büyük oranda sınırlanmaktadır.

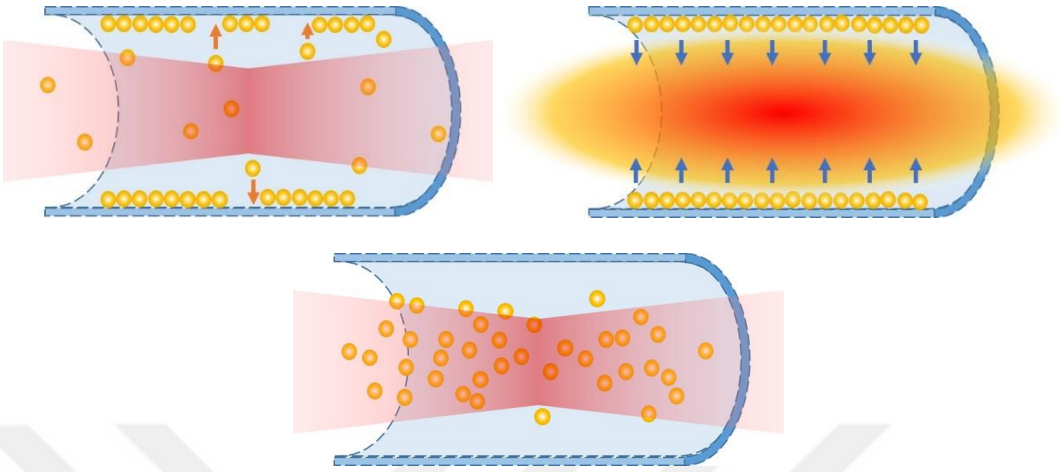


Şekil 2.5 Alev içerisindeki atomların kuvars tüp yerleştirilmeden önceki ve yerleştirildikten sonraki hareket doğrultuları

Alev başlığı üzerine yerleştirilen kuvars tüp ile ışın yolunu dik olarak kesen alevin doğrultusu değiştirilerek ışınla paralel hareket etmesi sağlanır. Kuvars tüpün altına açılan ince bir yarıktan içeri giren gazlar, kuvars boyunca hareket ederek her iki tarafta bulunan deliklerden tahliye olur. Ayrıca kuvars tüpün konumunun, katot ışığını engellemeden içinden geçmesi sağlanacak şekilde ayarlanmasına dikkat edilmelidir. Atomlaştırıcı üzerinde elde edilen sınırlı atom-ışın etkileşim bölgesi bu sayede genişletilmiş olur. Bunun yanında gazların hareket hacmi kuvars tüpün iç hacmi ile sınırlandığından, ışın yolu üzerindeki atom yoğunluğunda da artış gözlenir. Sonuç olarak normal atomlaştırıcıya göre daha fazla absorpsiyon değerleri ve buna bağlı olarak da daha yüksek duyarlılık elde edilmesini sağlar [32], [42], [130].

YKT'nin kullanıldığı bir diğer yöntem ise atom tuzaklama yöntemidir. Yöntemin esası analit atomlarının kuvars tüpün iç yüzeyinde belirli bir süre boyunca toplanmasının ardından tümünün kısa bir sürede serbest bırakılmasına dayanmaktadır. Taneciklerin kinetik enerjileri sıcaklıkla doğru orantılı olduğundan atomların yüzeye adsorpsiyonu da artan sıcaklıkla azalacaktır. Bu nedenle atom tuzaklama uygulamalarında yakıt akış hızı azaltılarak klasik yönteme göre daha düşük sıcaklıkta bir alev oluşturulur. Bu alev aerosol içerisindeki sıvı taneciklerin buharlaşması için yeterlidir. Açığa çıkan analit atomları, kuvarsın içindeki hareketleri sırasında iç yüzeyde tutunurlar. Örnek toplama süresinin tamamlanmasının ardından indirgen bir ortam anlık elde edilerek yüzeyde toplanmış olan analit atomları aynı anda serbest kalarak kuvars tüpün merkezinden geçen ışın yolu

üzerinde yüksek yoğunlukta analit bulutu oluşturulması sağlanır. Kısa süre içinde gerçekleşen yüksek miktardaki atom-ışın etkileşimi sonucu yüksek absorbans değerine sahip simetrik sinyaller elde edilmektedir [37], [38], [122], [131], [132].



Şekil 2.6 YKT ile atom tuzaklama aşamaları

Sisteme gönderilen örnek miktarının artmasıyla tuzaklama süresi de uzamakta ve kuvars iç yüzeyinde toplanan atom miktarı artmaktadır. Daha uzun tuzaklama süreleri sinyal seviyesinin de artmasını sağlamaktadır. Adsorplanma olayının gerçekleştiği yüzeyin sınırlı olması sebebiyle bu yöntemle elde edilen duyarlılık artışı da sınırlıdır [27].

Alev sıcaklığını artırmak amacıyla genellikle metil izobütil keton, etil alkol, asetonitril gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu çözücüler, sisleştirici ile sisteme verilmelerinin ardından yakıtça zengin bir aerosol oluştururlar ve aleve ulaştıklarında hızlı bir yanma ile kuvarsın içerisindeki sıcaklığı çok kısa bir süre içinde yükseltirler. Çözücü hacmi olarak µL mertebesinde miktarların kullanılması yeterli olduğu literatürde rapor edilmiştir [36].

2.3.2 Hidrür Oluşturma (Hydride Generation)

Periyodik tablonun IV., V. ve VI. grup elementleri, hidrojen ile kovalent bağ yaparak hidrür bileşikleri oluşturabilirler. Gaz halindeki hidrür, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabildiğinden, tayini yapılacak element, matriksten tamamen ayrılabilir ve böylelikle girişim yapması önlenmiş olur. İlk olarak 1950'li yılların başlarında arsenik ve hidrür oluşturabilecek diğer elementler için kolorimetrik esaslara dayanan bazı yöntemler geliştirilmiştir. Holak tarafından 1969 yılında hidrür yöntemi atomik absorpsiyonda arsenik tayini için kullanılmıştır [133]. Bu yönteme yıllar içinde ilaveler yapılsa da,

yöntemin eser tayinler için uygun olmadığı görülmüştür. Ancak hidrür oluşturmada indirgen olarak sodyum borhidrürün kullanılması, hidrür tekniğinde belirgin bir iyileştirme sağlamıştır.

Hidrür oluşturma tekniği, indirgen bir ortamda hidrojen radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon için Dedina ve Tsalev tarafından [50] aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:

$$[BH_4]^- + H^+ + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 8H\cdot \quad (2.1)$$

Oluşan atomik hidrojen ile (2.2) de verilen mekanizmaya göre analit atomları arasında oluşan reaksiyon sonucu metal hidrürleri oluşmaktadır [134].

$$E^{(m+)} + (m + n)H\cdot \rightarrow EH_n + m\ H^+ \quad (2.2)$$

Günümüzde hidrür oluşturma ilgili çalışmalarda, hidrürün optimizasyonu için elektrik veya alevle ısıtılan kuvars tüpler tercih edilmektedir. Kuvarz tüp kullanıldığında hidrür aleve doğrudan gönderilmediğinden duyarlılık artmakta, sinyal/gürültü oranında iyileştirme sağlanmaktadır.

2.3.3 Foto-kimyasal Buhar Oluşturma (Photo-chemical Vapor Generation)

AAAS yönteminin düşük sisleştirme veriminden kaynaklanan duyarlılık kaybını iyileştirmek üzere kullanılan alternatif sistemlerden biri de foto-kimyasal buhar oluşturma yöntemidir. Burada da hidrür oluşturma yönteminde olduğu gibi analitlerin uçucu türevlerine dönüştürülerek sıvı matriksten ayrılmaları sağlanmaktadır. Bu yöntemin temelinde metal-radikal etkileşimi yatmaktadır. Uçucu analit türevlerinin oluşması için örnek çözelti organik asitler ile asitlendirilir. Bu amaçla formik asit, asetik asit ve propiyonik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik asitler kullanılmaktadır. Asitlendirilmiş örnek çözeltiler bir UV ışık kaynağı ile aydınlatıldığında organik asit moleküllerinin parçalanmaları sonucu çeşitli radikaller meydana gelmektedir. Yüksek aktiviteye sahip olan bu radikaller kendi aralarında sönümlenebilir veya diğer atom veya moleküllere saldırabilir. İkinci durumda metallerin metil, karbonil gibi türevleri oluşur ve uçucu özellikteki bu moleküller sıvı matriksten ayrıştırılarak bir inert gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Matriksin elimine edilmesi ile girişim kaynakları ve gürültü büyük ölçüde azaltılır. Sıvı matriks ile uçucu türevlerin ayrıştırılması için kesikli bir sistemin

kullanıldığı durumlarda gaz fazına geçen uçucu analit türevlerinin tümü hızlı bir şekilde atomlaştırıcıya taşınarak yüksek absorbans değerlerinin elde edilmesini sağlar [59], [60], [61], [135], [136].

AAAS yönteminin duyarlılığını artırmak için kullanılan diğer yöntemlere göre pahalı ve toksik kimyasalların veya organik çözücülerin kullanılmaması sebebiyle çevreci ve ekonomik bir yöntemdir. Fakat bununla birlikte bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Radikal tepkimeleri yarışmalı tepkimeler olduğundan uçucu türev oluşma verimi hidrür oluşturma tepkimesine kıyasla düşüktür. Oluşan uçucu bileşiklerin sıvı fazdaki çözünürlüğü hidrürlere göre fazla olduğu için matriksten ayrılmaları zorlaşmaktadır. Tüm bunlar sistemin verimini negatif yönde etkilemektedir [61].

BÖLÜM 3

MALZEME ve YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Malzemeler

Çalışmalarda kullanılmak üzere Cd, Co, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin 1000 mg/L standart çözeltileri High Purity Standarts firmasından temin edilmiş ve seyreltme yoluyla ara stok ile çalışma çözeltileri hazırlanmıştır.

UBO-AAS çalışmalarında kullanılan organik asit ile asitlendirilmiş çözeltiler ve HO-AAS çalışmalarında kullanılan sodyum borhidrür çözeltileri çalışma öncesi taze olarak hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal ve malzemelere ilişkin bilgiler Çizelge 3.1-3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler ve temin edildikleri firmalar.

Kimyasal Malzeme	**Temin Edildiği Firma**
Formik asit (HCOOH)	Merck
Asetik asit (CH_3COOH)	Merck
Propiyonik asit (C_2H_5COOH)	Merck
Hidroklorik asit (HCl)	Merck
Nitrik asit (HNO_3)	Merck
Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)	Merck
Potasyum ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$)	Merck
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck

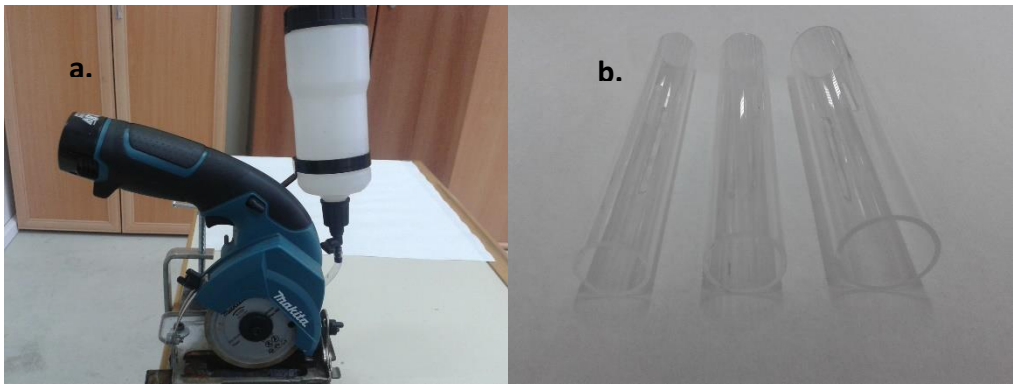
Çizelge 3.2 Analitik performans çalışmalarında kullanılan sertifikalı referans malzemeler.

Sertifikalı Referans Madde	Temin Edildiği Kurum
EU-L-2	SCP Science
UME 1201	TÜBİTAK UME

3.2 Cam ve Kuvars Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan her türlü cam malzeme olası kirliliklerin giderilmesi amacıyla öncelikle deterjan ile yıkanmış ve deiyonize su ile durulanmıştır. Ardından gece boyunca nitrik asit banyosunda bekletilmiş, tekrar deiyonize su ile durulandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur.

YKT-AAAS ve T-YKT-AT-AAAS çalışmalarında kullanılan kuvars malzemeler Çalışkan Cam (Ankara) ile Boru Cam (İstanbul) firmalarından temin edilmiştir. Kullanılacak YKT'ler özel kuvars kesme aparatı ile kendi laboratuvarımızda hazırlanmıştır. Uygun boyutta kuvars tüpler kesilmiş, daha sonra üzerlerinde 5.0 cm uzunluğunda bir giriş yarığı ile farklı YKT'ler için farklı uzunluklarda çıkış yarıkları açılmıştır. Kuvars tüpler ve kesme aparatı Şekil 3.1' de görülmektedir.



Şekil 3.1 a) Kuvars kesme aparatı, b) farklı çaplara sahip YKT'ler

3.3 Laboratuvar Cihazları

Bu çalışmada Analytic Jena marka Novaa300 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Hidrür oluşturma yöntemi için spektrofotometreye ait HG55 model hidrür üretim kiti entegre edilmiş, kitin sahip olduğu atomlaştırıcı birim

uçucu türev oluşturma yönteminde de kullanılmıştır. Denemelerde kullanılmış olan oyuk katot lambalar ve çalışma koşulları Çizelge 3.3' te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kullanılan oyuk katot lambalar ve çalışma koşulları

Element	**Marka**	**Dalgaboyu, λ**	**Çalışma Akımı, mA**	**Slit genişliği, mm**
Cd	Varian	228.8	2.0	0.5
Co	Varian	240.7	20.0	0.5
Mn	Varian	279.5	5.0	0.5
Ni	Varian	232.0	10.0	0.5
Pb	Varian	283.3	10.0	0.5
Zn	Varian	213.9	7.5	0.5

UBO-AAS sisteminde UV reaktör içerisinde Sylvania G16W HO model dışı kuvarstan üretilmiş bir UV lamba bulunmaktadır. Lamba emisyonu yüksek oranda 253.7 nm dalga boyundan oluşmaktadır.

Çalışmada kullanılan diğer laboratuvar alet/cihazları, kullanım amaçlarıyla birlikte Çizelge 3. 4'te yer almaktadır.

Çizelge 3.4 Çalışmalarda kullanılan laboratuvar alet/cihazları ve kullanım amaçları

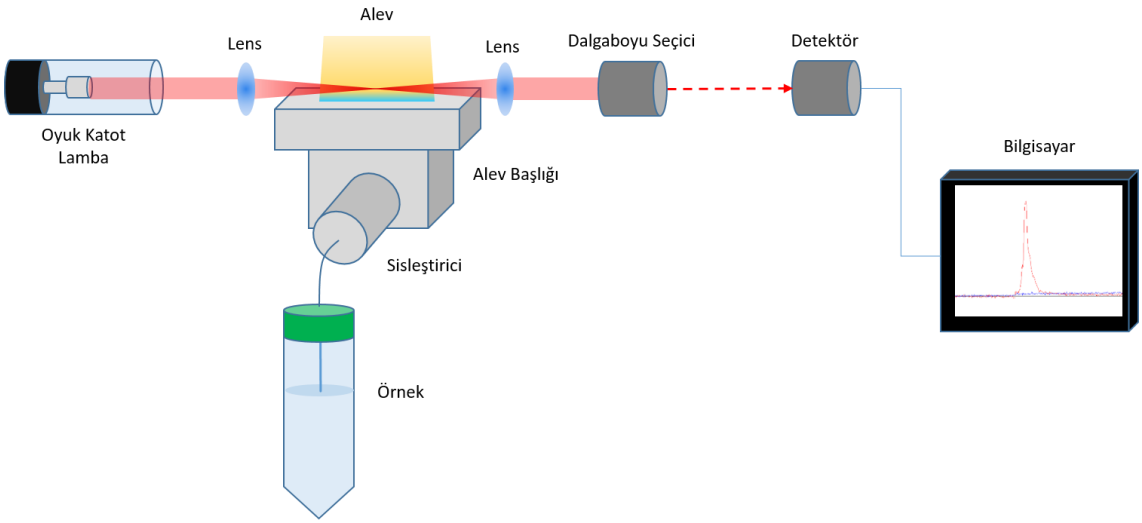
Laboratuvar Aleti	**Markası**	**Kullanım Amacı**
Analitik terazi	Ohaus PA214C	Örneklerin tartımı
Analitik terazi	Sartorius A120S	Örneklerin tartımı
Etüv	Heraeus	Katı kimyasalların ve toprak örneklerinin kurutulması
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Ika RCT Basic	Sıvı çözeltilerin ısıtılması ve karıştırılması
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph MR3001	Sıvı çözeltilerin ısıtılması ve karıştırılması

Çizelge 3.4 Çalışmalarda kullanılan laboratuvar alet/cihazları ve kullanım amaçları

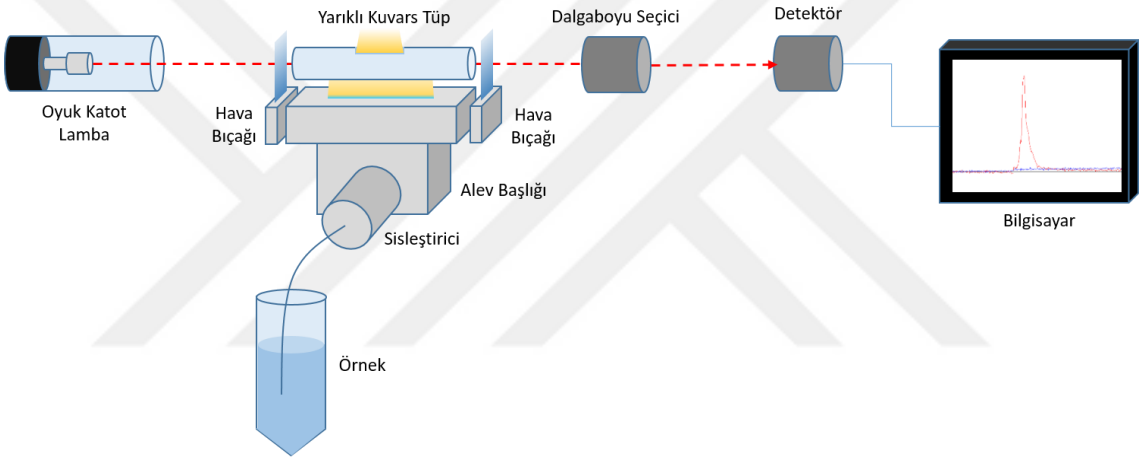
Otomatik pipet	Brand	Standart ve stok çözeltilerin hazırlanması
Peristaltik pompa	Ika PA-SF	Sıvı çözeltilerin UV reaktör ile GSA arasındaki aktarımı
Peristaltik pompa	Desaga 131900	Sıvı çözeltilerin UV reaktör ile GSA arasındaki aktarımı
pH metre	Hanna Edge	Sıvı çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesi ve ayarlanması
Santrifüj	Hettich EBA20	Sıvı-katı karışımlarda fazların ayrılması
Vortex karıştırıcı	Isolab	Sıvı çözeltilerin ve sıvı-katı karışımların karıştırılması

3.4 Deneysel Yöntemler

AAAS, YKT-AAAS ve AT-YKT-AAAS yöntemlerinde çözeltiler sisleştirici ile sisteme gönderilmiştir. AAAS ve YKT-AAAS yöntemlerinde sinyaller örneğin sisteme gönderilmesi ile eşzamanlı elde edilmiştir. AAAS ve YKT-AAAS sistemlerine ait grafiksel şemalar sırasıyla Şekil 3. 2 ve 3. 3'te verilmiştir. YKT-AAAS yönteminde kuvars tüpün her iki tarafında oluşan alev boynuzlarının cihaza zarar vermesini önlemek amacıyla, alev başlığının her iki tarafına hava bıçakları yerleştirilmiştir.

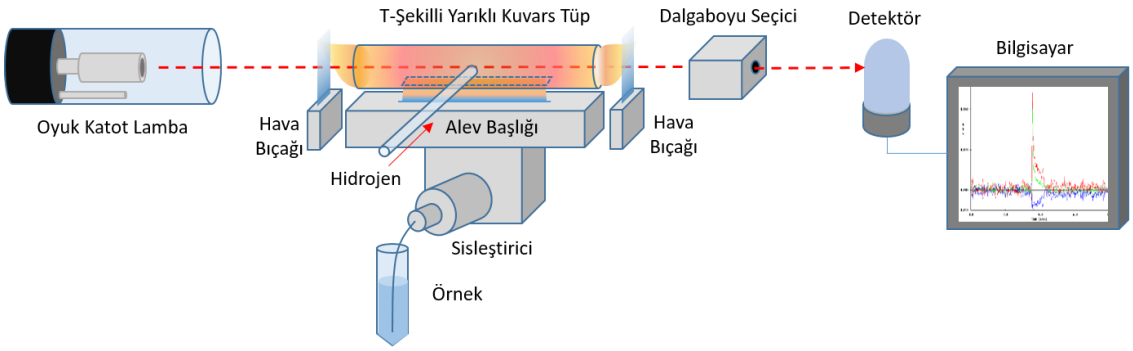


Şekil 3.2 AAAS sisteminin şematik gösterimi



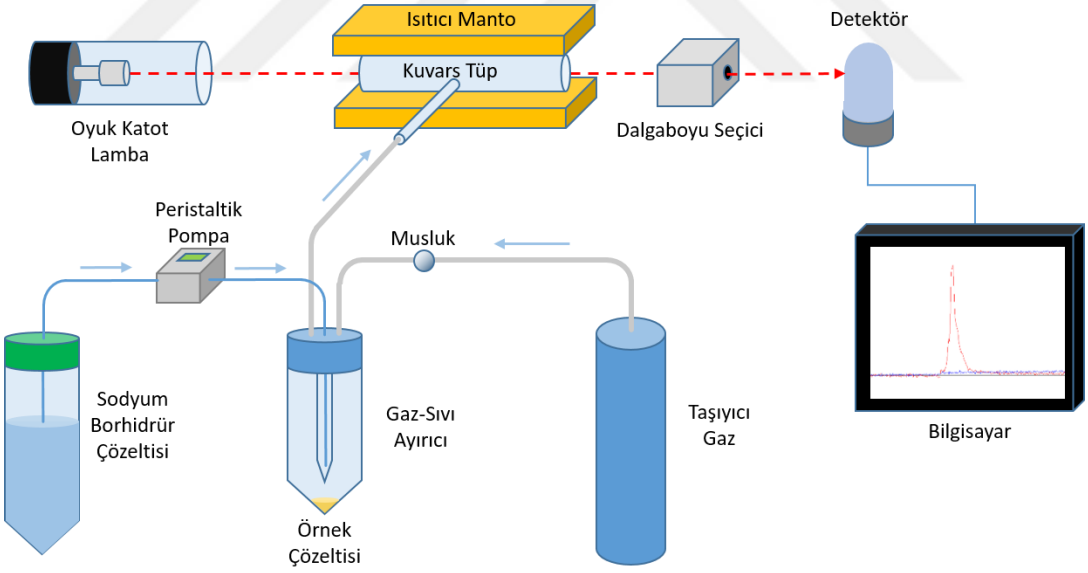
Şekil 3.3 YKT-AAAS sisteminin şematik gösterimi

T-YKT-AT-AAAS yönteminde (Şekil 3. 4), çözeltiler belirli bir tuzaklama süresi boyunca sürekli olarak optimum akış hızında sisteme gönderilmiştir. Bu süreçte asetilen/hava oranı minimum değerde tutulmuş ve stokiyometrik aleve göre daha düşük sıcaklıkta bir alev (lean flame) kullanılmıştır. Tuzaklama süresi sonrası T-YKT tüpün gaz giriş kanalından sisteme harici olarak hidrojen gazı gönderilerek indirgen bir ortam oluşturulmuştur. Bu sayede tuzaklama süresi boyunca kuvars tüpün iç yüzeyinde biriken analitlerin tek seferde serbest kalarak simetrik ve yüksek sinyal elde edilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.4 T-YKT-AT-AAAS sisteminin şematik gösterimi

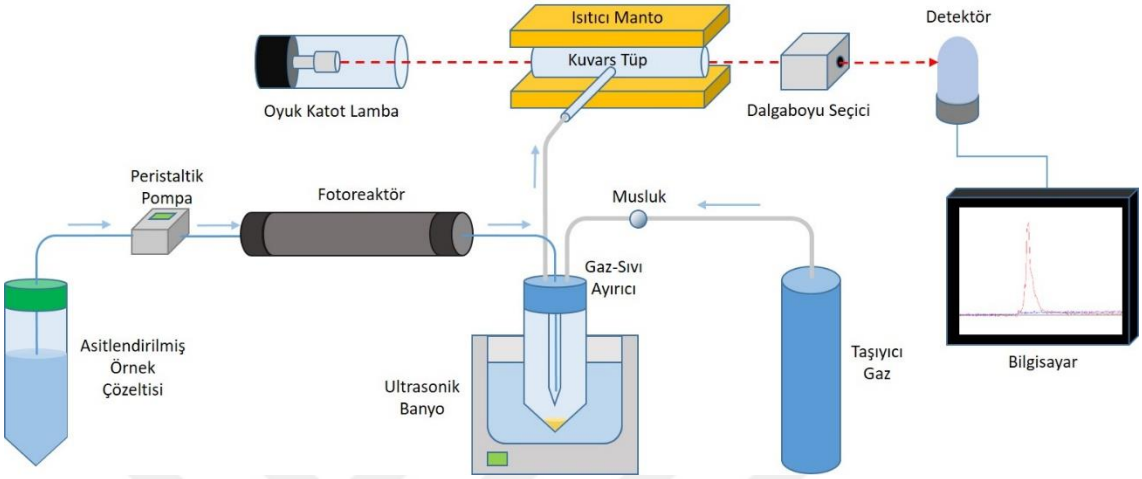
HO-AAS yönteminde (Şekil 3. 5), belirli hacimdeki çözelti reaksiyon kabına konulmuş ardından optimum derişimdeki sodyum borhidrür çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla çözelti üzerine aktarılmıştır. Hızlı yürüyen reaksiyon sonucu oluşan uçucu hidrür bileşikleri inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla belirli bir akış hızında, oyuk katot lambadan yayılan ışık yolu üzerinde konumlandırılmış bir kuvars tüp ile onu saran bir ısıtıcı mantodan oluşan atomlaştırıcıya taşınmıştır.



Şekil 3.5 HO-AAS sisteminin şematik gösterimi

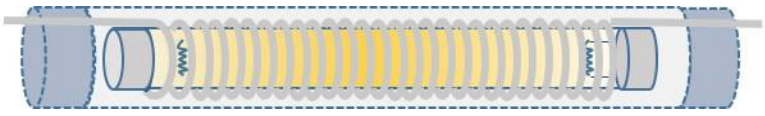
UBO-AAS yönteminde ise, çözelti bir peristaltik pompa yardımıyla belirli bir akış hızında UV reaktör içerisinden geçen hat boyunca yürütülmüştür. Akış hızına göre belli bir süre UV reaktör içerisinde hareket eden çözelti reaktör sonrası bir gaz-sıvı ayırıcıya aktarılmıştır. Burada çeşitli karıştırma yöntemleri ile belirli bir süre boyunca karıştırılarak

içerisinde çözünmüş olarak bulunan uçucu türevlerin sıvı matriksten ayrılması sağlanmıştır. Ardından bu uçucu bileşikler inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla hidrür oluşturma kitine ait atomlaştırıcıya taşınarak analite ait sinyal elde edilmiştir. UBO-AAS sistemi Şekil 4. 6.' da görülmektedir.

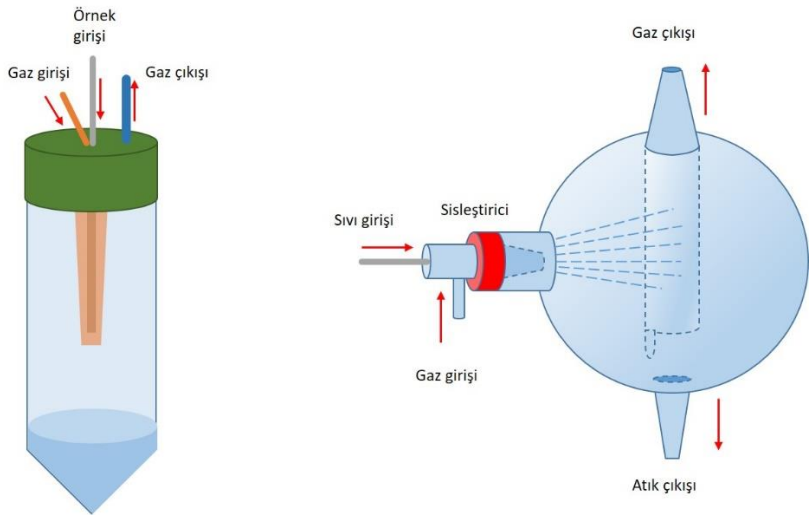


Şekil 3.6 UBO-AAS sisteminin şematik gösterimi

UBO-AAS yönteminde kullanılmak üzere laboratuvarımızda sürekli tip bir fotoreaktör tasarlanmıştır. UV ışık kaynağı olarak Sylvania marka 16 Watt cıva lambası kullanılmıştır. Sıvı çözeltinin fotoreaktör içerisindeki iletimi kılcal tüp aracılığıyla sağlanmıştır. Kılcal tüp, Şekil 3. 7'de görüldüğü gibi fotoreaktörün merkezinde konumlandırılan UV lambanın etrafına aralıksız olarak sarılmıştır. PTFE yapısında olan kılcal tüpün iç çapı 1.0 mm olup 8.5 m uzunluğundadır. Fotoreaktör kabının iç yüzeyi ince alüminyum levha ile kaplanarak kılcal tüp içerisinden geçen ışınların tekrar çözeltiye yansıtılarak ışık-analit etkileşim veriminin arttırılması amaçlanmıştır. Sıvı çözeltinin fotoreaktörde bulunma süresi, peristaltik pompa yardımıyla belirlenen akış hızıyla ayarlanmıştır.



Şekil 3.7 Sürekli tip fotoreaktör



a. b.

Şekil 3.8 UBO-AAS yönteminde kullanılan gaz-sıvı ayırıcılar (a.kesikli tip, b.sprey odası.)

UV aydınlatma sonrası uçucu analit türevlerini sıvı matriksten ayırma işlemi, fotoreaktör çıkışına yerleştirilen bir gaz-sıvı ayırıcı (GSA) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kesikli tip ve sprey odası olmak üzere iki farklı tasarımda GSA kullanılmıştır. Yaklaşık 55 mL iç hacme sahip olan kesikli tip GSA, bir ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmiştir. Fotoreaktörden çıkan sıvı örnek GSA'ya aktarıldıktan sonra belli bir periyot süresince ultrasonik karıştırma uygulanmış ve bu şekilde uçucu türevlerin matriksten ayrılmaları sağlanmıştır. Bu işlemin ardından GSA'nın merkezinde konumlandırılan gaz giriş tüpü aracılığıyla argon gazı gönderilmektedir. Gaz girişinden yüksek akış hızlarında giren argon, uçucu türevlerin hızlı bir şekilde atomlaştırıcıya sürüklenmelerini sağlarken aynı zamanda sıvı örneği mekanik olarak karıştırma görevi de görmektedir.

Sprey odası ise sürekli tip bir GSA olup küresel bir yapıya sahiptir. Bir sisleştirici kullanılarak sıvı örneğin küçük boyutlu damlacıklara bölünmesi ve yüzey alanının artırılması sağlanarak, uçucu analit bileşiklerinin sıvı matriksten ayrılma verimlerinin artırılması amaçlanmıştır. Oluşturulan sis içerisindeki sıvı damlalarının gaz çıkışı hattına kaçmasını engellemek amacıyla, gaz çıkışı uzatılarak atık çıkışına yaklaştırılmış ve sıvı spreyinin GSA iç yüzeyine çarpması sağlanmıştır.

3.5 Sistem Analitik Performansının Belirlenmesi

Sistemlerin değişken parametreleri optimize edildikten sonra çeşitli kriterlere bağlı olarak analitik performans değerlendirmeleri yapılmıştır. Bu kriterler gözlenebilme sınırı, kantitatif tayin sınırı, doğruluk ve kesinliktir. Çalışma boyunca sinyal yüksek değerleri göz önüne alınmış, her örneğin analizi üç tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Sistem tayin sınırlarının belirlenmesi çalışmalarında standart sapmanın hesaplanması için kör çözeltilerin 10 tekrarlı analizi gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme ve tayin sınırları aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

- Gözlenebilme Sınırı (LOD, limit of detection): Sistemin belirli element için sahip olduğu en düşük kalitatif tayin sınırını yani kalitatif tayin yapılabilecek en düşük derişimi ifade eder.

$$LOD = (3 \times std)/m \quad (3.1)$$

- Tayin Sınırı (LOQ, limit of quantitation): Sistemin belirli element için sahip olduğu en düşük kantitatif tayin sınırı yani kantitatif tayin yapılabilecek en düşük derişimi ifade eder. Bu derişim ayrıca doğrusal kalibrasyon grafiğinde doğrusal bölgenin başladığı en düşük derişime yakındır.

$$LOQ = (10 \times std)/m \quad (3.2)$$

std: Sistemde kör çözeltiyle yapılan bir dizi analizin sonuçlarının standart sapması

m: Elementin farklı derişime sahip çözeltileriyle yapılan analizler sonucu oluşturulan kalibrasyon doğrusunun eğimi

Sistemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla iki farklı yöntem izlenmiştir. Bu yöntemlerin ilkinde sertifikalı referans maddeler optimum sistem koşulları altında analiz edilmiş ve bulunan sonuçlar sertifika değerleri ile karşılaştırılmıştır. Diğer yöntemde ise gerçek su ve toprak numunelerine standart katma yöntemi uygulanmış ve aynı derişimdeki standart çözeltiler ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslanarak yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Analitik performans kriterleri arasında yer alan kesinlik ise, bir örneğin aynı koşullar altındaki sıralı analizleri sonucu elde edilen değerlerin birbirine yakınlığını ifade etmektedir. Bu çalışmada yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değerleri esas alınmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Zn ve Mn elementleri için AAAS ve YKT-AAAS, Co ve Ni elementleri için AAAS, YKT-AAAS ve UBO-AAS, Pb elementi için AAAS, YKT-AAAS ve HO-AAS, Cd elementi için ise AAAS, YKT-AAAS, T-YKT-AT-AAAS, HO-AAS ve UBO-AAS sistemlerinin optimizasyon deneyleri yürütülmüştür. Optimizasyon çalışmalarında tüm parametreler sabit tutulup optimizasyonu yapılan parametrenin analit sinyali üzerine olan etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar altında sistemlerin analitik performansları değerlendirilmiştir.

4.1 Çinko

4.1.1 AAAS

Zn elementi için AAAS sistemindeki değişken parametreler olan örnek akış hızı ve asetilen akış hızı optimize edilmiştir. Deneylerde Varian marka oyuk katot lamba kullanılmıştır. λ=213.9 nm dalgaboyunda çalışılmış, lamba akım değeri 7.5 mA ve slit genişliği 0.5 nm olarak ayarlanmıştır.

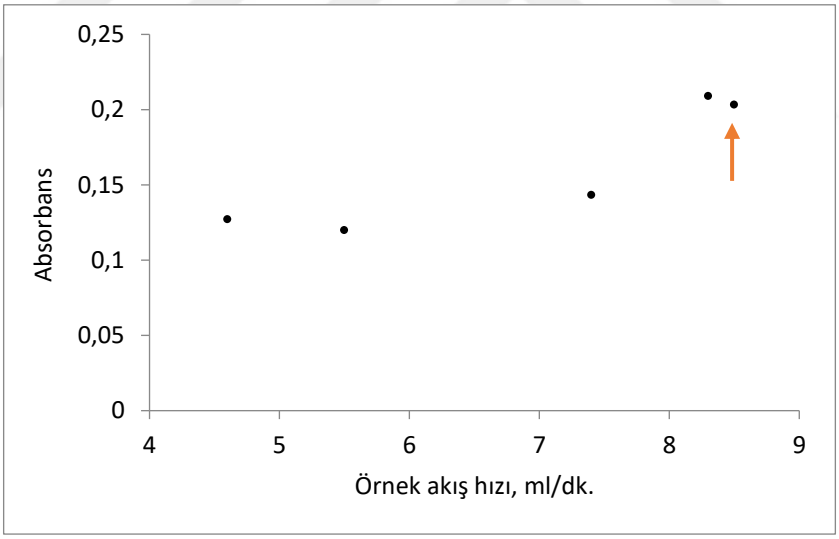
4.1.1.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

AAAS sisteminde örnek çözelti küçük çaplı bir kapiler boru aracılığıyla çekilmekte ve sisleştirici kısmında hava ile karıştırılarak aerosol şeklinde ince damlacıklar halinde püskürtülmektedir. Hava-örnek karışımı daha sonra belirli bir orana sahip hava-asetilen karışımıyla birleşerek alev başlığına ilerlemekte ve burada oluşan yüksek sıcaklık örneğin buharlaşmasını ve örnekte bulunan metallerin atomlaşmasını sağlamaktadır. Oyuk katot lambadan çıkan ve alev üzerinden geçen fotonların metal atomları tarafından

absorplanması ile dedektöre ulaşan ışık miktarındaki azalma absorbans sinyali olarak bir sinyal dönüştürücü ile kaydedilmektedir [124].

Bu sistemde sisleştirici kısmından verilen örneğin akış hızı sisleşme verimini etkileyen önemli bir parametredir. Birim zamanda akan örnek çözelti hacmi arttıkça aleve ulaşan ve atomlaşan madde artacağından absorbans da artacaktır. Bu nedenle örnek akış hızının optimize edilmesi gerekmektedir.

Çalışma sırasında örnek akış hızları, sisleştirici üzerinden el ile ayarlanmış, belirli bir hacimdeki sıvı çözeltinin tamamının kapiler tüpten çekilme süresine bağlı olarak hesaplanmıştır. Örnek akış hızı optimizasyonundan elde edilen grafik Şekil 4.1'de görülmektedir. 4.6-7.4 ml/dk. akış hızı aralığında elde edilen absorpsiyon değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiş, buna karşın akış hızının 8.5 ml/dk. değerine çıkması ile sinyal yüksekliğinde %60 artış görülmüştür. Örnek akış hızı optimizasyonu sonucu en uygun değer 8.5 ml/dk. olarak belirlenmiştir. Sistemde daha yüksek akış hızları elde edilememiştir. Deney sırasında asetilen akış hızı 40 l/sa. olarak kullanılmıştır.



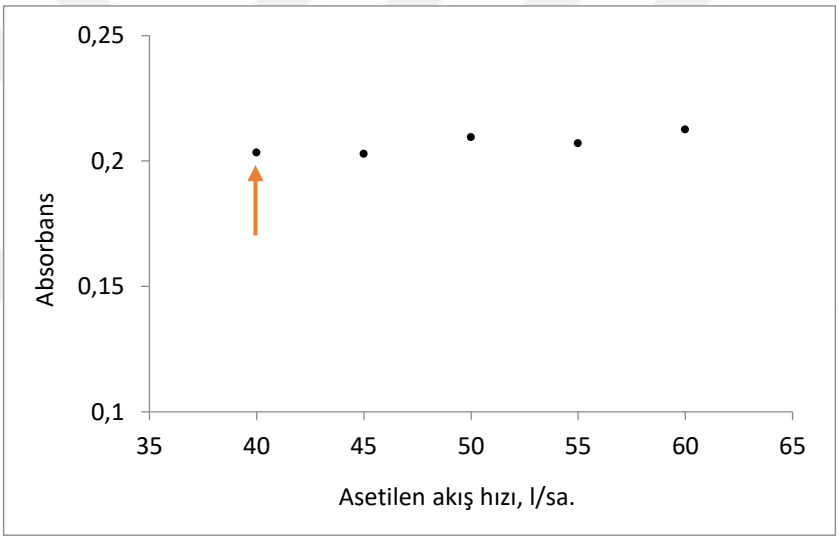
Şekil 4.1 AAAS sistemi ile Zn tayini için yapılan örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 1.0 mg/l)

4.1.1.2 Asetilen akış hızı optimizasyonu

Püskürtücüde aerosol haline gelen örnek çözelti, alev başlığındaki yüksek sıcaklığa (yaklaşık 2300 °C) sahip asetilen alevinde atomlaşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta atom ve moleküllerin kinetik enerjileri artmakta ve çarpışmalar sonucu moleküler yapı bozularak atomlaşma gerçekleşmektedir. Fakat her elementin atomlaşması için gereken enerjinin

farklı olması nedeniyle gerekli sıcaklıkta alev elde etmek amacıyla asetilen akış hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Na, K gibi elementler düşük sıcaklıklarda dahi atomlaşabilirken Ag, Au gibi elementlerin atomlaştırılabilmeleri için çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır [123]. Bu sıcaklık ise asetilen akış hızının ya da diğer bir ifadeyle asetilen-hava oranının değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir.

AAAS sisteminde izin verilen en düşük asetilen akış hızı 40 l/sa. olmakla birlikte 5.0 l/sa. aralıklarla değiştirilebilmektedir. Asetilen akış hızı optimizasyon çalışması 40-60 l/sa. aralığında yürütülmüş, elde edilen değerler Şekil 4.2'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere 40 l/sa. asetilen akış hızı Zn elementinin atomlaşması için gereken alev sıcaklığını sağlamaktadır. Artan akış hızı değerlerinde absorbans miktarı değişmemiş, buna karşın kullanılan asetilen miktarı artmıştır.



Şekil 4.2 AAAS sistemi ile Zn tayini için yapılan asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 1.0 mg/l)

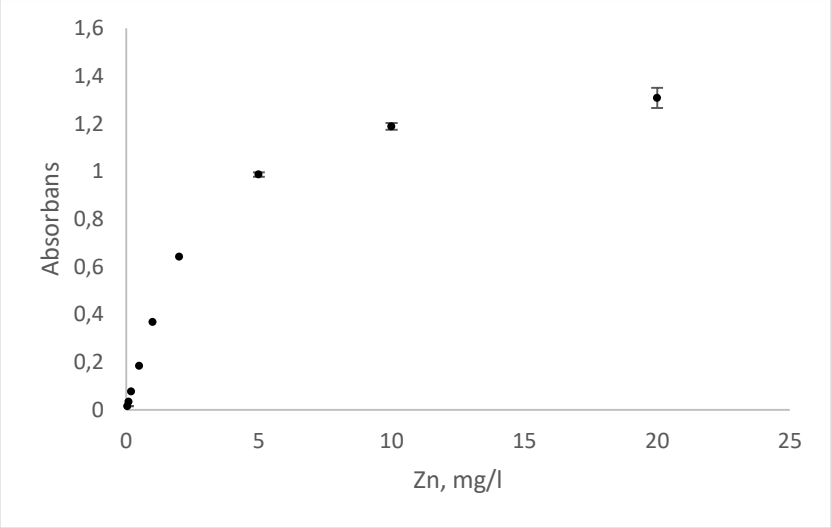
Asetilen akış hızı optimizasyonu sonucu en uygun değer olarak 40 l/sa. belirlenmiştir. Deney sırasında örnek akış hızı 8.5 ml/dk. olarak kullanılmıştır.

4.1.1.3 Sistemin Analitik Performansı

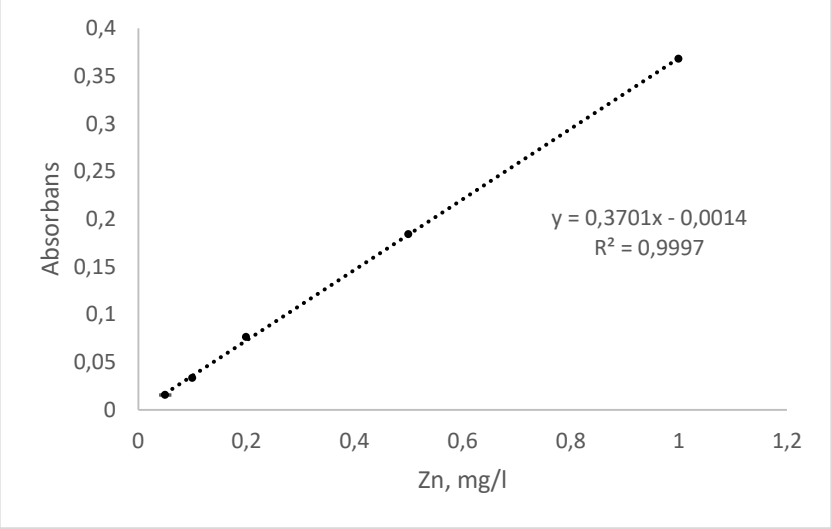
AAAS sisteminde Zn tayini için değişken parametreler optimize edilmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan Zn standart çözeltileri ile yapılan analizler sonucunda elde edilen absorbans verileri ile sistemin gözlenebilme ve tayin limitleri (LOD, LOQ) belirlenmiş, kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Çalışma süresince kullanılan optimum şartlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Zn elementi için AAAS sisteminden elde edilen optimum koşullar

Örnek akış hızı	8.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.



Şekil 4.3 Zn elementi için AAAS sistemi kullanılarak optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.4 Zn elementi için AAAS sistemi kullanılarak optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon doğrusu

Optimum koşullar altında 0.020-20.0 mg/l aralığındaki Zn standart çözeltileri AAAS sistemi ile analiz edilerek elde edilen absorbans değerlerine karşılık Zn derişim değerleri arasında grafik çizilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi 0.050-1.0 mg/l aralığında derişim

ile absorpsiyon arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Elde edilen sistem analitik performans değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Zn tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performansı

LOD	17.6 µg/l
LOQ	58.7 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.3701x + 0.0014
R^2	0.9997
Doğrusal derişim aralığı	0.050-1.0 mg/l

4.1.2 YKT-AAAS

AAAS sisteminde kullanılan sisleştiricinin düşük örnekleme verimine sahip olması ve alev içerisinde serbest kalan atomların ışık yolu üzerinde bulunan absorpsiyon bölgesini birkaç milisaniye içerisinde terk etmeleri sonucu, sistemin genel duyarlılığı düşük seviyelerde kalmaktadır [42]. AAAS sisteminin duyarlılığını artırmak amacıyla geliştirilen YKT yönteminde, alev başlığı üzerine paralel bir şekilde yerleştirilmiş kuvars bir tüp kullanılmaktadır. Kuvars tüpün alt kısmında yer alan bir yarıktan içeri giren alevin, tüp boyunca ilerlemesiyle atomik absorpsiyon bölgesinin uzaması ve atomların ışın yolu üzerinde deriştirilmesi sağlanmış olmaktadır. Her element için değişiklik göstermesiyle birlikte duyarlılıkta 2-5 kat artış gözlenebilmektedir [30].

Zn elementi tayini için Bölüm 3.4'te açıklanan YKT-AAAS sistemi kullanılmış, AAAS sistem parametreleri olan örnek ve asetilen akış hızları ile YKT tasarımı optimizasyonları yürütülmüştür. YKT tasarımının sistem performansı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı çap ve çıkış yarıklarına sahip kuvars tüpler hazırlanmış, YKT'nin alev üzerindeki konumu optimize edilmiştir. Çalışma süresince λ=213.9 nm dalgaboyu kullanılmış, lamba akım değeri 7.5 mA ve slit genişliği 0.5 nm olarak ayarlanmıştır.

4.1.2.1 YKT Çapı Optimizasyonu

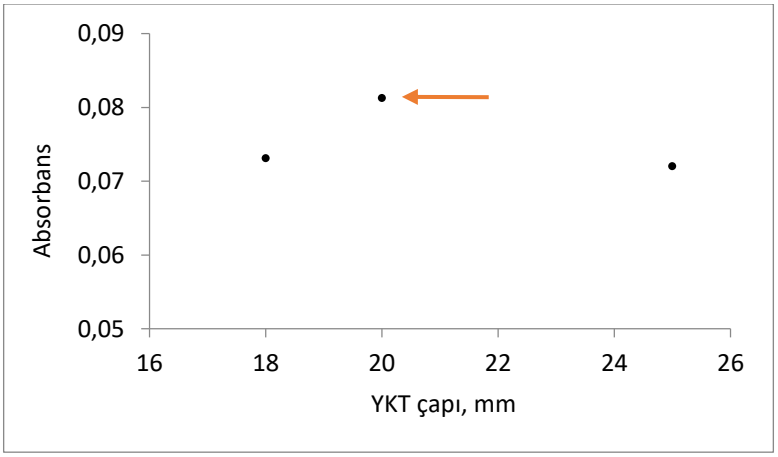
YKT, alevde atomlaşan elementlerin ışık yolu üzerinde daha uzun süre kalmasını ve atomların absorpladığı foton sayısının artmasını sağlamaktadır. Kullanılan YKT'nin boyutları bu atom-ışık etkileşimin miktarını da değiştirmektedir. Tüpün çapı azaldıkça

atomlar daha dar alanda hareket edeceğinden ışık yolu üzerindeki atom sayısı da artacak fakat atomların tüp içindeki akış hızının artmasına, dolayısıyla da atomların ışık yolundan daha erken çıkmasına neden olacaktır. Tüp çapı arttıkça bu süre uzayacak buna karşın atomlar daha geniş bir alana yayılacağından ışık yolu üzerinde daha az sayıda atom bulunacaktır. Bu sebeple YKT çapının belirlenmesi, sistemin duyarlılığı açısından büyük önem taşımaktadır.

Çizelge 4.3'te verilen şartlar altında YKT çapının optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmada 18.0, 20.0 ve 25.0 mm olmak üzere üç farklı çapta kuvars tüp kullanılmıştır. 18.0 mm ve 25.0 mm çaplara sahip YKT'ler ile benzer oranda absorbans elde edilmiştir. En yüksek sinyal değerlerine ise 20.0 mm çap ile ulaşılmış, bu nedenle sonraki çalışmalarda 20.0 mm çapındaki YKT ile çalışmalara devam edilmiştir. Optimizasyon çalışmasında farklı çaptaki YKT'ler ile elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen YKT çapı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar.

Örnek akış hızı	6.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm



Şekil 4.5 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için yürütülen YKT çapı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.10 mg/l).

4.1.2.2 YKT Çıkış Yarığı Uzunluğu Optimizasyonu

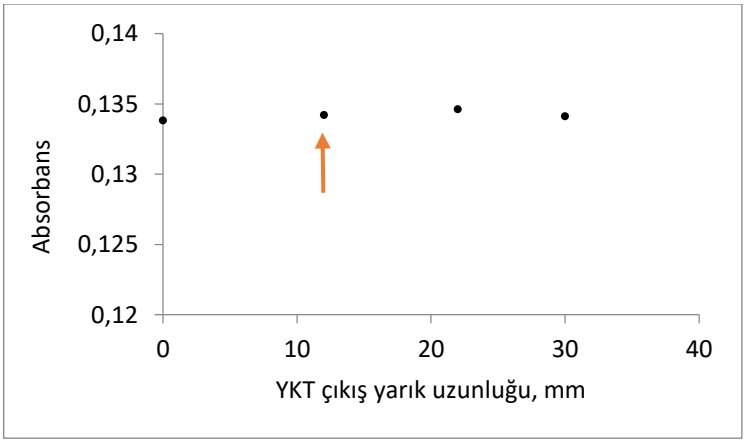
YKT içine giren alev ve beraberinde taşıdığı atomlar YKT'nin her iki yanından dışarı çıkmaktadır. Tüpün üstüne farklı uzunluklarda çıkış yarıkları açılarak alevin bir kısmının tahliye edilmesi sağlanmış ve bu sayede atomların tüp içinde daha uzun süre kalması hedeflenmiştir.

Çizelge 4.4'te verilen optimum şartlar altında yürütülen optimizasyon çalışmaları sonucu elde edilen veriler Şekil 4.6'da görülmektedir. Çalışmada kullanılan YKT'ler üzerindeki çıkış yarıkları özel cam kesme aparatı ile açılmıştır.

Çizelge 4.4 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen YKT çıkış yarığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	6.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Farklı çıkış yarık uzunluklarına sahip YKT'ler ile yapılan optimizasyon sonucunda absorbans değerleri arasında kayda değer bir fark görülmemiştir. Çıkış yarığına sahip olmayan YKT içindeki atomların tüpün her iki tarafındaki çıkışlardan görece daha erken çıktığı ve alınan sinyalin azaldığı düşünülmüş, bu nedenle en küçük çıkış yarık uzunluğu olarak 12.0 mm optimum değer olarak seçilmiş ve daha sonraki çalışmalara 12.0 mm çıkış yarık uzunluğundaki YKT aparatı ile devam edilmiştir.



Şekil 4.6 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için yürütülen YKT çıkış yarığı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l).

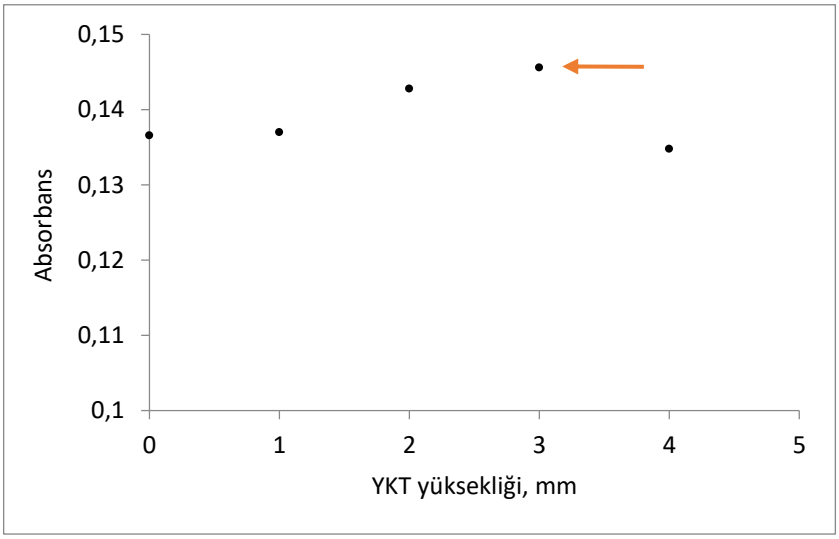
4.1.2.3 YKT Yüksekliği Optimizasyonu

AAAS yönteminde oyuk katot lambadan gelen ışık alevde atomlaşmanın en yoğun olduğu bölge üzerinden geçerek atom-ışık etkileşiminin maksimum değerde olmasını sağlamaktadır. Fakat alev üzerine YKT yerleştirildiğinde bu maksimum absorpsiyon bölgesinde kayma olacağından YKT'nin aleve, dolayısıyla alev başlığına olan uzaklığı da önem taşımaktadır. Bu nedenle YKT yüksekliği de sistemin duyarlılığını etkileyen bir diğer parametre olarak optimize edilmiştir.

Optimizasyon çalışmasında kullanılan parametreler Çizelge 4.5' te görülmektedir. Kullanılan YKT, oyuk katot lambadan gelen ışınları engellemeden merkezinden geçirecek şekilde, alev üzerinde sabitlenmiştir. YKT ile alev başlığı arasındaki mesafe, alev başlığının dikey hareketi ile sağlanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.7 de görülmektedir.

Çizelge 4.5 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar.

Örnek akış hızı	6.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm



Şekil 4.7 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için yapılan YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l).

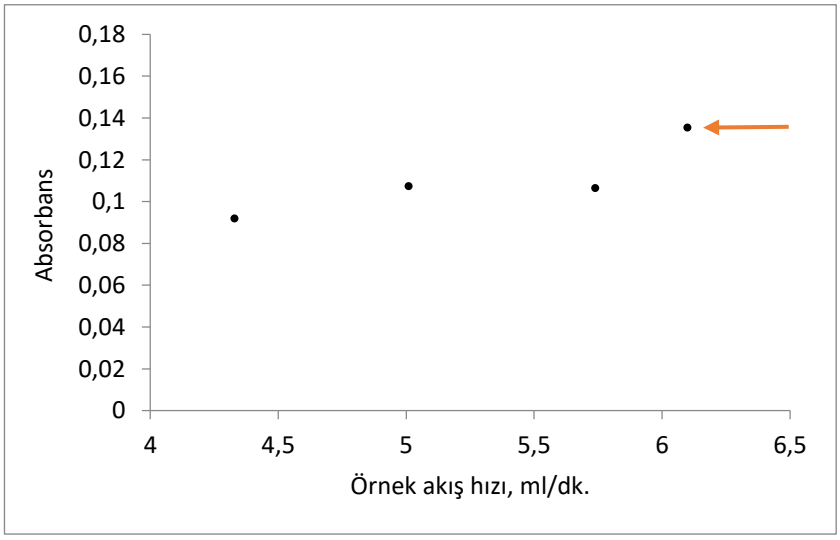
Şekil 4.7'de görüldüğü gibi YKT ile alev başlığı arasındaki mesafe arttıkça absorbans değerlerinde artış meydana gelmiş, en yüksek absorbans değeri 3.0 mm YKT yüksekliği için elde edilmiştir. Mesafenin 4.0 mm olarak ayarlanması ise alevin dolayısı ile analitin bir kısmının YKT içerisine girememesine neden olmuştur. Dolayısıyla sinyal yüksekliğinde azalma gözlenmiştir.

4.1.2.4 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

Örnek akış hızı optimizasyonu için Çizelge 4.6'da verilen şartlar altında optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmalar sonucunda örnek akış hızı ile absorbans arasında doğru orantılı bir ilişki gözlenmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi en yüksek absorbans değeri 6.1 ml/dk. örnek akış hızı ile elde edilmiştir. Bu sistemde daha yüksek akış hızlarına ulaşılamamıştır.

Çizelge 4.6 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	3.0 mm



Şekil 4.8 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l).

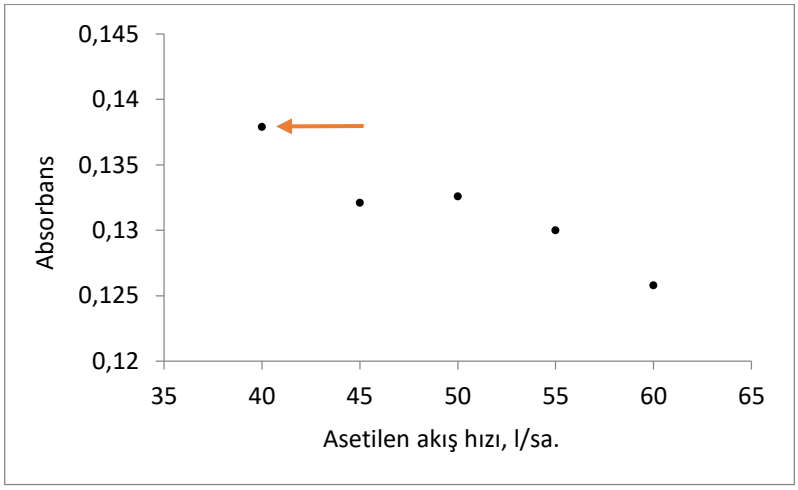
4.1.2.5 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Asetilen akış hızı, oluşan alevin sıcaklığını belirlemektedir. Yüksek sıcaklıkta atom ve moleküllerin kinetik enerjileri artacak ve çarpışmalar sonucu moleküler yapı bozularak atomlaşma gerçekleşecektir. Buna karşın alev içerisindeki gaz akış hızı da artacaktır. Sonuçta atomların YKT'den çıkış sürelerini kısaltarak atom-ışık etkileşimini azaltacaktır. Atomlaşma miktarının yanı sıra atomların kuvars tüp içerisindeki alıkonma zamanlarını da belirleyen bu parametrenin optimizasyonu, YKT-AAAS yönteminin duyarlılığını önemli ölçüde etkilemektedir.

Çizelge 4.7 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	6.1 ml/dk.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	3.0 mm

Asetilen akış hızı optimizasyonu için yapılan çalışmada Şekil 4.9'da görüldüğü gibi asetilen akış hızının artması ile absorbans değerlerinde düşüş yaşanmış ve yöntemin duyarlılığında azalma gerçekleşmiştir. Çizelge 4.7'de belirtilen koşullar altında gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucu 40 l/sa. akış hızının optimum değer olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9 YKT-AAAS sistemi ile Zn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Zn derişimi: 0.20 mg/l).

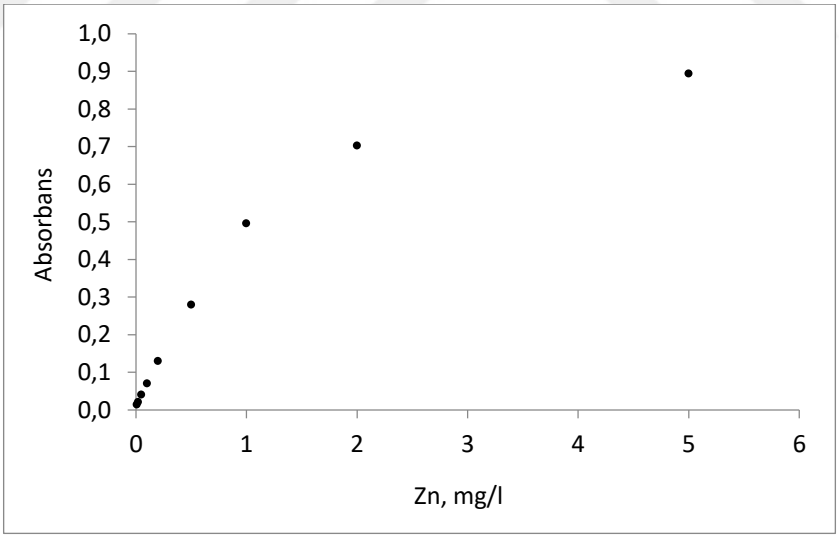
4.1.2.6 Sistemin Analitik Performansı

Zn tayini için YKT-AAAS sisteminin tüm değişken parametreleri optimize edilmiş, optimum şartlar altında sistemin analitik performansı belirlenmiştir. Kullanılan optimum parametre değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

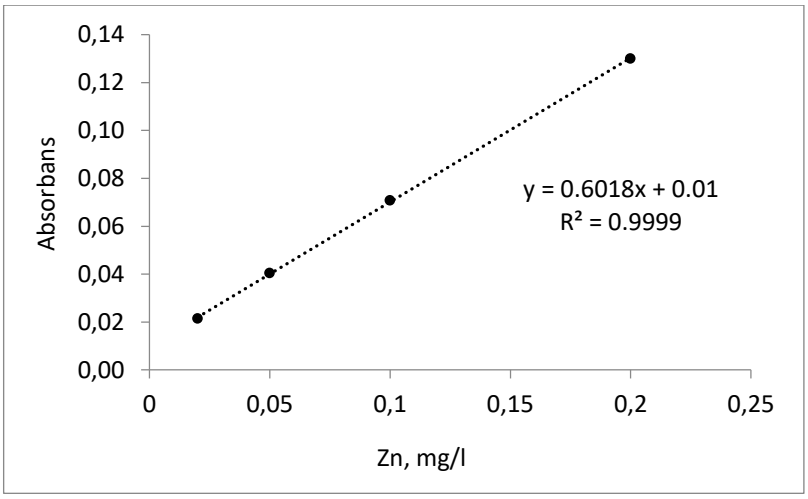
Çizelge 4.8 Zn tayini için YKT-AAAS sisteminin analitik performansının belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	6.1 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	3.0 mm

Zn için hazırlanan standart çözeltileriler optimum koşullar altında elde edilen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Analitik yönteme ait kalibrasyoneğrisi Şekil 4.10'da, doğrusal kalibrasyon doğrusu ise Şekil 4.11' de görülmektedir.



Şekil 4.10 Zn tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.11 Zn tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi kalibrasyon grafiğinin 0.010-0.20 mg/l aralığındaki derişimler ile absorbans değerleri arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir. 0.010 mg/l Zn standart çözeltisi ile elde edilen standart sapma değerleri kullanılarak LOD ve LOQ hesaplanmış olup sistemin analitik performans değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Zn tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin analitik performansı

LOD	6.1 µg/l
LOQ	20.3 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.6018 x + 0.01
R^2	0.9999
Doğrusal derişim bölgesi	0.020-0.20 mg/l

4.1.3 Yöntem Karşılaştırması

Çinko elementi için yapılan optimizasyon çalışmaları ile iki ayrı sistemde elde edilen analitik performansların karşılaştırılması Çizelge 4.10'da görülmektedir.

Çizelge 4.10 Zn tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması.

Yöntem	LOD	LOQ	R^2	Geliştirme
AAAS	17.6 µg/l	58.7 µg/l	0.9997	-
YKT-AAAS	6.1 µg/l	20.3 µg/l	0.9999	2.9

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere laboratuvar yapımı basit bir YKT entegrasyonu ile AAAS sisteminin duyarlılığında 2.2 kat artış sağlanmıştır.

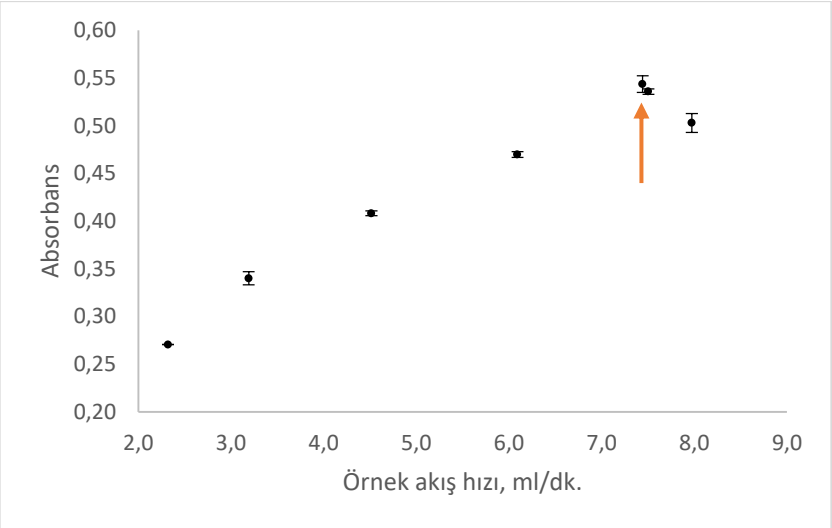
4.2 Mangan

4.2.1 AAAS

Mn elementinin AAAS sistemindeki tayini için örnek akış hızı ve asetilen akış hızı optimize edilmiş ve optimum şartlar altında sistemin analitik performansı tespit edilmiştir. Kullanılan oyuk katot lamba Varian marka olup çalışma dalga boyu λ=279.5 nm olarak seçilmiştir. Lambanın çalışma akım değeri 5.0 mA ve slit genişliği 0.5 nm olarak ayarlanmıştır.

4.2.1.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

Bölüm 4.1.1.1'de açıklandığı üzere örnek akış hızı AAAS sisteminin performansını etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle sistemde en iyi performansı elde edebilmek amacıyla optimize edilmiştir. Buna göre farklı örnek akış hızlarında çalışılarak elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Artan akış hızlarıyla birlikte sinyal yüksekliğinde artış gözlenmiş ve 7.5 ml/dk. değerinde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Buna karşın akış hızının 8.0 ml/dk. değerine çıkması ile absorbans değerinde %8 oranında azalma gözlenmiştir.

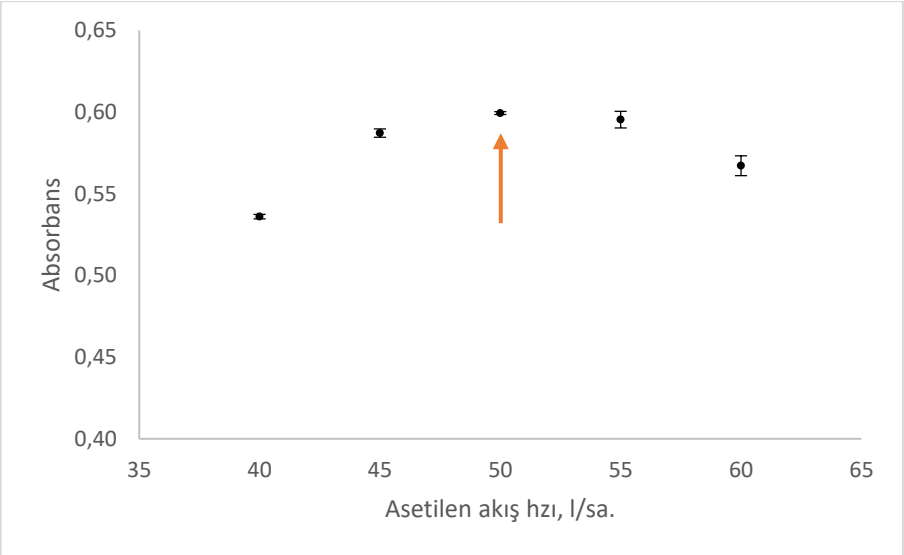


Şekil 4.12 AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 5.0 mg/l).

Optimizasyon çalışması sonucu elde edilen veriler ışığında 7.5 ml/dk. akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir. Çalışma süresince asetilen akış hızı 40 l/sa. değerinde sabit tutulmuştur.

4.2.1.2 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Bölüm 4.1.1.2'de açıklandığı üzere AAAS sisteminin performansını etkileyen bir diğer parametre asetilen akış hızıdır. Bu nedenle asetilen akış hızı 40-60 l/sa. aralığında, 5.0 l/sa. aralıklar ile değiştirilerek optimize edilmiştir. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi sistemin elverdiği en düşük asetilen akış hızı olan 40 l/sa. değerinden 50 l/sa. değerine çıkıldığında atomlaşma miktarına bağlı olarak absorbans değerinde de ciddi oranda artış gözlenmiştir. Alev sıcaklığının daha fazla artması ise analit atomlarının ışık yolunu erken terk etmesine neden olmaktadır. Buna bağlı olarak 60 l/sa. akış hızında sinyal seviyesinde azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.13 AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 5.0 mg/l).

Örnek akış hızının 7.5 ml/dk. olarak sabit tutulduğu optimizasyon çalışması sonucu 50 l/sa. asetilen akış hızının optimum değer olduğu belirlenmiştir.

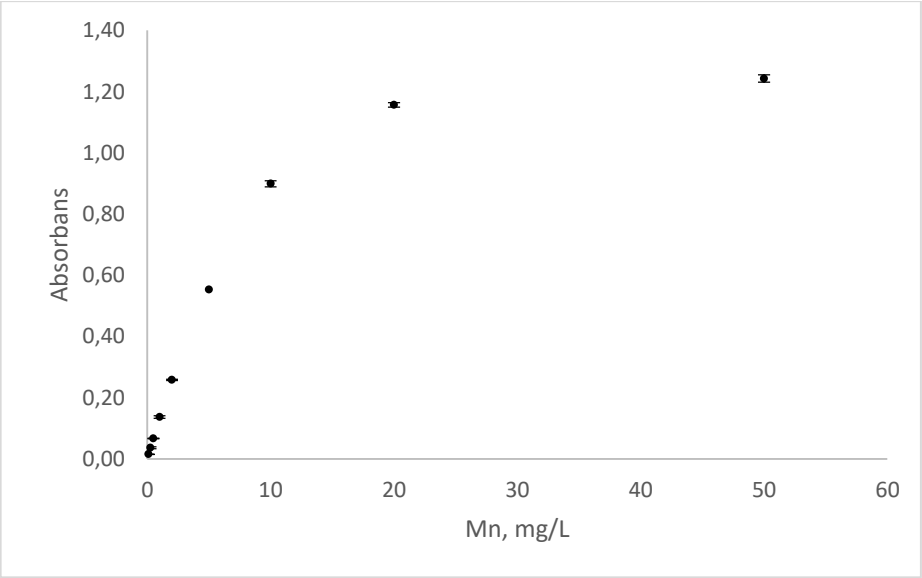
4.2.1.3 Sistemin Analitik Performansı

Mn elementinin AAAS sistemindeki duyarlılığını arttırmak amacıyla örnek akış hızı ve asetilen akış hızı optimize edilmiştir. Optimum çalışma değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu koşullar altında farklı derişimlerde hazırlanan Mn standart çözeltilerinin tayini yapılmış ve sistemin analitik performansı belirlenmiştir.

Çizelge 4.11 Mn tayini için AAAS sisteminde kullanılan optimum şartlar

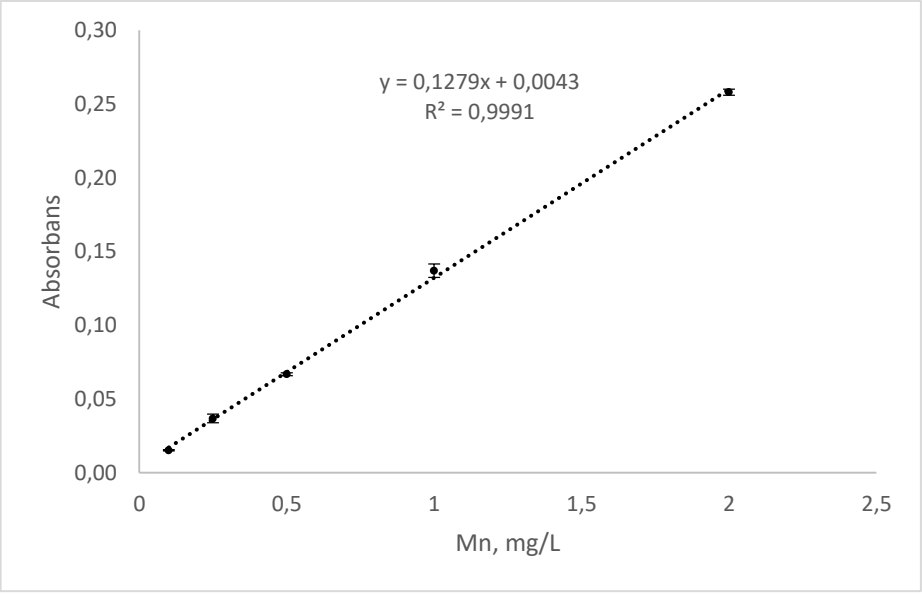
Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	50 l/sa.

Farklı Mn derişimlerine sahip standart çözeltilerine ait absorbans değerleriyle oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.14'te verilmiştir. Çalışmada 0.050-50.0 mg/l derişimindeki Mn standart çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 4.14 Mn tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon doğrusu ise 0.10-2.0 mg/l aralığında elde edilmiştir. Şekil 4.15'te elde edilen kalibrasyon doğrusu görülmektedir. Sistemin analitik performans değerleri ise Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.15 Mn tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Çizelge 4.12 Mn tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performansı

LOD	42.2 µg/l
LOQ	140.6 µg/l
Doğru Denklemi	y = 0.1279x + 0.0043
R^2	0.9991
Doğrusal derişim aralığı	0.10-2.0 mg/l

4.2.2 YKT-AAAS

Mn elementinin AAAS sistemindeki duyarlılığını arttırmak amacıyla sisteme YKT entegre edilmiştir. AAAS sistemi için kullanılan lamba akım değeri, slit genişliği ve dalga boyu sabit tutulmuştur.

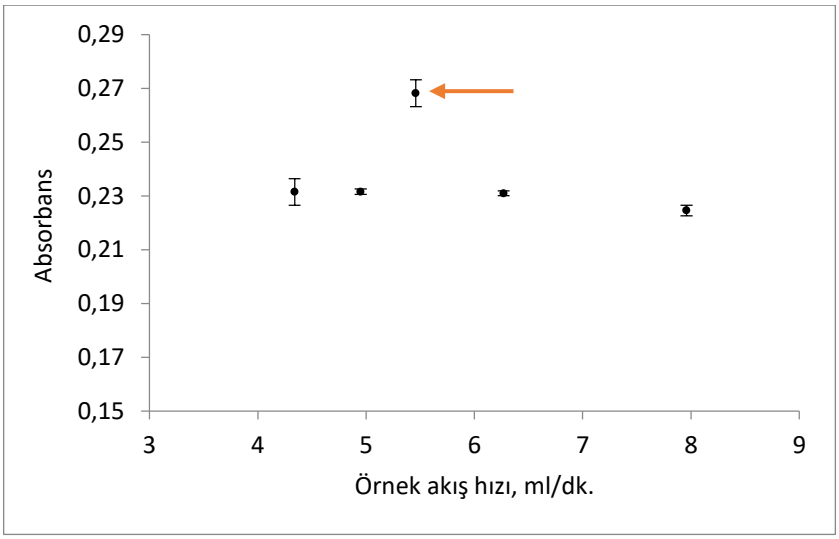
4.2.2.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

Çizelge 4.13'te verilen optimum şartlar altında sistemin örnek akış hızı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu optimizasyonun amacı daha önce Bölüm 4.1.1.1'de açıklanmıştır.

Çizelge 4.13 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	2.0 mm

Şekil 4.16'da örnek akış hızlarına karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. 4.3-8.0 ml/dk. aralığında yapılan optimizasyon çalışması sonucunda 5.5 ml/dk. akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16 YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l).

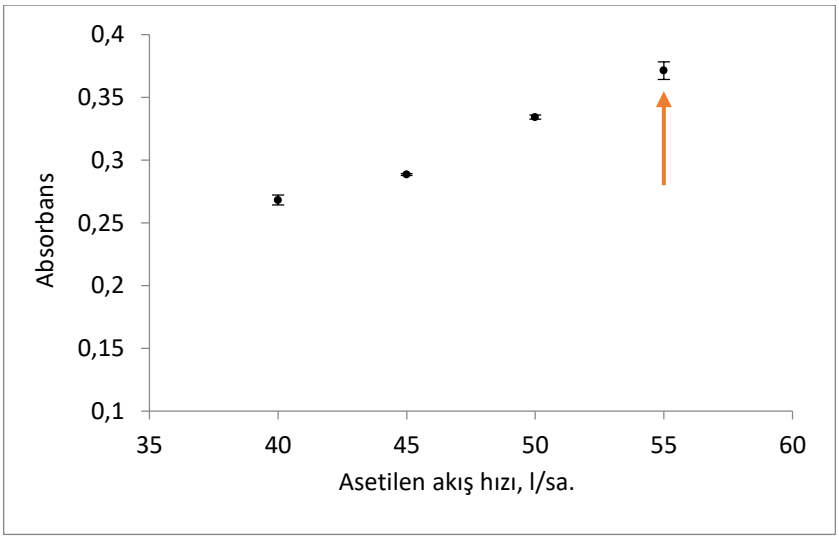
4.2.2.2 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Sistem duyarlılığının arttırılması için Bölüm 4.1.1.2'de açıklandığı üzere Çizelge 4.14'te verilen şartlar altında asetilen akış hızı optimize edilmiştir.

Çizelge 4.14 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	5.5 ml/dk.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	2.0 mm

Optimizasyon çalışması sonucu elde edilen değerler Şekil 4.17'de verilmiştir. Asetilen/hava oranının artması absorbans değerlerinin de artmasına neden olmuştur. Fakat yükselen sıcaklıkla birlikte alevin YKT'den çıkış hızı artmış ve kuvars tüpün her iki yanında Şekil 4.18'de görülen boynuzları oluşturmuştur. YKT'nin çıkışları boyunca uzayan alevlerin cihaza zarar verme riski bulunduğundan dolayı akış hızı azaltılmak durumunda kalınmıştır.



Şekil 4.17 YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l)



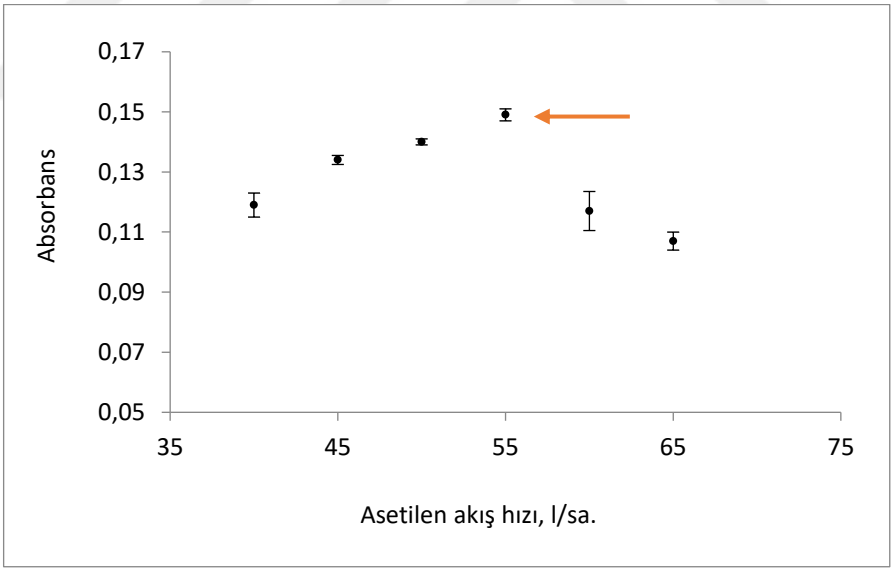
Şekil 4.18 Yüksek yakıt akış hızında, alev başlığının görüntüsü

YKT-AAAS sisteminde yüksek yakıt akış hızlarında görülen alevler, alev başlığının her iki tarafına yerleştirilen hava bıçakları ile engellenmiştir. Bu sayede daha yüksek asetilen akış hızlarına güvenle çıkılmış ve analit atomlarının YKT içerisinde daha uzun süre kalması sağlanarak absorbans miktarları arttırılmıştır. Hava bıçağı entegre edilmiş sistemin görüntüsü Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 Hava bıçağı açık iken alev başlığının görüntüsü

Hava bıçağı içeren yeni sistem ile asetilen akış hızı optimizasyon çalışması tekrarlanmış ve absorbans değerleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Daha önceki çalışmayı destekleyecek şekilde artan akış hızlarıyla birlikte sinyal yüksekliğinde artış sağlanmış, 55 l/sa. değerinden sonra ise ciddi bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.20 Hava bıçağı entegre edilen YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l)

4.2.2.3 YKT Yüksekliği Optimizasyonu

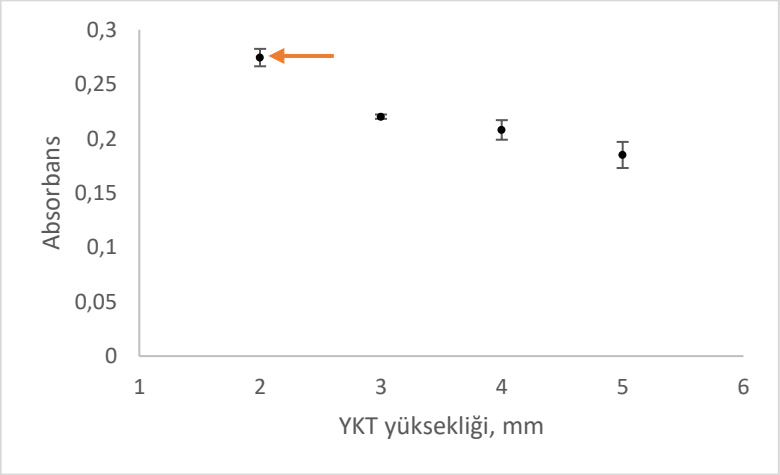
Bölüm 4.1.2.3'de açıklandığı üzere YKT aparatının alev başlığına olan uzaklığı atom-ışık etkileşiminde değişikliklere neden olduğundan atomik absorpsiyonun en yoğun olduğu alev bölgesinin belirlenmesi amacıyla Çizelge 4.15'te verilen şartlar altında YKT yüksekliği optimize edilmiştir.

Çizelge 4.15 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	5.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	55 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm

Kuvars tüp metal bir aparat yardımıyla alev başlığı üzerinde sabit tutulmaktadır. Aparatın sahip olduğu tasarım sebebiyle kuvars tüp ile alev başlığı arasında minimum 2.0 mm mesafe elde edilebilmektedir.

Şekil 4.21'de YKT yüksekliği ile absorbans arasındaki ilişiki verilmiştir. Buna göre YKT yüksekliği optimizasyonu sonucu en uygun değer 2.0 mm olarak belirlenmiştir. YKT'nin alev başlığından yüksekliğinin artması absorpsiyonu azaltmaktadır. Bunun nedeninin, YKT ile alev başlığı arasındaki mesafe arttıkça, alevin dolayısıyla da analit atomlarının YKT içine girişinin azalması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.21 YKT-AAAS sistemi ile Mn tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Mn derişimi: 2.0 mg/l)

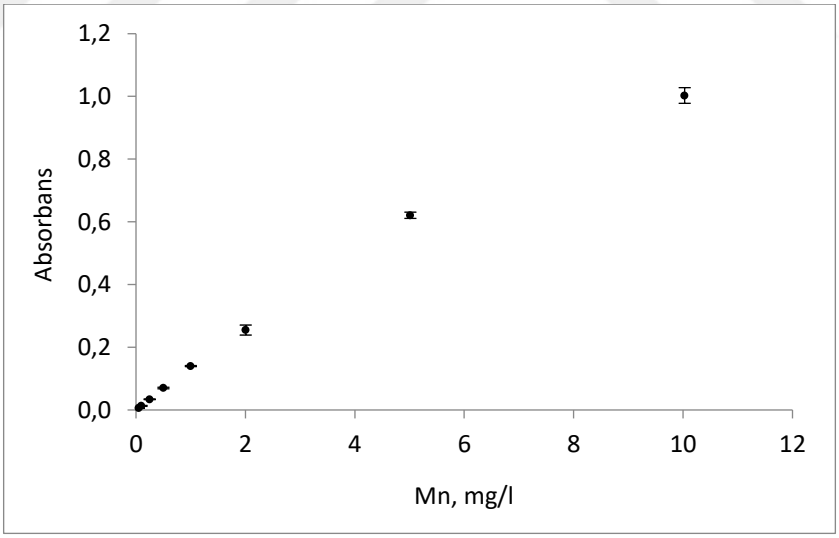
4.2.2.4 Sistemin Analitik Performansı

YKT-AAAS sisteminde yüksek duyarlılıkta Mn tayini için sistem parametreleri optimize edilmiştir. Çizelge 4.16'da verilen koşullar altında sistemin tayin limitleri belirlenerek analitik performansı değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.16 Mn tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

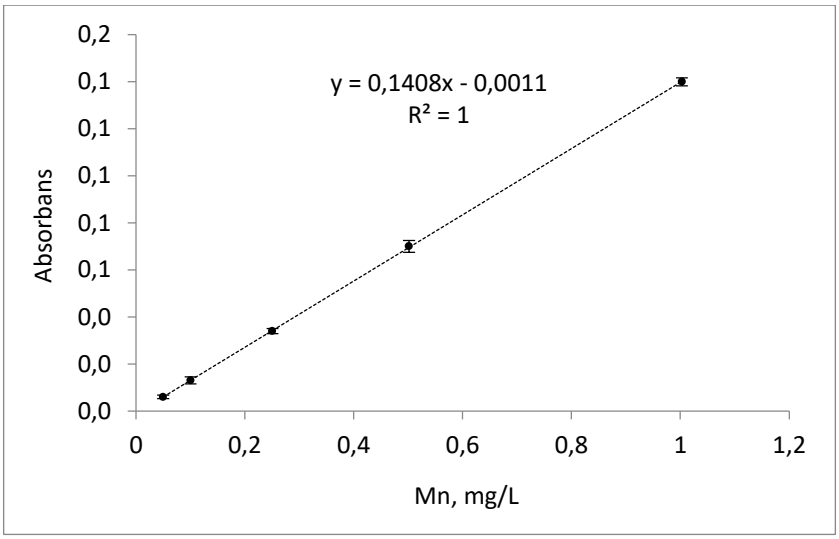
Örnek akış hızı	5.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	55 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	2.0 mm

Farklı derişimlerdeki Mn standart çözeltileri optimum koşullar altındaki sistemde tayin edilmiş ve absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. 0.050-10.0 mg/l derişim aralığını kapsayan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22 Mn için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi 0.050-1.0 mg/l aralığında derişim ile absorpsiyon arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir.



Şekil 4.23 Mn tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Mn tayini için optimum şartlar altında elde edilen analitik performans değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Mn tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin analitik performansı

LOD	11.5 µg/l
LOQ	38.2 µg/l
Doğru Denklemi	y = 0.1408x + 0.0011
R^2	1.000
Doğrusal derişim aralığı	0.050-1.0 mg/l

4.2.3 Yöntem Karşılaştırması

Mangan tayini için AAAS ve YKT-AAAS sistemleriyle optimum koşullarda elde edilen sistem analitik performans değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 Mn tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması

Yöntem	LOD	LOQ	R^2	Geliştirme
AAAS	42.2 µg/l	140.6 µg/l	0.9991	-
YKT-AAAS	11.5 µg/l	38.2 µg/l	1.0000	3.7

AAAS sisteminde alev başlığı üzerine yerleştirilen bir kuvars tüp ile sistemin duyarlılığı arttırılabilmektedir. Kuvarsın alev çıkışlarına hava bıçaklarının da eklenmesi, daha yüksek alev sıcaklığına çıkılabilmesini sağlamıştır. Sonuç olarak AAAS sistemine kıyasla duyarlılıkta 3.7 kat artış sağlanmış ve daha düşük tayin limitleri elde edilmiştir.

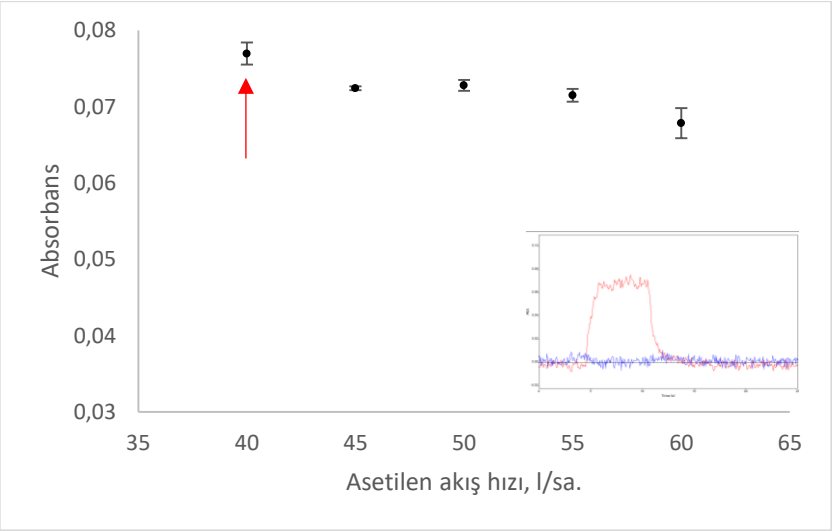
4.3 Kobalt

4.3.1 AAAS

Deneysel çalışmanın bu kısmında Co elementi için AAAS yönteminin optimizasyon deneyleri yürütülmüştür. Optimum koşullar kullanılarak sistemin analitik performansı belirlenmiştir. Yüksek duyarlılık için 240.7 nm dalga boyunda çalışılmış, oyuk katot lambanın çalışma akımı 20.0 mA ve slit aralığı 0.5 nm olarak kullanılmıştır.

4.3.1.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Atomlaşmanın maksimum seviyede elde edilmesine yönelik asetilen/hava oranı optimize edilmiştir. Optimizasyonda asetilen akış hızı değiştirilerek belirtilen oranın atomlaşma verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Farklı asetilen akış hızlarında elde edilen optimizasyon verileri Şekil 4.24'te görülmektedir.



Şekil 4.24 AAAS sistemi ile Co tayini için yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l).

Asetilen akış hızının optimizasyon çalışması süresince 40-65 l/sa. akış hızı denenmiştir. 40 l/sa. asetilen akış hızı ile yapılan denemelerde en yüksek sinyaller elde edilmiş ve artan akış hızlarında elde edilen sinyallerde azalma görülmüştür. Optimizasyon çalışması sonucunda optimum asetilen akış hızı 40 l/sa. olarak belirlenmiştir. Çalışma sırasında örnek akış hızı 7.0 ml/dk. değerinde sabit tutulmuştur.

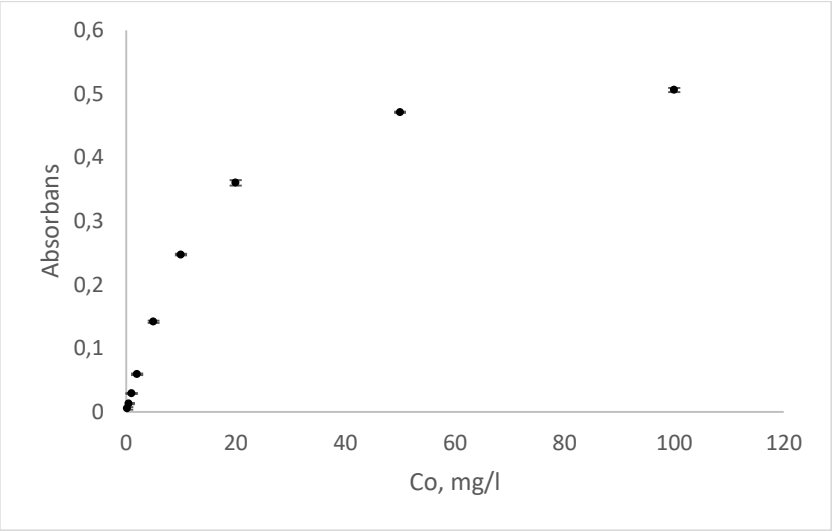
4.3.1.2 Sistemin Analitik Performansı

Optimum şartlar altında kobalt elementi için elde edilen sistem analitik performans değerleri Çizelge 4.20'de görülmektedir. Çalışma süresince kullanılan optimum sistem şartları ise Çizelge 4.19'da verilmiştir.

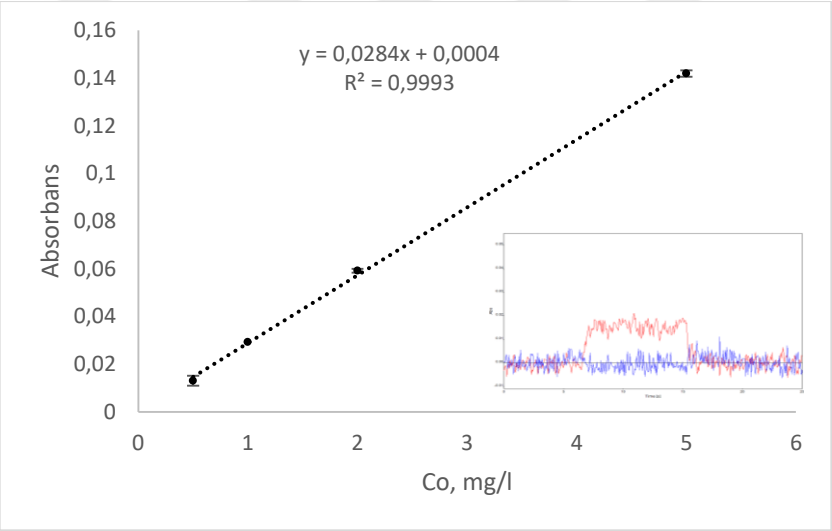
Çizelge 4.19 Co tayini için AAAS sisteminde kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.

Şekil 4.25'te farklı kobalt standart çözeltileri ile elde edilen absorbans değerleriyle oluşturulan kalibrasyon eğrisine yer verilmiştir. Bu grafiğin doğrusal bölgesi 0.50-5.0 mg/l aralığında tespit edilmiştir. Kalibrasyon doğrusu ile düşük derişimlerde elde edilen örnek sinyal Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25 Co tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.26 Co tayini için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Kobalt tayini için kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasının ardından en düşük derişimin sisteme ardışık gönderilmesi ile elde edilen sinyallerin yüksekliklerinin standart sapması kullanılarak sistemin tayin limitleri hesaplanmıştır. Elde edilen LOD ve LOQ değerlerini içeren sistemin analitik performans değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20 Co tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performansı

LOD	94.7 µg/l
LOQ	315.7 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.0284x + 0.0004
R^2	0.9993
Doğrusal derişim aralığı	0.50-5.0 mg/l

4.3.2 YKT-AAAS

AAAS sisteminin Co tayini için optimizyon çalışmaları ve analitik performans çalışmalarının ardından, laboratuvarda hazırlanan YKT sisteme eklenerek duyarlılığın iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Tüm çalışma boyunca 240.7 nm dalga boyu kullanılmış olup, oyuk katot lambanın çalışma akımı 20.0 mA, slit aralığı ise 0.5 nm olarak belirlenmiştir. Örnek akış hızı ise AAAS yönteminde kullanılan 7.0 ml/dk. değerinde sabit tutulmuştur.

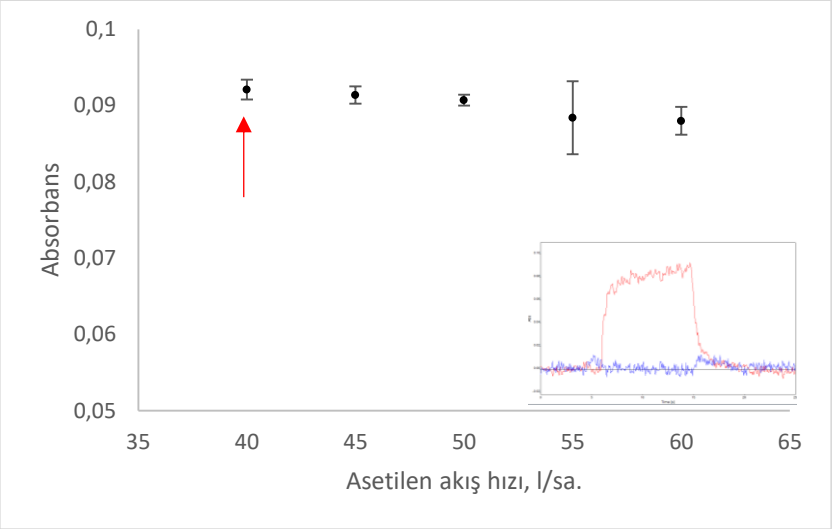
4.3.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Alev üzerine yerleştirilen YKT ile analit atomlarının ışın yolu üzerinde alıkonarak ışın ve atom arasında etkileşimin gerçekleştiği bölgenin genişletilmesi sağlanmaktadır. Asetilen akış hızının optimizasyonu ile atomlaşma miktarı arttırılırken aynı zamanda atomların YKT içerisinde mümkün olduğunca uzun süre kalmaları amaçlanmıştır. Çalışma Çizelge 4.21'de görülen şartlar altında yürütülmüştür.

Çizelge 4.21 Co tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Maksimum atomlaşma 40 l/sa. asetilen akış hızı ile yapılan denemelerde saptanmıştır. Şekil 4.27'de görüldüğü gibi asetilen/hava oranının artması absorbans değerlerini olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 4.27 YKT-AAAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 1.0 mg/l).

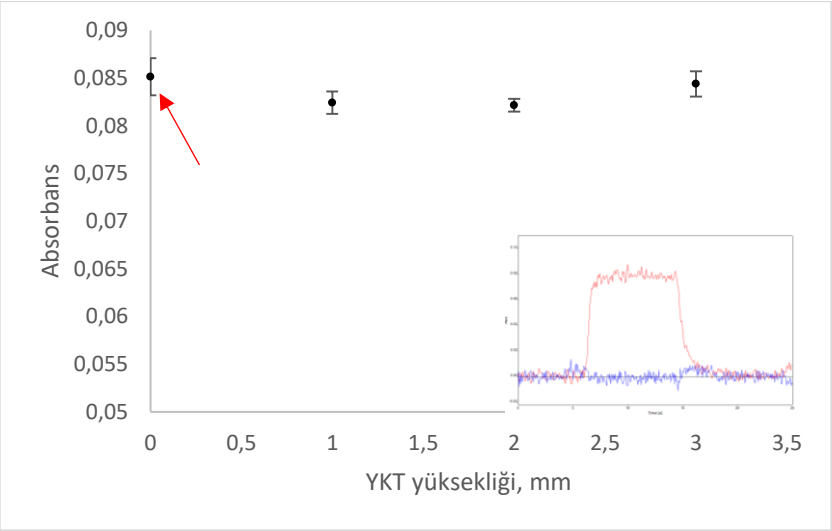
4.3.2.2 YKT Yüksekliği Optimizasyonu

Bu optimizasyon çalışmasında YKT'nin alev başlığına olan uzaklığının absorbans üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma Çizelge 4.22'de verilen koşullar altında yürütülmüştür.

Çizelge 4.22 Co tayini için YKT-AAAS sisteminde yürütülen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40.0 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi en yüksek absorbans YKT'nin alev başlığına en yakın olduğu konumda elde edilmiş bu nedenle optimum değer olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.28 YKT-AAAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Co derişimi: 1.0 mg/l)

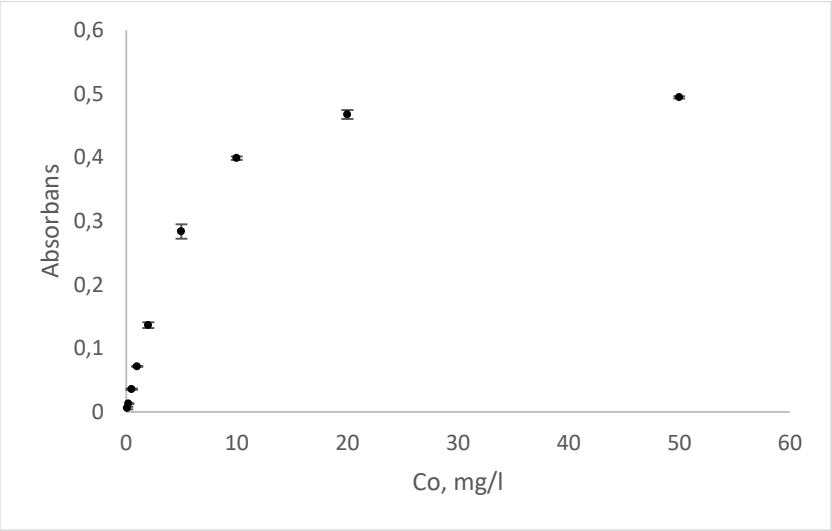
4.3.2.3 Sistemin Analitik Performansı

YKT-AAAS sisteminde kobalt elementini yüksek duyarlılıkta tayin edebilmek amacıyla sistemin değişken tüm parametreleri optimize edilmiştir. Çizelge 4.23'te verilen optimum koşullar altında LOD ve LOQ değerleri belirlenerek sistemin analitik performansı tespit edilmiştir.

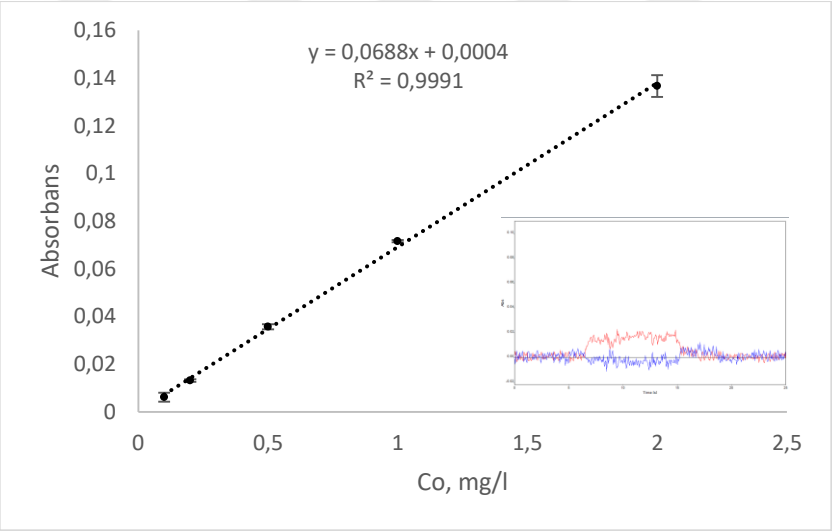
Çizelge 4.23 Co tayini için YKT-AAAS sisteminin analitik performansının belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

0.10-50.0 mg/l derişimindeki kobalt standart çözeltileri hazırlanarak optimum şartlar altında YKT-AAAS sistemine gönderilmiştir. Çözeltilerin derişim değerlerine karşılık elde edilen absorbans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.29'da verilen kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.29 Co tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.30 Co tayini için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Optimum koşullarda belirlenen tayin limitleri Çizelge 4.24'te verilmiştir. Hesaplanan LOQ değeri ile Şekil 4.30'da verilen kalibrasyon doğrusunun ilk noktasının uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.24 Co tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin tayin limitleri

LOD	24.2 µg/l
LOQ	80.6 µg/Ll
Doğru denklemi	y = 0.0688x + 0.0004
R^2	0.9991
Doğrusal derişim aralığı	0.10-2.0 mg/l

4.3.3 UBO-AAS

AAAS yönteminin duyarlılığının geliştirilmesinde kullanılan bir diğer sistem de uçucu bileşik oluşturma yöntemidir. UBO-AAS yönteminde örnek çözeltiye düşük molekül ağırlıklı organik asitler (formik asit, asetik asit ve propiyonik asit) eklenerek UV ışık kaynağı ile aydınlatılır. Bunun sonucunda sıvı ortamında oluşan radikaller üzerinden gerçekleşen tepkimeler ile analitlerin uçucu türevleri elde edilir. Bu analit bileşiklerinin sıvı matriksten uzaklaştırılarak atomlaştırıcıya taşınması ile matriks etkisi elimine edilmiş olur. Bu şekilde girişim kaynakları ortadan kaldırıldığından yüksek doğruluk elde edilir ve sistem duyarlılığı arttırılır.

Organik asit türü, asit derişimi ve UV aydınlatma süresi uçucu türev oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Ayrıca oluşan türevlerin sıvı matriksten etkili bir şekilde ayrılması ve hızlı biçimde atomlaştırıcıya taşınması da duyarlılık üzerinde önemli etkiye sahiptir [60]. Bütün bu sebeplerle sistem parametrelerinin optimizasyonu önem taşımaktadır.

UBO-AAS yöntemi ile Co tayini için sistem parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Deneyde 4.5.1 bölümünde daha önce belirtilmiş olan kobalt HCL çalışma koşulları kullanılmıştır.

4.3.3.1 Düşük Molekül Ağırlıklı Organik Asit Türünün Belirlenmesi

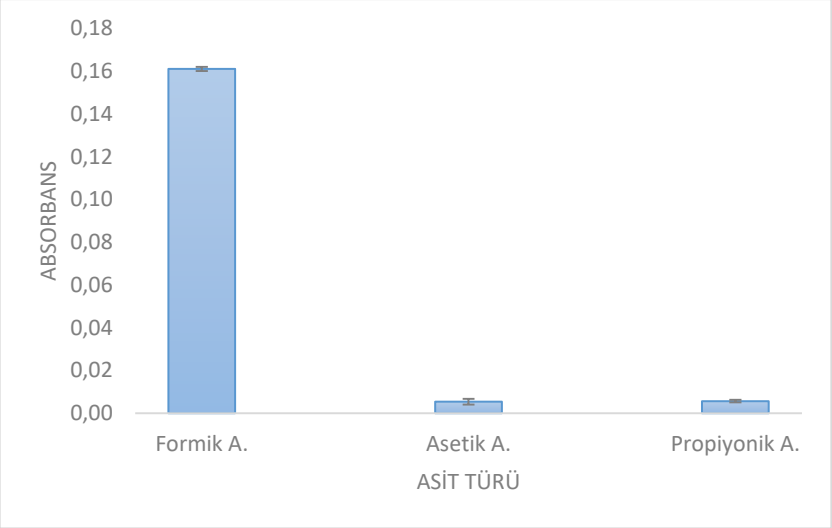
Bu yöntemde analitler düşük molekül ağırlıklı organik asitler ile UV ışık varlığında reaksiyona sokularak uçucu bileşenlerine dönüştürülmektedir. Dolayısıyla optimizasyon çalışmalarının en önemli basamaklarından biri analit için en uygun organik asidin belirlenmesidir. Her element için en yüksek tepkime verimi elde edilen organik asit

değişiklik göstermekle birlikte bu yöntemde en sık kullanılan organik asitler karbon zincir uzunluğu kısa olan formik asit, asetik asit ve propiyonik asittir [59], [60]. Co elementi için bu üç asidin 10.0 M derişimdeki çözeltileri hazırlanmış ve Çizelge 4.25'te verilen optimum koşullar altında analiz edilmiştir.

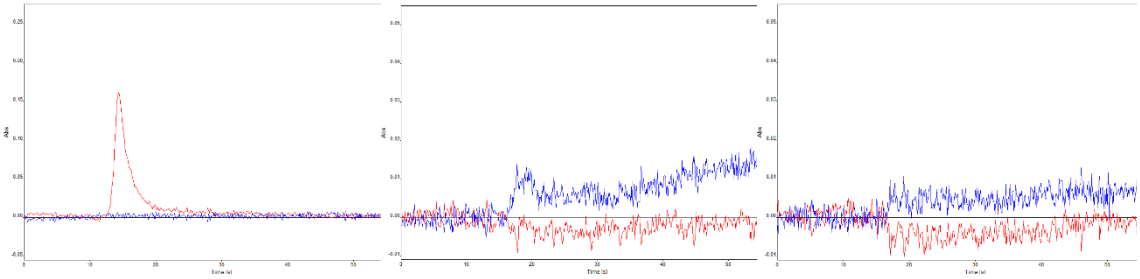
Çizelge 4.25 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit derişimi	10.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	60 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2050 ml/dk.

Şekil 4.31 ve 4.32'de sırasıyla farklı organik asit içeren kobalt çözeltilerine ait absorbans değerleri verilmiştir. Formik asit ile yüksek ve keskin sinyaller elde edilirken asetik asit ve propiyonik asit için sinyal gözlenmemiştir. Bu sebeple denemelere formik asit kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 4.31 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışması (Co derişimi: 10.0 mg/l)



a) Formik Asit b) Asetik Asit c) Propiyonik Asit

Şekil 4.32 Farklı organik asitler ile asitlendirilmiş 10.0 mg/l Co standart çözeltileri ile elde edilen sinyaller

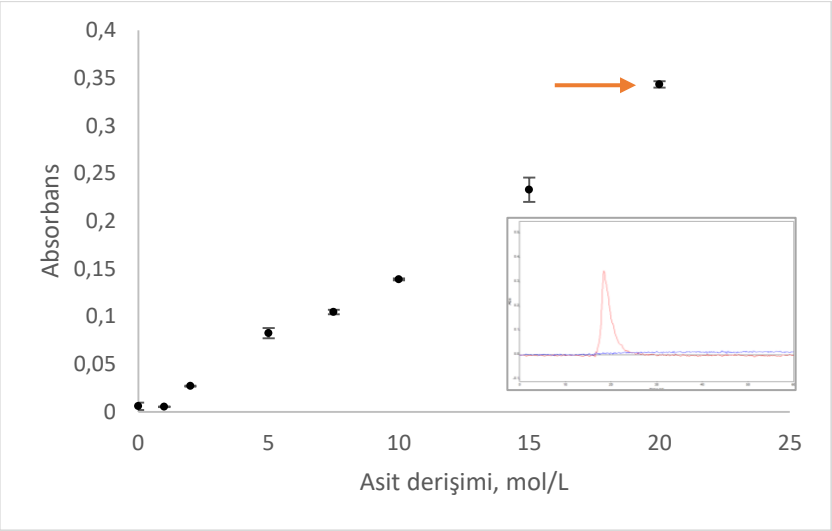
4.3.3.2 Organik Asit Derişimi Optimizasyonu

Ortamda bulunan asit miktarı UV aydınlatma ile oluşan radikal ve diğer yan türevlerin miktarını belirlemektedir. Bu nedenle, çalışmalarda kullanılacak organik asidin belirlenmesinin ardından Çizelge 4.26'daki şartlar altında bu asidin derişimi optimize edilmiştir.

Çizelge 4.26 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit türü	Formik asit
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	60 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2050 ml/dk.

Farklı derişimlerde formik asit içeren örnek çözeltiler ile tekrarlanan denemeler sonucunda sinyallerin asit derişimiyle doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Numune hazırlamada kullanılabilecek en yüksek derişim olan 20.0 M optimum değer olarak belirlenmiştir. Asit derişimlerine ait absorbans değerleri ile optimum değere ait sinyal grafiği Şekil 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.33 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışması (Co derişimi: 10.0 mg/l)

4.3.3.3 UV Aydınlatma Süresi Optimizasyonu

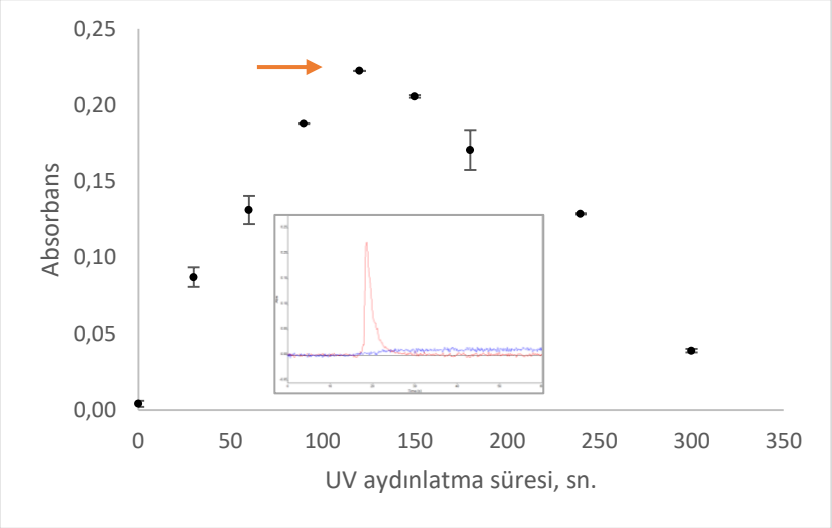
Analitler organik asitler ile UV ışık altında bir radikal tepkimesi yoluyla uçucu analit bileşikleri oluştururlar. Kullanılan UV ışığının şiddeti ve aydınlatma süresi, oluşan uçucu analit bileşiklerinin miktarını etkileyen en önemli parametrelerdir [60]. UBO-AAAS sisteminde sabit ışık şiddetine sahip UV lamba kullanıldığından aydınlatma süresinin sistem duyarlılığına etkisi incelenmiştir. Optimizasyon çalışması Çizelge 4.27'de verilen koşullar altında sürdürülmüştür.

Çizelge 4.27 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik Asit	Formik asit, 20.0 M
Degaz süresi	60 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2050 ml/dk.

Farklı sürelerde UV ışık ile aydınlatılmış örneklerden alınan sonuçlar göz önünde bulundurularak optimum aydınlatma süresi 120 saniye olarak belirlenmiştir. Şekil 4.34'te görüldüğü gibi 120 saniyeye kadar olan aydınlatmalarda sinyal doğrusal olarak artarken, 120 saniyeden daha uzun süreli aydınlatmalarda daha düşük sinyaller elde

edilmiştir. Bunun sebebinin uçucu Co türevlerinin kararsızlığı ve aydınlatma süresi sonunda bozulması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.34 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışması (Co derişimi: 5.0 mg/l)

4.3.3.4 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu

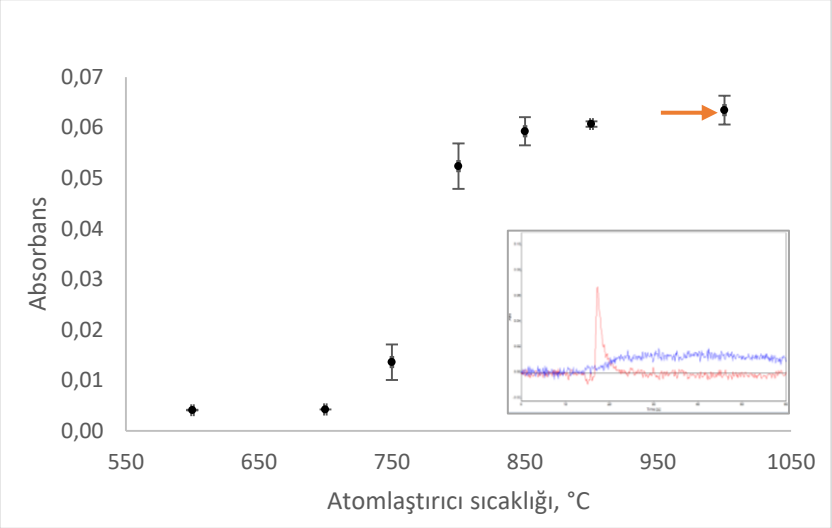
UV aydınlatma sonucu oluşan uçucu türevler taşıyıcı gaz ile bir ısıtıcı manto içinde bulunan kuvars tüpten oluşan atomlaştırıcıya taşınmakta ve burada yüksek sıcaklık yardımıyla parçalanmaktadır. Uçucu türevlerin tamamen atomlaşabilmesi için gereken sıcaklık farklılık göstereceğinden kuvars sıcaklığının optimize edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.28 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik Asit	Formik asit, 20.0 M
UV aydınlatma süresi	120 sn.
Degaz süresi	60 sn.
Taşıyıcı gaz akış hızı	2050 ml/dk.

Çizelge 4.28'de verilen koşullar altında gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarından elde edilen veriler Şekil 4.35'te verilmiştir. 750 °C'den daha düşük sıcaklıklarda sinyal elde edilememiş olması atomlaşmanın gerçekleşmediğini göstermektedir. Sıcaklık

arttıkça atomlaşma miktarı da artmaktadır. Isıtıcı manto ile elde edilen en yüksek sıcaklık 1000 °C olduğu için bu sıcaklık değeri optimum değer olarak seçilmiştir.



Şekil 4.35 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l)

4.3.3.5 Degaz Süresi Optimizasyonu

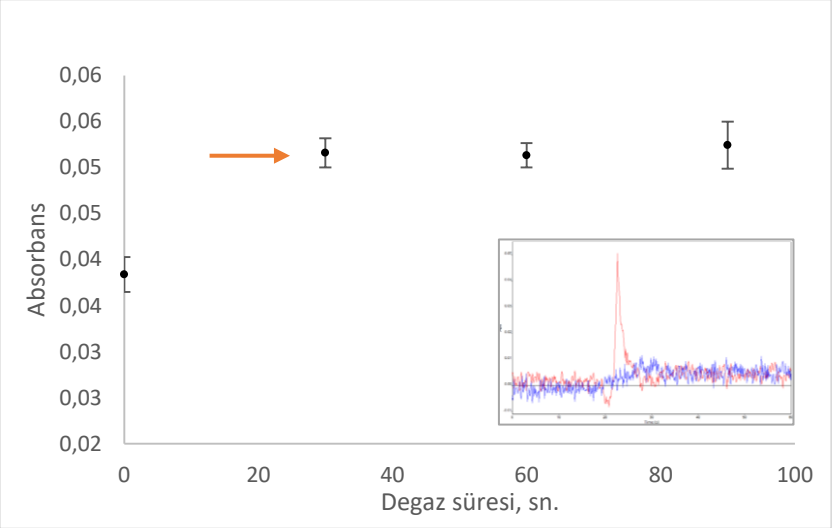
Analitlerin uçucu bileşiklerinin oluşturulması kadar bu bileşiklerin sıvı matriksten etkili bir şekilde ayrıştırılması da büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla çözeltiler ultrasonik banyo yardımıyla degaze işlemine tabi tutulmuştur. Denemeler Çizelge 4.29'da verilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.29 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik Asit	Formik asit, 20.0 M
UV aydınlatma süresi	120 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2050 ml/dk.

Degaze işlemi uygulanmayan örneklerde sinyal elde edilmiş olması bu uçucu bileşiklerin matriksten ayrılabildiğini göstermektedir. Bunun yanında 30 saniye süreli degaze işlemi absorbans değerlerinde yaklaşık %34 artışa sebep olmuştur. Şekil 4.36'da görüldüğü

üzere artan degaz sürelerinde sinyal seviyesinde bir fark görülmemiş ve optimum degaz süresi 30 sn. olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.36 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l)

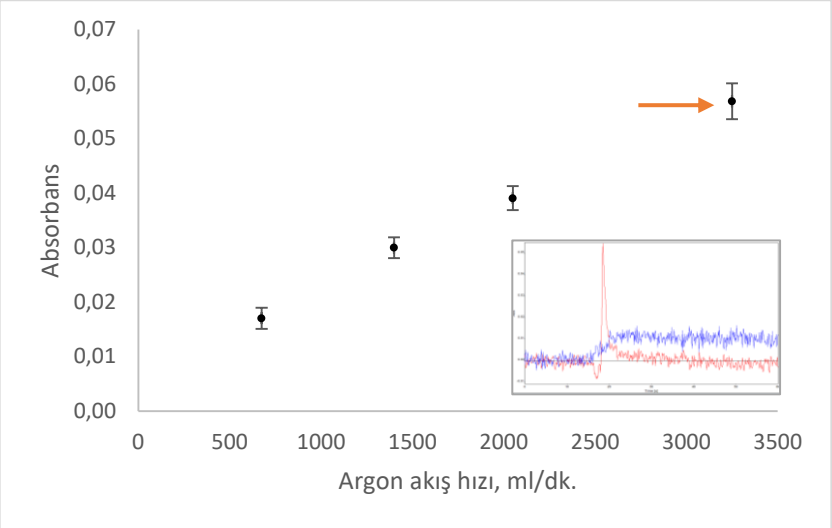
4.3.3.6 Argon Akış Hızı

UV ışık varlığında analit ile düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin tepkimesi sonucu oluşan uçucu türevler sıvı matriksten ayrıldıktan sonra inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınması gerekir. Taşıyıcı gazın akış hızı anlık olarak atomlaştırıcıya ulaşan uçucu analit türevlerinin miktarını ve elde edilen sinyallerin şekil ve yüksekliklerini belirlemektedir. Sinyal yüksekliğinin değerlendirildiği bu çalışmada dar ve keskin sinyaller elde edebilmek amacıyla Çizelge 4.30'da verilen koşullar kullanılarak argon akış hızı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.30 Co tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik Asit	Formik asit, 20.0 M
UV aydınlatma süresi	120 sn.
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C

Yapılan çalışmalar sonucu oluşturulan Şekil 4.37'de görüldüğü üzere akış hızı ile sinyal yüksekliği arasında doğru orantı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen sinyalin dar oluşu, uçucu türevlerin kısa sürede tamamen taşınabildiğini göstermektedir. Kullanılan sistemin el verdiği en yüksek akış hızı olan 3250 ml/dk. optimum gaz akış hızı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.37 UBO-AAS sistemi ile Co tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Co derişimi: 2.0 mg/l)

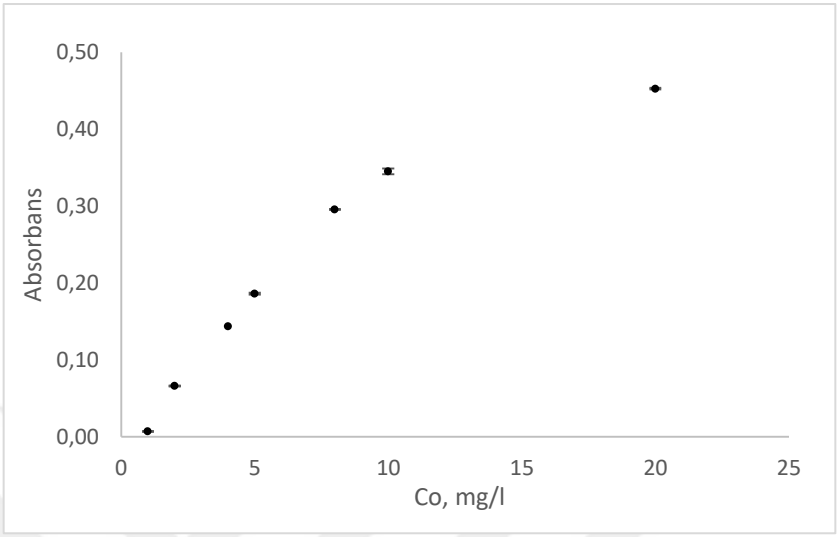
4.3.3.7 Sistemin Analitik Performansı

Optimum koşullar altında UBO-AAAS sisteminin Co tayini için analitik performansı değerlendirilmiş ve tayin limitleri belirlenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan parametreler Çizelge 4.31'de verilmiştir.

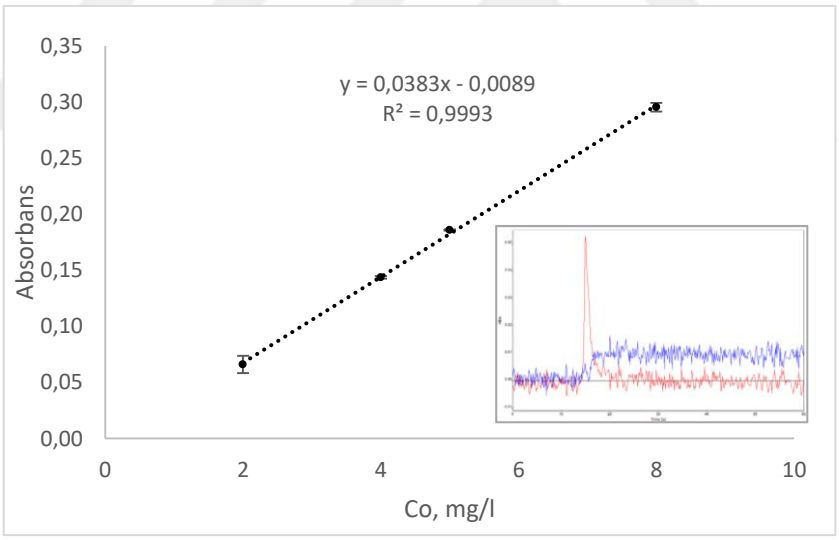
Çizelge 4.31 Co tayini için UBO-AAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 20.0 M
UV aydınlatma süresi	120 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Degaz süresi	30 sn.
Gaz akış hızı	3250 ml/dk.

Çalışma sonucu oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 4.38 ve 4.39'te verilmiş, doğrusal kalibrasyon aralığının oldukça dar olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.38 Co için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.39 Co için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Sistemin analitik performansı Çizelge 4.32'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.32 Co tayini için optimum şartlar altındaki UBO-AAS sisteminin analitik performansı

LOD	0.61 mg/l
LOQ	2.0 mg/l
R^2	0.9993
Doğru denklemi	y = 0.0383x – 0.0089
Doğrusal derişim aralığı	2.0-8.0 mg/l

4.3.4 Yöntem Karşılaştırması

Co tayini için AAAS, YKT-AAAS ve UBO-AAS yöntemleri optimize edilmiş ve bu şartlarda belirlenen tayin limitlerine Çizelge 4.33'te karşılaştırmalı olarak yer verilmiştir.

Çizelge 4.33 Co tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması

Yöntem	**LOD**	**LOQ**	**R^2**	**Geliştirme**
AAAS	94.7 µg/l	315.7 µg/l	0.9993	-
YKT-AAAS	24.2 µg/l	80.6 µg/l	0.9991	3.9
UBO-AAS	0.61 mg/l	2.0 mg/l	0.9993	0.16

Çizelge incelendiğinde, YKT entegrasyonu ile AAAS duyarlılığının 3.9 kat arttığı görülmektedir. Kuvars tüplerin kolay temin edilebilir ve ekonomik oluşu, yöntemin uygulanabilirliğini arttırmaktadır. YKT-AAAS yöntemi ile elde edilen sonuçların aksine UBO-AAS sistemi ile AAAS sistemine kıyasla daha yüksek tayin limitleri elde edilmiş, bu yöntemin Co tayini için duyarlı olmadığı belirlenmiştir. Ancak matrikste bulunan analitin uçucu bileşen oluşturma yöntemi ile matriks etkilerinden uzak, yüksek doğrulukta tayin edilebileceği düşünüldüğünde UBO-AAS diğer iki yönteme nazaran avantaj sağlamaktadır.

4.4 Nikel

4.4.1 AAAS

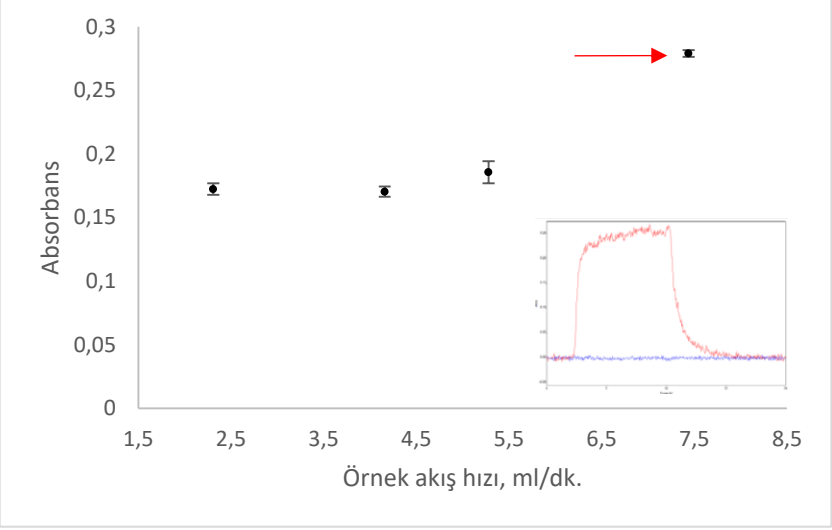
Ni tayini için AAAS sisteminin örnek akış hızı ile asetilen akış hızı parametrelerinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra sistemin LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır.

Ni elementinin absorpsiyon dalgaboylarından 232.0 nm kullanılmış, lambanın çalışma akımı 10.0 mA ve slit aralığı 0.5 nm olarak belirlenmiştir.

4.4.1.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

AAAS sisteminin duyarlılığını etkileyen en önemli parametre sıvı çözeltinin sisleşme verimidir. Farklı örnek akış hızlarında sürdürülen optimizasyon çalışması ile maksimum sisleşme verimi elde edilmesi amaçlanmıştır.

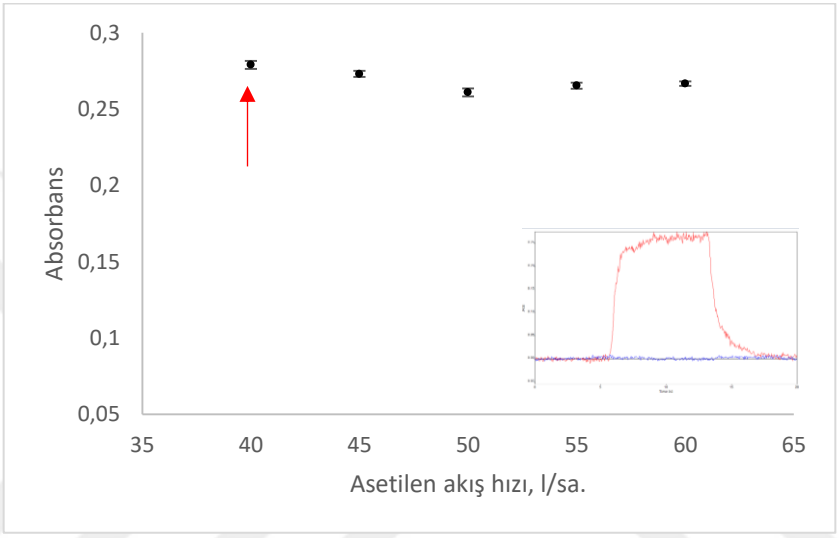
Örnek akış hızı ile birlikte absorbans değerlerindeki değişim Şekil 4.40'da görülmektedir. Çalışma sırasında elde edilebilen en yüksek örnek akış hızı olarak 7.5 ml/dk. optimum akış hızı olarak belirlenmiştir. Çalışmalar süresince asetilen akış hızı 40 l/sa. olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.40 AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 10.0 mg/l)

4.4.1.2 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Sıvı çözelti içerisindeki analitler asetilen-hava alevinde moleküler bağlarının kırılması sonucu atomlaşarak atomik absorbans gerçekleştirirler. Elementlerin atomlaşmaları için gereken sıcaklık farklılık göstermekte, gereken sıcaklık değeri asetilen/hava oranı değiştirilerek sağlanmaktadır. Bu çalışmada nikelin absorbans miktarları ile asetilen akış hızı arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu optimizasyon çalışması 40-60 l/sa. asetilen akış hız değerleri arasında yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.41'de görülmektedir.



Şekil 4.41 AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 10.0 mg/l)

Elde edilen sonuçlar ışığında Ni elementinin 40 l/sa. asetilen akış hızında maksimum atomlaşma gösterdiği belirlenmiş ve aşırı yakıt kullanımını önlemek amacıyla bu değer optimum akış hızı olarak seçilmiştir. Optimizasyon çalışması süresince örnek akış hızı 7.5 ml/dk. olarak sabit tutulmuştur.

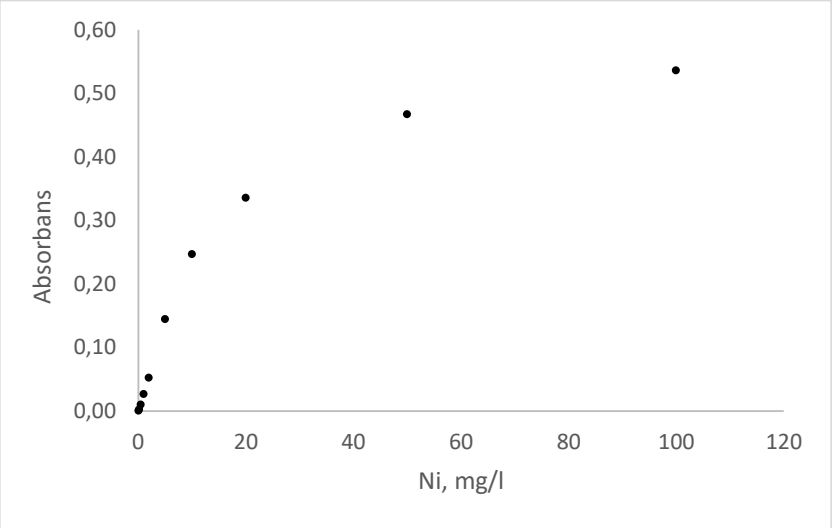
4.4.1.3 Sistemin Analitik Performansı

Ni elementi tayini için AAAS sisteminin değişken parametreleri optimize edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında sistemin tayin limitleri belirlenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan parametreler Çizelge 4.34'te verilmiştir.

Çizelge 4.34 Ni tayini için AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

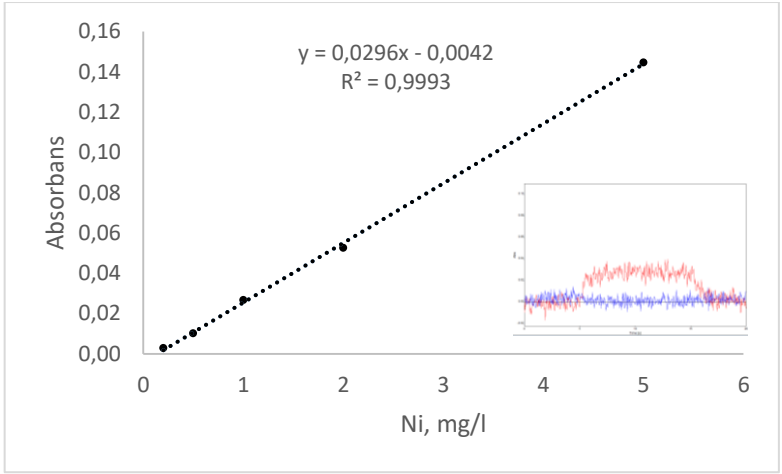
Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.

0.10-100.0 mg/l derişim aralığında Ni standart çözeltileri hazırlanmış ve Çizelge 4.34'te verilen koşullar altındaki absorbans değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.42 Ni için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi

Şekil 4.43'te 0.20-5.0 mg/l derişim aralığında oluşturulan kaibrasyon doğrusu görülmektedir. AAAS sisteminin optimum şartlardaki tayin limitleri ise Çizelge 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.43 Ni için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Çizelge 4.35 Ni tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin tayin limitleri

LOD	70.2 µg/l
LOQ	234.1 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.296x – 0.0042
R^2	0.9993
Doğrusal derişim aralığı	0.20-5.0 mg/l

4.4.2 YKT-AAAS

AAAS sisteminin Ni elementine olan duyarlılığını arttırmak amacıyla laboratuvar üretimi YKT Bölüm 3.4'te belirtilen şekilde sisteme eklenmiştir. Sistem parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yürütülmüş ve optimum koşullar altında sistemin tayin limitleri belirlenmiştir.

Çalışma süresince oyuk katot lamba çalışma akımı 10.0 mA, slit aralığı ise 0.5 nm değerine ayarlanmış, 232.0 nm dalgaboyu çalışma değeri olarak seçilmiştir. Örnek akış hızı AAAS yönteminde belirlenen optimum değeri olan 7.5 ml/dk. de sabit tutulmuştur. Kullanılan YKT'nin uzunluğu 130 mm iç çapı ise 18.0 mm dir.

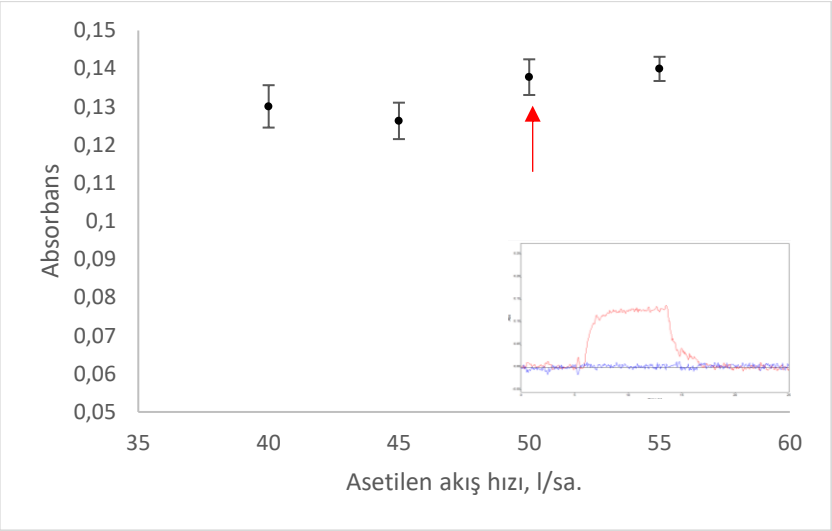
4.4.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Bölüm 4.1.2.5'te belirtildiği gibi asetilen akış hızının sistemin duyarlılığı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Çizelge 4.36 Ni tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Çizelge 4.36'da verilen koşullar altında asetilen akış hızı optimizasyonu çalışılmıştır. Farklı akış hızları ile elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.44'te verilmiştir. 50 l/sa. akış hızı çalışma değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.44 YKT-AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l).

4.4.2.2 YKT Yüksekliği Optimizasyonu

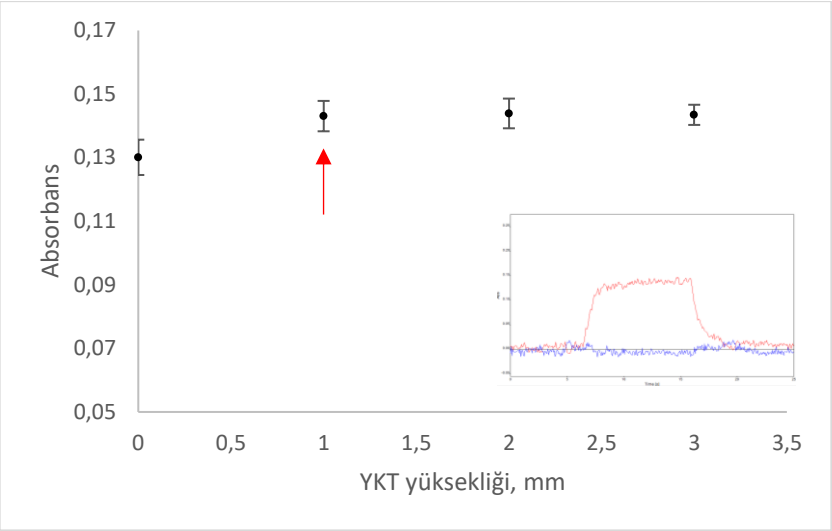
AAAS sisteminde elde edilen sinyallerin yüksekliğini etkileyen önemli parametrelerden biri Bölüm 4.1.2.3'te detaylı olarak anlatılmış olan YKT yüksekliğidir. Bu optimizasyonda YKT ile alev başlığı arasındaki mesafenin YKT içerisindeki atom yoğunluğuna ve sistem duyarlılığına etkisi incelenmiştir.

YKT'nin alev başlığı üzerindeki yüksekliği, alev başlığının dikey hareketi ile ayarlanmakta ve 1.0 mm aralıklarla değişmektedir. Bu çalışma süresince kullanılan sabit parametreler Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Çizelge 4.37 Ni tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	50 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm

Bir dizi deneme sonucunda farklı YKT yüksekliklerinde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve 1.0 mm'lik mesafenin sinyal büyüklüğünde %10 artış sağladığı tespit edilmiştir. Şekil 4.45'te optimizasyon çalışması grafiksel olarak özetlenmiştir.



Şekil 4.45 YKT-AAAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l)

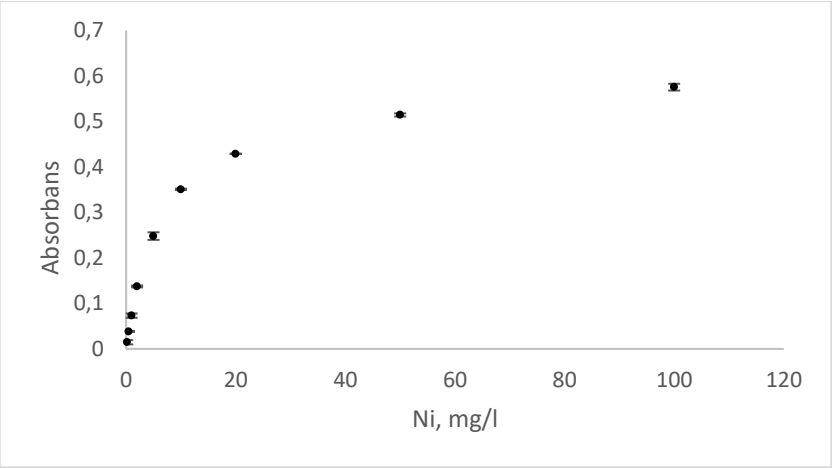
4.4.2.3 Sistemin Analitik Performansı

Ni tayini için YKT-AAAS sisteminin sahip olduğu parametreler optimize edilmiştir. Çizelge 4.38'de özetlenen optimum koşullar altında sistemin tayin limitleri belirlenmiştir.

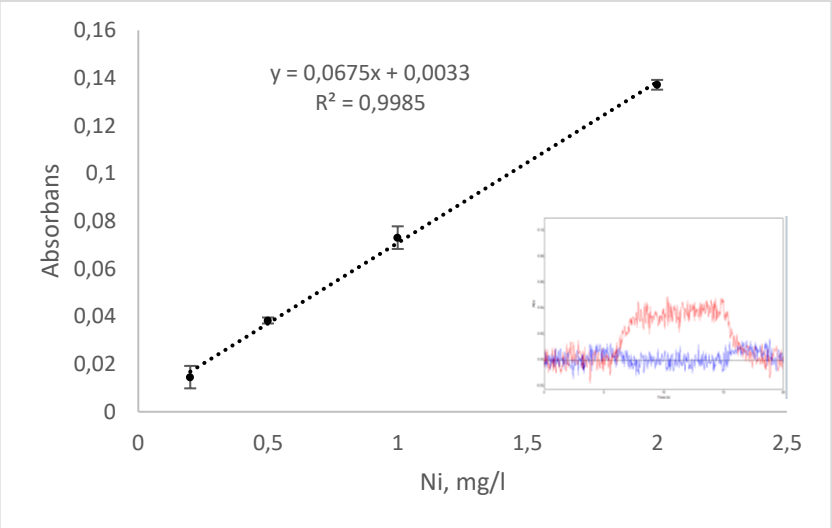
Çizelge 4.38 Ni tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	50 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	1.0 mm

Optimum koşullar altında 0.20-100.0 mg/l derişim aralığında hazırlanan Ni standart çözeltileri analiz edilmiştir. Ni derişimine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon eğrisi ile doğrusal derişim aralığı sırasıyla Şekil 4.46 ve 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.46 Ni için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.47 Ni için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu.

Çalışmanın son basamağı olarak sistemin optimum şartlarda sahip olduğu tayin limitleri hesaplanmış ve Çizelge 4.39'da yerini almıştır.

Çizelge 4.39 Ni tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin tayin limitleri

LOD	55.6 µg/l
LOQ	185.3 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.0675x + 0.0033
R^2	0.9985
Doğrusal derişim aralığı	0.20-2.0 mg/l

4.4.3 UBO-AAS

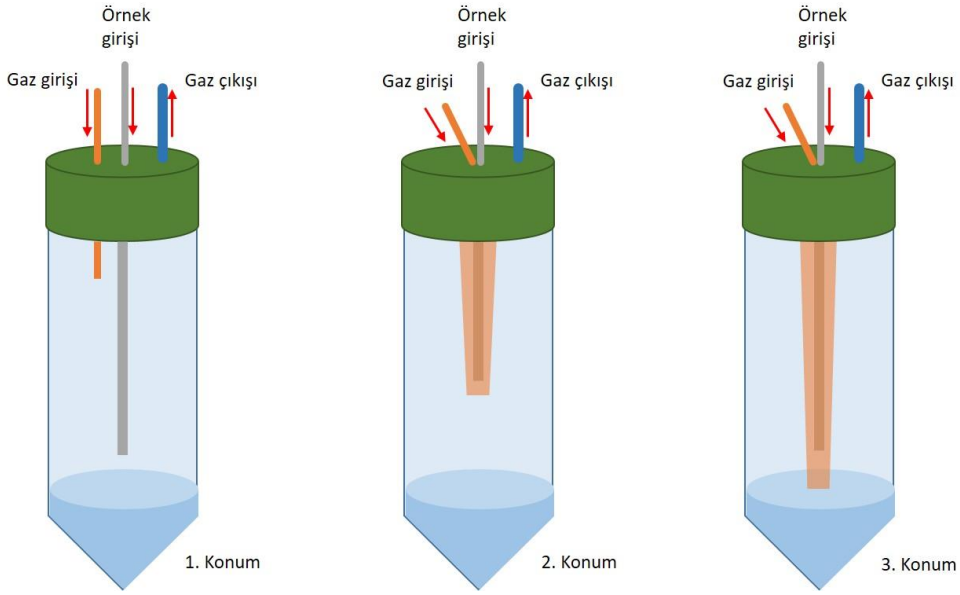
Çalışmanın bu kısmında ise Bölüm 3.4'te açıklanan UBO-AAS sisteminin parametrelerine ilave olarak asit karışım oranları, sodyum hidroksit derişimi ve GSA'nın gaz giriş konumunun Ni elementinin tayini için sistemin analitik performansına etkisi incelenmiştir. Ayrıca, su ve toprak örneklerinde geri kazanım çalışmaları yürütülmüş ve farklı metallerin Ni tayini üzerindeki girişim etkileri belirlenmiştir. Çalışmalar boyunca Varian marka multi oyuk katot lamba kullanılmış, dalgaboyu 232.0 nm, slit aralığı 0.5 nm ve çalışma akımı 10.0 mA olarak belirlenmiştir.

4.4.3.1 Gaz Giriş Konumu Optimizasyonu

UV reaktör içinden çıkan örnek çözeltisi, çözünmüş olarak uçucu analit bileşikleri içermektedir. Bu bileşikler GSA içinde çözeltiden ayrılarak bir taşıyıcı gaz yardımıyla kuvars tüpe taşınmaktadır. Çalışmalarda simetrik ve yüksek absorpsiyon değerlerine sahip sinyaller elde edebilmek için GSA'da biriken bu uçucu bileşiklerin çok kısa bir süre zarfında tamamen taşınması gerekmektedir. Bu nedenle taşıyıcı gazın GSA üzerindeki giriş konumu önemli bir parametredir. Farklı giriş/çıkışlı GSA'lar karşılaştırılırken kullanılan sabit parametreler Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.40 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde yürütülen gaz giriş konumu optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

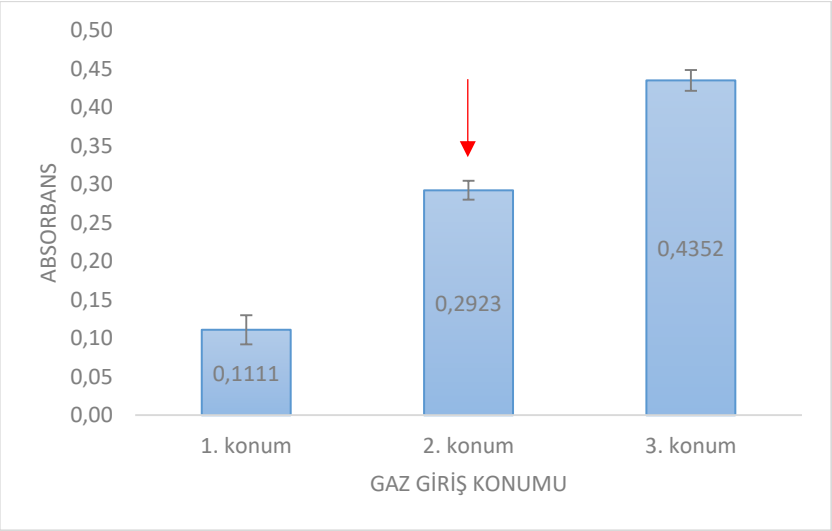
Ni derişimi	2.0 mg/l
Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 25.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.



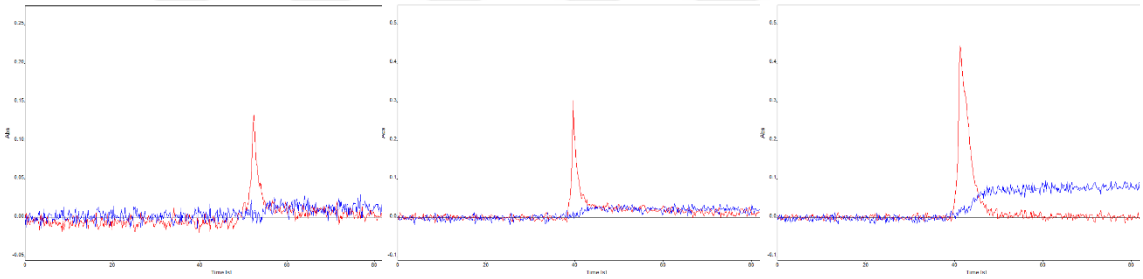
Şekil 4.48 Farklı gaz giriş konumlarına sahip GSA tasarımları

Bu çalışmada gaz giriş konumları farklı aynı özellikte ve dizaynda üç GSA sistemi incelenmiştir ve kullanılan GSA tasarımları Şekil 4.48'de gösterilmiştir. İlk çalışmada taşıyıcı gaz GSA üst kısmından verilen taşıyıcı gazın GSA'da bulunan çözeltiden ayrılabilmiş uçucu bileşikleri kuvars tüpe sürüklemesi amaçlanmış, çözeltinin herhangi bir şekilde dağılması engellenmiştir. İkinci tasarımda taşıyıcı gaz, UV reaktörden çıkan çözeltinin aktarıldığı kısa bir tüpün içerisinden geçirilmiştir. Gaz girişinin sıvı yüzeyine uzaklığı azaltılarak sıvı yüzeyinden ayrılan uçucu bileşiklerin hızlı bir şekilde sürüklenmesi amaçlanmıştır. Son tasarımda ise uzun bir tüp kullanılmış ve taşıyıcı gazın dipteki çözeltiyle tamamen karışarak aynı zamanda çözeltiyi mekanik olarak karıştırması amaçlanmıştır.

Çalışma sonucunda her bir GSA ile elde edilen absorbans değerleri ve sinyaller sırasıyla Şekil 4.49 ve 4.50'de verilmiştir. 3. tip GSA da 1. tipe kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek absorbans gözlenmiştir. Fakat yüksek gaz akış hızından dolayı sıvı örnek GSA içinde dağılmakta ve bazı durumlarda atomlaştırıcıya giden hat üzerinde sıvı birikmesine neden olmaktadır. Bu sebeple 3. tip tasarımın kullanımından vazgeçilmiş ve 2. tip tasarım kullanılmıştır.



Şekil 4.49 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen gaz giriş konumu optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l)



a) 1. konum b) 2. konum c) 3. konum

Şekil 4.50 Gaz giriş konumu optimizasyonunda farklı konumlarda elde edilen sinyaller

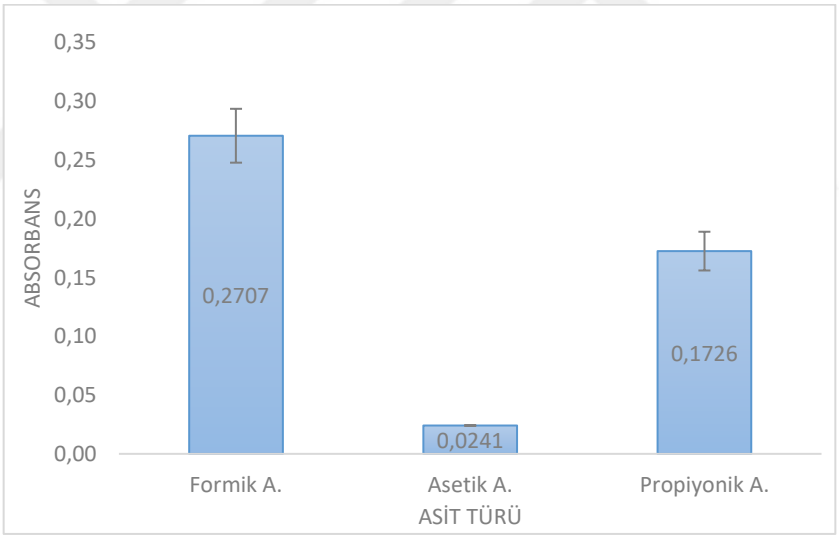
4.4.3.2 Düşük Molekül Kütleli Organik Asit (DMAOA) Türünün Belirlenmesi

Bu yöntemde analitlerin UV ışık yardımıyla uçucu türevlerine dönüştürülmesi amacıyla düşük molekül kütleli organik asitler kullanılmaktadır [60]. Her analit için en uygun asidin belirlenmesi gerekmektedir. Optimizasyon çalışmaları sırasında Çizelge 4.41'deki sabit koşullar kullanılmıştır.

Çizelge 4.41 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Ni derişimi	2.0 mg/l
Çözelti miktarı	2.0 ml
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Organik asitlerdeki karbon zinciri büyüdükçe gereken aydınlatma süresi de artmaktadır. 240 saniyelik aydınlatma süresinde Ni elementi için incelenmiş olan üç asit arasından formik asidin en uygun organik asit olduğu görülmüştür. Çalışmada her asidin 6.0 M'lık çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 4.51 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için yürütülen organik asit türü optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/L)

4.4.3.3 Organik Asit Derişimi Optimizasyonu

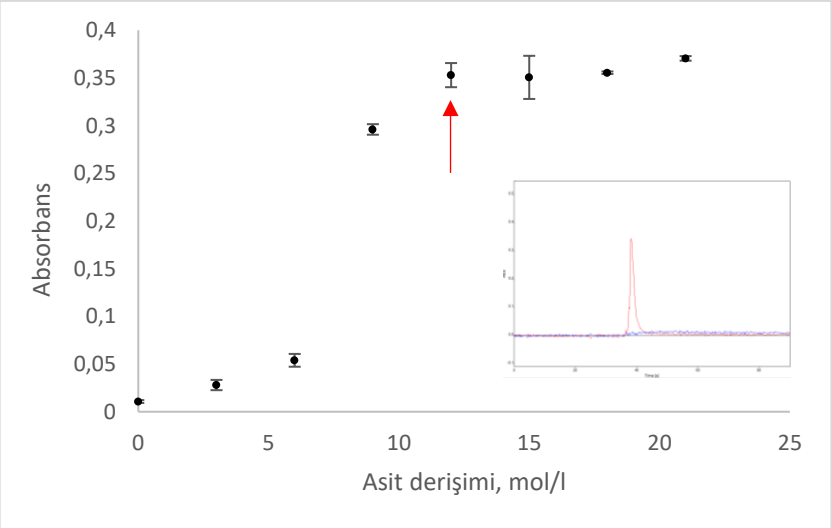
Çalışılan analit için en uygun organik asidin belirlenmesinden sonra asit derişiminin optimize edilmesi gerekmektedir. Organik asitler UV ışığı altında radikaller vermekte ve bu radikaller ya kendi aralarında tekrar birleşmekte ya da analit(ler) ile reaksiyon vermektedir. Ortamdaki asit derişiminin artması bu yarışmalı reaksiyon sonucu oluşacak uçucu analit bileşiklerinin miktarını arttırmaktadır [60]. Uçucu türev oluşumunu

arttırarak sistem duyarlılığını iyileştirmek amacıyla Çizelge 4.42'de verilen koşullar altında asit derişimi optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 4.42 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar.

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Bu çalışmada daha yüksek asit derişimlerinde sinyallerin yüksekliğinde artış olmazken, Ni sinyalinde genişleme ve döteryum sinyalinde artış görülmüştür. Şekil 4.52'de görüldüğü gibi asit derişiminin elde edilen sinyalin yüksekliğini doğrudan etkilemektedir. Düşük derişimlerde uçucu türev miktarı yetersiz kalmış buna karşın 6.0 M ile 9.0 M derişimlere karşılık alınan absorpsiyon değerleri arasında yaklaşık 5 kat fark görülmüştür. 13.0 M ve daha derişik asit çözeltileri ise benzer yükseklikte sinyaller oluşturmuşlardır. Bu nedenle en uygun formik asit derişimi 13.0 M olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.52 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l)

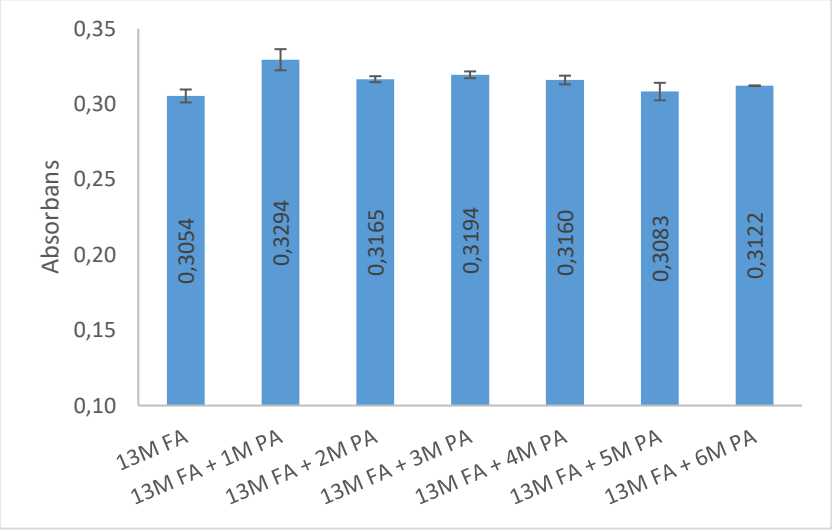
4.4.3.4 Asit Karışımı Optimizasyonu

Uygun asit türü ve derişimi belirlendikten sonra asit karışımlarının analit sinyali üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla daha önceki çalışmada optimum değer olarak belirlenen 13.0 M formik asit içeren örnek çözeltilerine farklı derişimlerde propiyonik asit ilave edilmiş ve etkileri incelenmiştir. Çalışmada Çizelge 4.43'te özetlenen optimum koşullar kullanılmıştır.

Çizelge 4.43 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit karışımı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Şekil 4.53'te görüldüğü üzere örnek çözeltiye 13.0 M formik asit ilave olarak eklenen 1.0 M propiyonik asidin sinyal şeklinde bir genişlemeye neden olmaksızın pik yüksekliğinde % 8'lik bir artış sağladığı belirlenmiştir.



Şekil 4.53 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen organik asit karışımı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l)

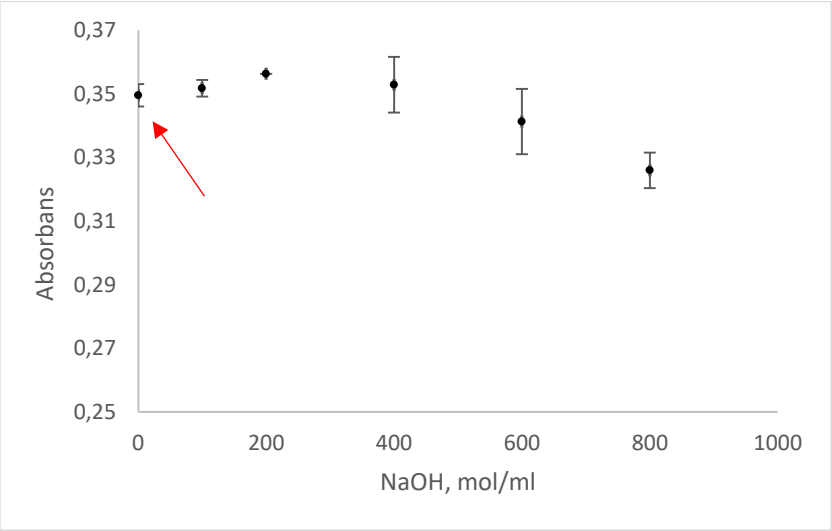
4.4.3.5 Sodyum Hidroksit Derişimi Optimizasyonu

Organik asit içeren çözeltiye baz ilavesi ile belirtilen asitlerin tuzları meydana gelmekte ve ortamın tampon kapasitesi değiştirilmektedir. Çözeltinin iyonik dengesinin uçucu bileşik oluşumuna etkisinin incelenmesi amacıyla baz olarak farklı derişimlerde NaOH içeren asitlendirilmiş örnek çözeltileri hazırlanmıştır. Çizelge 4.44'te belirtilen koşullar altında UBO-AAS sisteminde analiz edilmişlerdir.

Çizelge 4.44 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen HCOONa derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 13.0 M Propiyonik asit, 1.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Şekil 4.54'te verilen grafikte optimizasyon sonucunda çözeltiye eklenen sodyum hidroksit miktarının absorbans üzerinde belli bir derişime kadar az miktarda artış sağladığı, daha yüksek baz derişimlerinde ise ortamdaki asit miktarının azalmasından dolayı sinyal seviyesinde ciddi bir azalmaya yol açtığı gözlenmiştir. Yöntem üzerinde pozitif bir katkısının bulunmaması nedeniyle bu yöntemin kullanılmamasına karar verilmiştir.



Şekil 4.54 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen sodyum hidroksit derişimi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 2.0 mg/l)

4.4.3.6 UV Aydınlatma Süresi Optimizasyonu

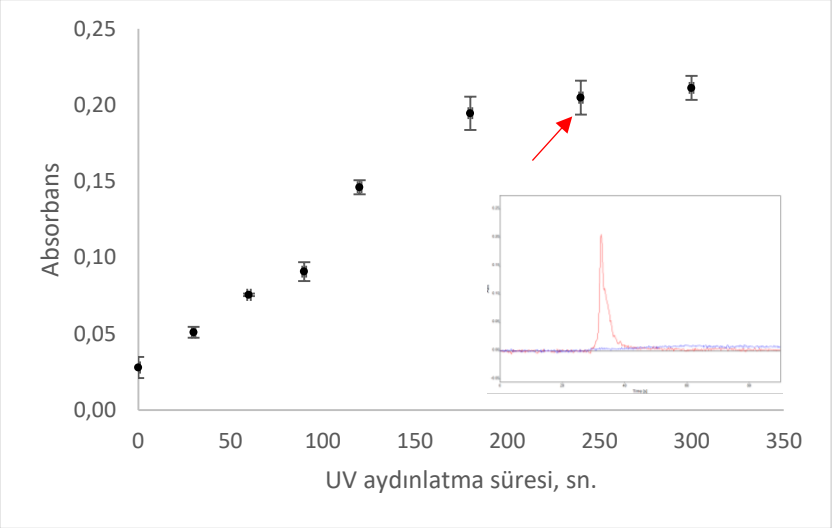
Bölüm 4.3.3.3'te belirtildiği gibi UV aydınlatma süresi sistem duyarlılığı üzerine etki eden parametrelerdendir ve optimize edilmesi gerekmektedir. Uçucu türev oluşumunun maksimum seviyede gerçekleştiği optimum aydınlatma süresini bulmak amacıyla asitlendirilmiş nikel standart çözeltileri farklı sürelerle UV ışığa maruz bırakılmış ve absorbans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimizasyon çalışması Çizelge 4.45'te belirtilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.45 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 13.0 M Propiyonik asit, 1.0 M
Degaz süresi	30 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Şekil 4.55'te artan aydınlatma sürelerinin uçucu türev oluşumu üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Asitlendirilmiş çözeltinin UV ışık ile etkileşimi artması aynı oranda sinyal yüksekliğinin de artmasına neden olmaktadır. Elde edilen sinyallerin absorbans değerleri

240 saniyenin ardından sabit kalmıştır. Bu nedenle 240 sn. optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.55 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l)

4.4.3.7 Degaz Süresi Optimizasyonu

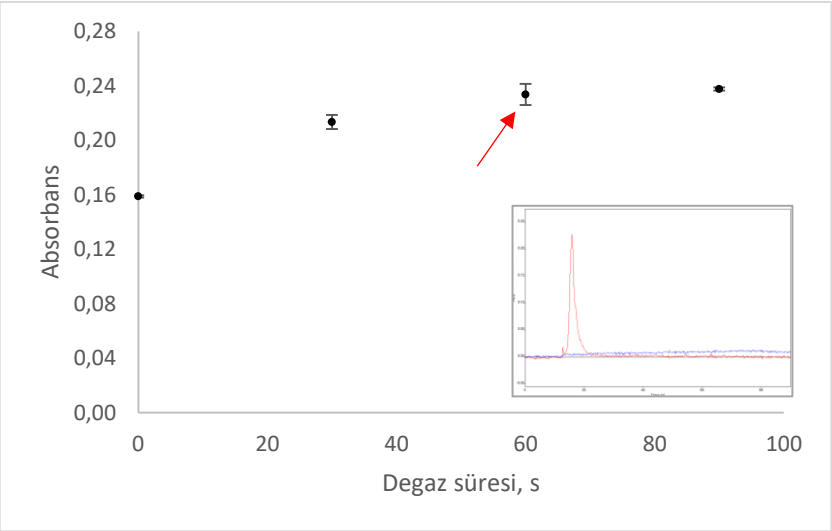
Optimum koşullar altında uçucu analit türevlerinin oluşturulması sonrası bu bileşiklerin sıvı matriksten etkin bir şekilde ayrıştırılması gerekmektedir. Bu ayrışma işlemini kolaylaştırmak amacıyla ultrasonik degaz işlemi kullanılmıştır.

Çizelge 4.46 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 13.0 M Propiyonik asit, 1.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Çizelge 4.46'da verilen optimum koşullar altında sürdürülen optimizasyon çalışmaları sonucunda degaz işleminin, UV aydınlatma sonucunda oluşan uçucu türevlerin sıvı matriksten ayrılmasında etkili olduğu görülmüştür. Şekil 4.56'da görüldüğü gibi 60 sn. süreyle uygulanan degaz işlemi sonucunda absorbans değerinde degaz işlemi

uygulanmayan örneklere kıyasla %44 artış gözlenmiştir. Bu sürenin artması sinyal değerlerinde fark oluşturmamış, bu nedenle 60 sn. değeri optimum degaz süresi olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.56 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen degaz süresi optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l)

4.4.3.8 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu

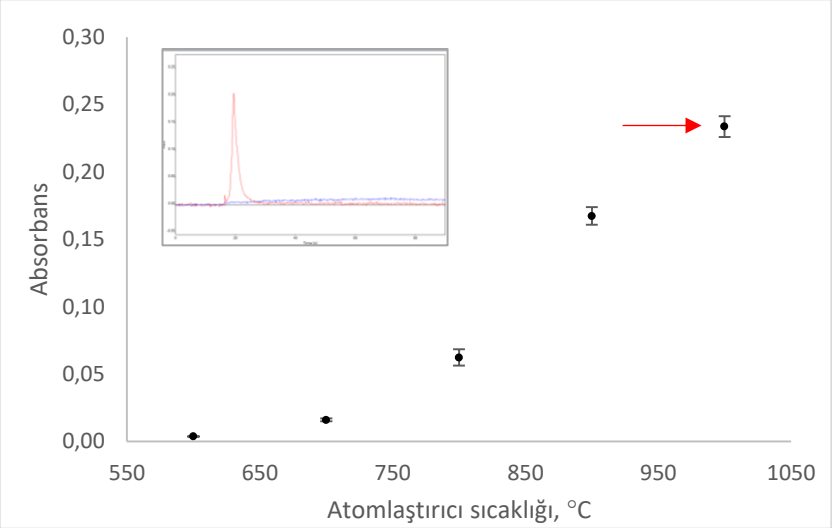
Sistemde elde edilen atomlaşmanın maksimum seviyede gerçekleşmesi amacıyla Çizelge 4.47'de belirtilen optimum koşullar altında atomlaştırıcı sıcaklığının optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.47 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 13.0 M Propiyonik asit, 1.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	60 sn.
Taşıyıcı gaz akış hızı	2140 ml/dk.

Şekil 4.57'de de görüleceği üzere 600 °C sıcaklıkta sinyal görülmezken sıcaklık arttıkça sinyalde büyük bir artış gözlemlenmiştir. Bu çalışmada optimum atomlaştırıcı sıcaklığı

1000 °C olarak belirlenmiştir. Kullanılan ısıtıcı mantonun maksimum sıcaklığının 1000 °C olması sebebi ile daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır.



Şekil 4.57 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l)

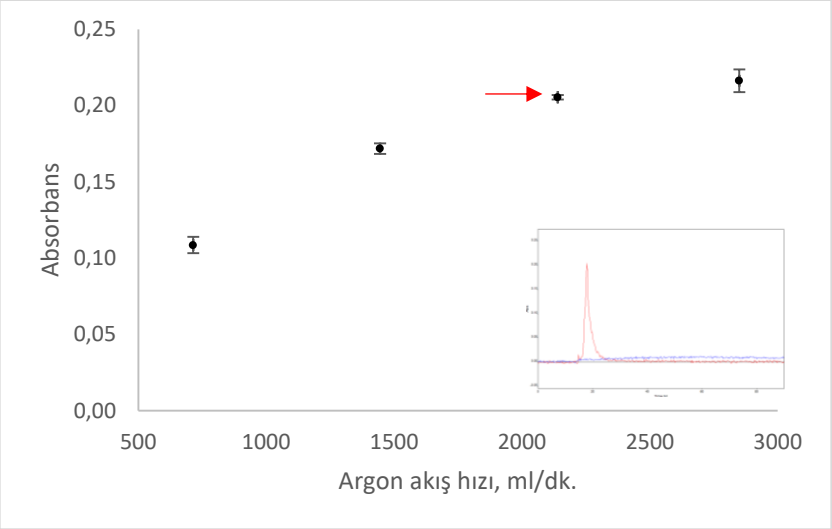
4.4.3.9 Argon Akış Hızı Optimizasyonu

Sıvı matriksten ayrılan uçucu bileşiklerin taşınması amacıyla kullanılan argon gazının akış hızı optimize edilerek uçucu bileşiklerin mümkün olduğunca kısa sürede aktarılması ve keskin pikler elde edilmesi amaçlanmaktadır. Optimizasyon boyunca kullanılan sistem parametreleri Çizelge 4.48'de görülmektedir.

Çizelge 4.48 Ni tayini için UBO-AAAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Ni derişimi	0.50 mg/l
Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 13.0 M Propiyonik asit, 1.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Degaz süresi	60 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazının optimum akış hızı 2140 ml/dk. olarak bulunmuştur. Şekil 4.58'de görüldüğü üzere daha düşük akış hızlarında sinyal yüksekliği azalırken daha yüksek akış hızlarında sinyal yüksekliği sabit kalmaktadır.



Şekil 4.58 UBO-AAS sistemi ile Ni tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 0.50 mg/l)

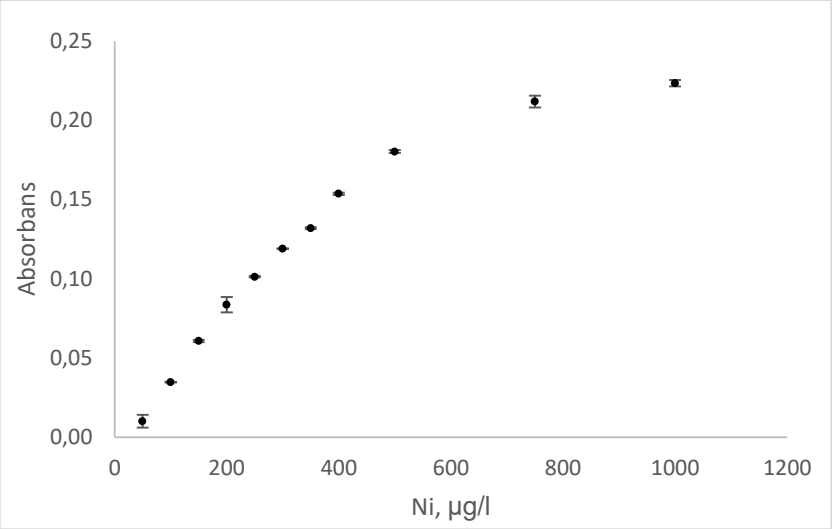
4.4.3.10 Sistemin Analitik Performansı

Sadece formik asit ve propiyonik asit içeren blank çözeltiler hazırlanmış ve sistemdeki analizleri sonucu özellikle propiyonik asitin yüksek miktarda Ni içerdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışmalarda propiyonik asit kullanımından vazgeçilmiştir. Sistemdeki tüm parametrelerin optimizasyonu tamamlandıktan sonra Çizelge 4.49'da verilen optimum koşullar altında sistemin analitik performansı tespit edilmiştir.

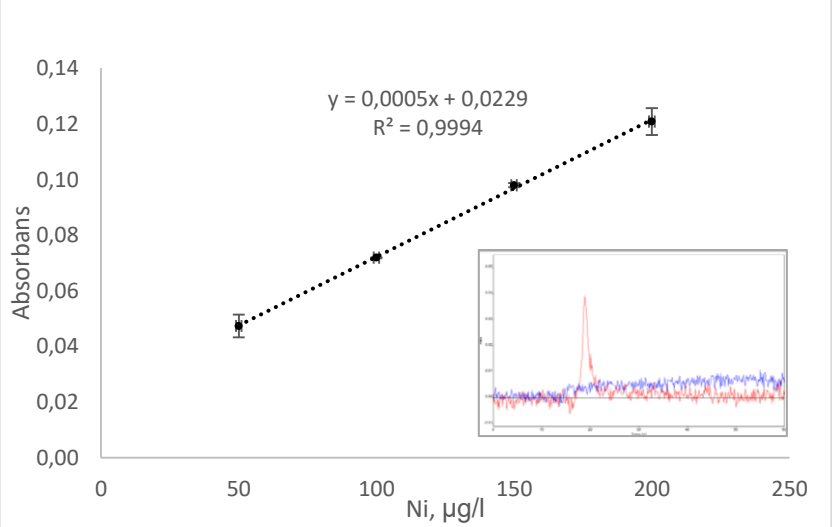
Çizelge 4.49 Ni tayini için UBO-AAS sistemindekullanılan optimum şartlar

Çözelti miktarı	2.0 ml
Organik asit	Formik asit, 13.0 M
UV aydınlatma süresi	240 sn.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Degaz süresi	60 sn.
Argon akış hızı	2140 ml/dk.

Farklı nikel derişimleri ile elde edilen absorbansların oluşturduğu kalibrasyon grafiği Şekil 4.59'da verilmiştir. 50.0-200.0 µg/l aralığında derişim ile absorpsiyon arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir.



Şekil 4.59 Ni tayini için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.60 Ni için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Nikel tayini için UBO-AAS sisteminin sahip olduğu LOD ve LOQ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.50'de verilmiştir.

Çizelge 4.50 Ni tayini için optimum şartlar altındaki UBO-AAS sisteminin analitik performansı

LOD	9.5 µg/l
LOQ	31.8 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.0005x + 0.0229
R^2	0.9994
Doğrusal derişim aralığı	50.0-200.0 µg/l

Yöntemin validasyonunu gerçekleştirmek amacıyla EU-L-2 sertifikalı referans madde analiz edilmiştir. Çalışmada standart katma yöntemi kullanılmıştır. Çizelge 4.51'deki sonuçlardan da görüldüğü üzere elde edilen sonuçlar sertifikalı referans maddenin güven aralığı içerisinde yer almaktadır.

Çizelge 4.51 UBO-AAS sisteminde Sertifikalı Referans Madde (CRM) içerisindeki Ni tayini

Sertifikalı Referans Madde	**Sertifikalı Sonuç, ppm**	**Bulunan Sonuç, µg/l**
EU-L-2	8.20 ± 0.20	8.50 ± 0.48

4.4.3.11 Su Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları

Sistemin tayin limitleri belirlendikten sonra analit sinyali üzerine matriks bileşenlerinin etkisinin tespiti amacı ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanım verimlerinin belirlenmesi amacıyla deiyonize su ve musluk suyu kullanılarak 100.0, 200.0, 300.0 ve 500.0 µg/l olmak üzere dört farklı derişimde analit çözeltileri hazırlanmıştır. Yüzde geri kazanım değerleri Çizelge 4.52'de verilmiştir.

Çizelge 4.52 Geri kazanım çalışmasında elde edilen sonuçlar

Ni derişimi	**Geri Kazanım, %**	**Standart Sapma**
100.0 µg/l	104.0	± 3.4
200.0 µg/l	95.1	± 8.5
300.0 µg/l	104.7	± 7.5

500.0 µg/l	102.1	± 8.9

Çizelgeda görüldüğü üzere farklı derişimlerde geri kazanım verimleri yaklaşık %100 bulunmuştur. Bu durum belirtilen tayin sisteminde matriks bileşenlerinin analitin tayini üzerinde olumsuz bir etki oluşturmadığını göstermektedir.

4.4.3.12 Toprak Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları

Yöntemin toprak numunelerinde uygulanabilirliğini belirlemek amacı ile toprak numunelerine farklı derişimlerde Ni içeren standart çözeltiler eklenerek denemeler yapılmıştır. Toprak örnekleri, ekstraksiyon etkinliğini arttırmak amacıyla öncelikle havanda öğütülmüş ve ardından 100 µm por çapına sahip bir elekten geçirilmiştir. Elek altında kalan ince taneli topraktan her biri 0.50 g olan örnekler alınmış ve üzerlerine 100.0 µL hacimde 50.0, 100.0 ve 200.0 mg/l derişimlerinde Ni standart çözeltileri eklenmiştir. Örnekler 50 °C sıcaklıktaki etüvde 60 dakika bekletilerek kurutulmuştur. Tamamen kuruyan örnekler 10.0 mL hacminde 13.0 M formik asit çözeltisi ile yıkanarak santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Bu işlemden sonra, örnekler mekanik karıştırıcıda 10 dakika çalkalandıktan sonra 6000 rpm dönüş hızında 2.0 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Üstte kalan sıvı 0.45 µm gözenek boyutundaki enjektör filtresinden süzülerek 13.0 M formik asit çözeltisi ile 5 kat seyreltilmiştir. Seyreltme sonrası Ni derişimleri sırasıyla 100.0, 200.0 ve 400.0 µg/l olarak ayarlanmıştır. Seyreltme işleminin ardından örnekler sisteme gönderilmiş ve optimum koşullar altında analiz edilmiştir. Başka bir toprak örneği ise Ni standart çözeltisi eklenmeksizin aynı işlemlerden geçirilerek blank çözelti hazırlanmıştır. Sonuçlardan elde edilen grafiğin R^2 değeri ve doğru denklemi sırasıyla 0.9992 ve y = 0.0004x + 0.0174 tür. Standart katma çalışmasının ardından 100.0, 200.0 ve 400.0 µg/l Ni içeren standart çözeltileri analiz edilmiş ve R^2 = 0.9995 ve y = 0.0004x +0.0214 değerleri bulunmuştur.

Elde edilen doğru denklemlerinin eğimlerinin eşit olması toprak örnekleri için bir matriks etkisinin bulunmadığını ve doğrudan kalibrasyon yönteminin kantitatif tayinlerde kullanılabileceğini göstermektedir. Çizelge 4.53'te, organik asit ile ektraksiyon işleminin yüksek verimde gerçekleştiği ve düşük RSD değerleri ile de yöntemin yüksek kesinliğe sahip olduğu görülmektedir.

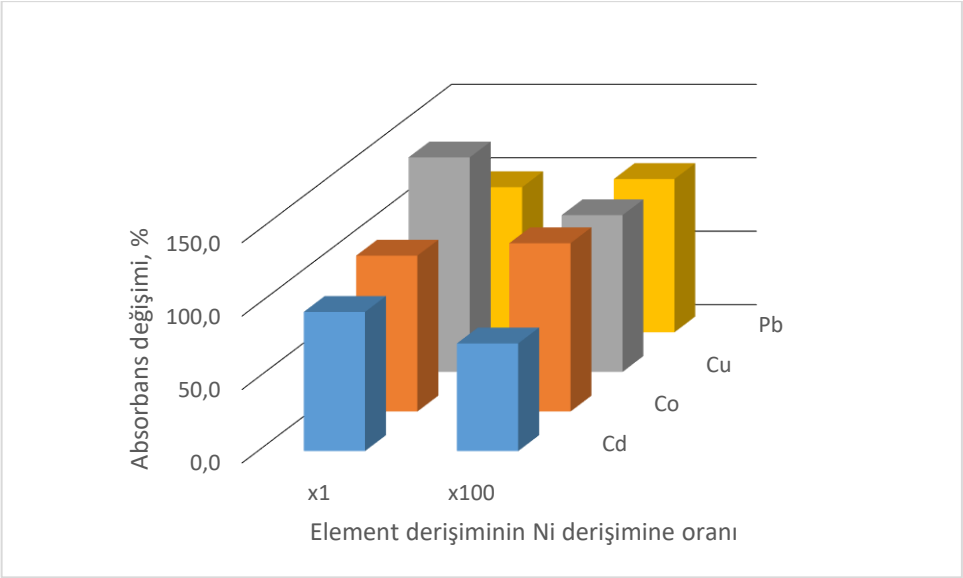
Çizelge 4.53 Su ve toprak örneklerindeki geri kazanım ve yüzde bağıl standart sapma (%BSS) sonuçları

Örnek	Ni Derişimi	Geri Kazanım, %	%BSS
Musluk suyu	100.0 µg/l	104.0	3.4
Musluk suyu	200.0 µg/l	95.1	8.5
Toprak	100.0 µg/kg	95.5	3.4
Toprak	200.0 µg/kg	97.2	5.9
Toprak	400.0 µg/kg	99.6	3.7

4.4.3.13 Girişim Çalışmaları

Yöntemin ağır matriks içeren örneklerdeki performansının incelenmesi amacıyla dört farklı element ile girişim çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan çözeltilerde Ni derişimi 250.0 µg/l olarak sabit tutulurken Cd, Co, Cu ve Pb elementlerinin derişimleri 250.0 ve 25000 µg/l olarak hazırlanmıştır. Çalışmada dört element için ayrı ayrı ve karışım olarak girişim etkileri incelenmiş ve bulunan absorbans değerleri Şekil 4.61'de gösterilmiştir.

Pb elementinin düşük ve yüksek derişimlerde girişime neden olmadığı görülmüştür. Cu elementi için ise aynı derişimde absorbansta bir miktar artış olmasına rağmen yüksek derişimde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Buna karşılık Co elementinin yüksek derişimlerinde Ni absorbansında bir miktar artış gözlenirken, Cd elementinin yüksek derişiminde absorbansta önemli miktarda azalma olmuştur. Bu dört elementin birlikte bulunduğu karışım çözeltisinde ise aynı derişimlerde absorbansta artış olmuş, yüksek derişimlerde ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.61 Girişim çalışmasında kullanılan elementlerin farklı derişimlerinin Ni absorpsiyonuna etkileri

4.4.4 Yöntem Karşılaştırması

Nikel tayini için üç farklı yönteme ait analitik performansları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.54'te verilmiştir.

Çizelge 4.54 Ni tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması

Yöntem	**LOD**	**LOQ**	**R^2**	**Geliştirme**
AAAS	70.2 µg/l	234.1 µg/l	0.9993	-
YKT-AAAS	55.6 µg/l	185.3 µg/l	0.9985	1.2
UBO-AAS	9.5 µg/l	31.8 µg/l	0.9994	7.4

Çizelge 4.54'te verilen LOD ve LOQ değerleri kıyaslandığında YKT ve UBO yöntemlerinin AAAS sisteminin duyarlılığını arttırdığı görülmektedir.

Özel bir tasarıma sahip UBO-AAS sistemi ile 7.4 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Düşük molekül kütleli organik asit haricinde kimyasal kullanılmaması ile çevreci bir yöntem olmakla birlikte, sulu ve katı örneklerde elde edilen yüksek geri kazanım oranları bu yöntemin gerçek numunelere yüksek doğrulukta uygulanabilirliğini göstermektedir.

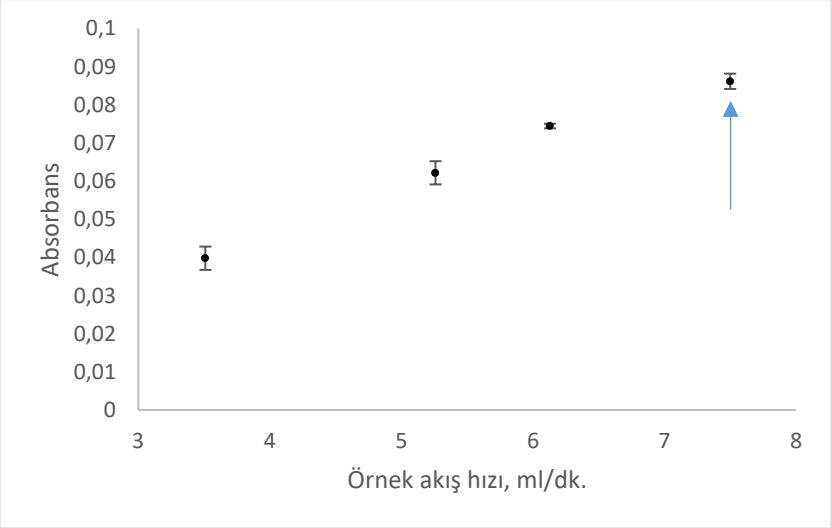
4.5 Kurşun

4.5.1 AAAS

Pb tayini için AAAS sistemindeki değişken parametreler olan örnek akış hızı ile asetilen akış hızı optimize edilmiştir. Ardından optimum şartlar altında sistem analitik performansı belirlenmiştir. Çalışmalarda Pb elementinin absorpsiyon bantlarından 283.3 nm dalga boyu kullanılmıştır. Lamba akım değeri 10.0 mA iken slit genişliği ise 0.5 nm olarak ayarlanmıştır.

4.5.1.1 Örnek Akış Hızı

Sisleşme verimini arttırmak amacıyla farklı akış hızlarında çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 4.62'de verilen grafikte artan akış hızları ile absorbans değerlerininde de doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Sistemde mümkün olan en yüksek akış hızı olan 7.5 ml/dk. optimum çalışma değeri olarak kabul edilmiştir. Çalışma sırasında asetilen akış hızı 40 L/h değerinde sabit tutulmuştur.

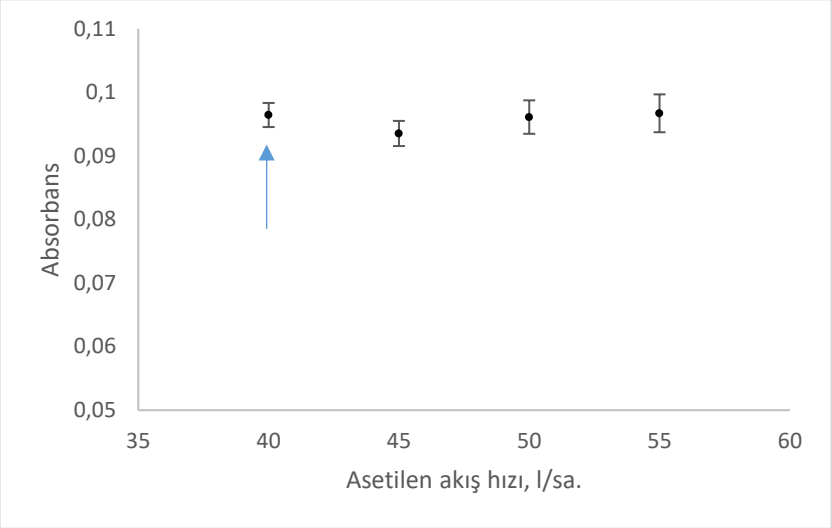


Şekil 4.62 AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 mg/l)

4.5.1.2 Asetilen Akış Hızı

Asetilen akış hızı ile birlikte değişen absorbans değerleri Şekil 4.63'te verilmiştir. Pb elementi için 40 L/h akış hızı ile oluşturulan alevin atomlaşma için yeterli olduğu görülmüştür. Sistemde daha düşük asetilen akış hızlarına inilememektedir. Bu nedenle

optimum çalışma değeri olarak 40 L/h belirlenmiştir. Optimizasyon çalışması sırasında örnek akış hızı 7.5 ml/dk. değerinde tutulmuştur.



Şekil 4.63 AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Ni derişimi: 10.0 mg/l)

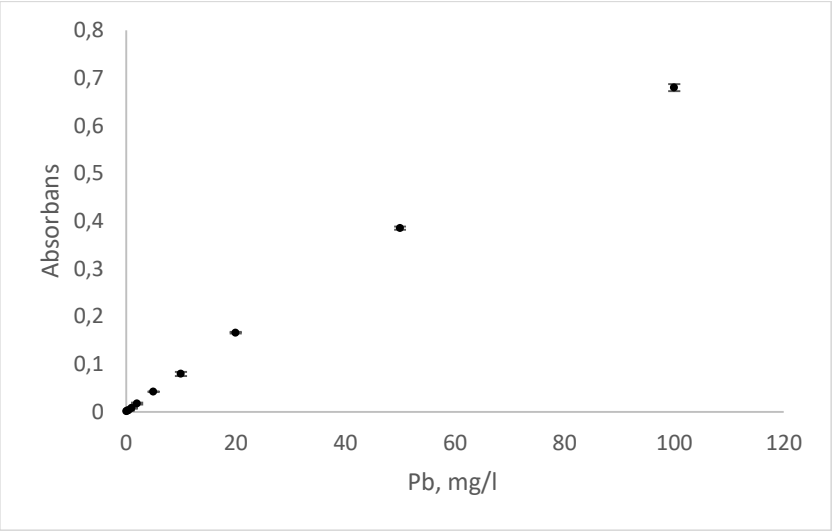
4.5.1.3 Sistemin Analitik Performansı

Pb elementi tayini için AAAS sisteminin değişken parametreleri optimize edilmiştir. Çizelge 4.55'te verilen optimum koşullar altında farklı derişimlerdeki Pb standart çözeltileri analiz edilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve sistemin tayin limitleri belirlenmiştir.

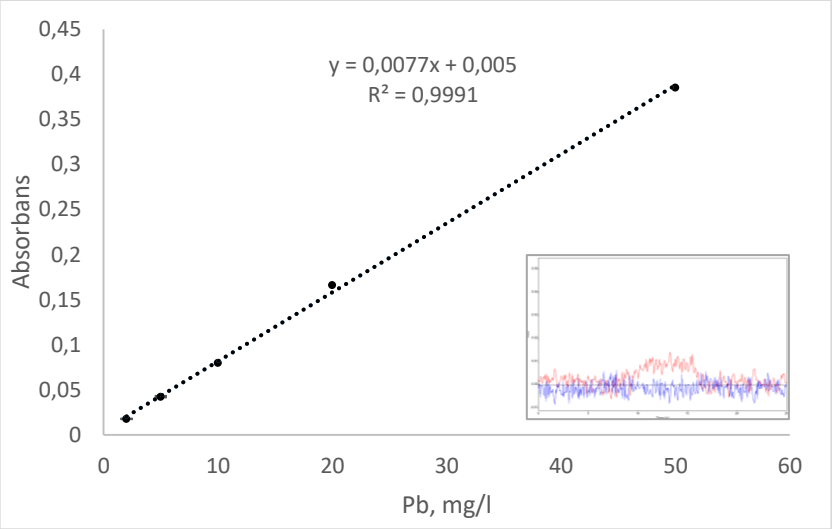
Çizelge 4.55 Pb tayini için AAAS sisteminde kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40.0 l/sa.

Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.64'te verilmiştir. Doğrusal kalibrasyon aralığı ise 2.0 mg/l derişiminden başlamakta ve 50.0 mg/l sonrasında ise doğrusallıktan sapmaktadır.



Şekil 4.64 Pb için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.65 Pb için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu

Optimum şartlar altında AAAS sisteminin sahip olduğu tayin limitleri Çizelge 4.56'da verilmiştir. LOD ve LOQ için 0.50 mg/l Pb standart çözeltisinin 10 tekrarlı analizi yapılmış ve standart sapma hesaplanmıştır. Şekil 4.65'te kalibrasyon doğrusunun yanında 0.50 mg/l Pb standart çözeltisi ile elde edilmiş bir sinyal görülmektedir.

Çizelge 4.56 Pb tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performans değerleri

LOD	0.51 mg/l
LOQ	1.7 mg/l
Doğru denklemi	y = 0.0077x + 0.005
R^2	0.9991
Doğrusal derişim aralığı	2.0-50.0 mg/l

4.5.2 YKT-AAAS

AAAS sisteminin Pb tayini için duyarlılığının artırılması amacıyla laboratuvarda özel olarak hazırlanan YKT sisteme eklenmiştir. Tüm parametrelerin optimizasyonları tamamlanmış ve LOD, LOQ değerleri belirlenmiştir. Kullanılan YKT'nin uzunluğu 130 mm, iç çapı ise 18 mm dir. λ=283.3 nm dalga boyunda çalışılmış, lamba akım değeri için 10.0 mA ve slit genişliği için 0.5 nm değeri seçilmiştir.

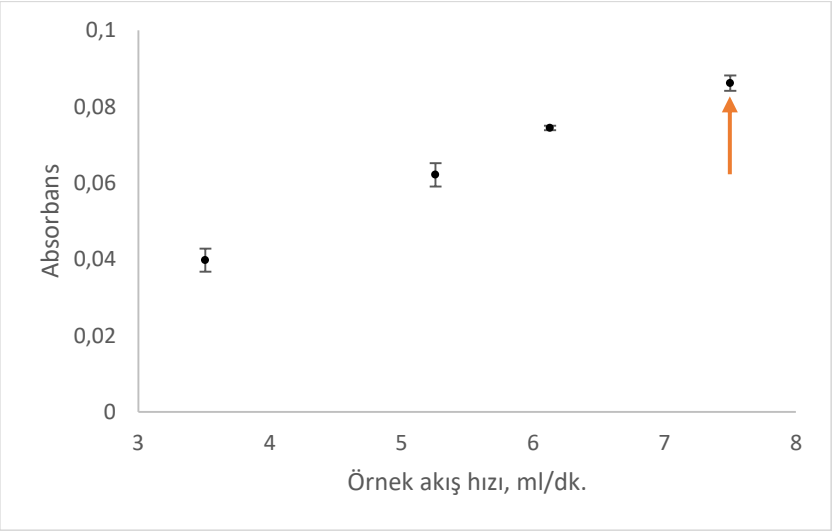
4.5.2.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

Alev başlığına yerleştirilen YKT, alevi merkezinden katot ışınlarının geçtiği dar bir bölge boyunca yönlendirerek ışık-atom etkileşiminin artmasını sağlamaktadır. Örnek akış hızı optimizasyonu için 3.5-7.5 ml/dk. aralığındaki akış hızları ile çalışılmıştır. Çalışma süresince Çizelge 4.57'de verilen parametreler kullanılmıştır.

Çizelge 4.57 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde artan örnek akış hızıyla birlikte sinyalin de arttığı, 7.5 ml/dk. akış hızının optimum değer olduğu belirlenmiştir. Sisleştirici ile daha yüksek akış hızlarına çıkılamamıştır.



Şekil 4.66 YKT-AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 2.0 mg/l)

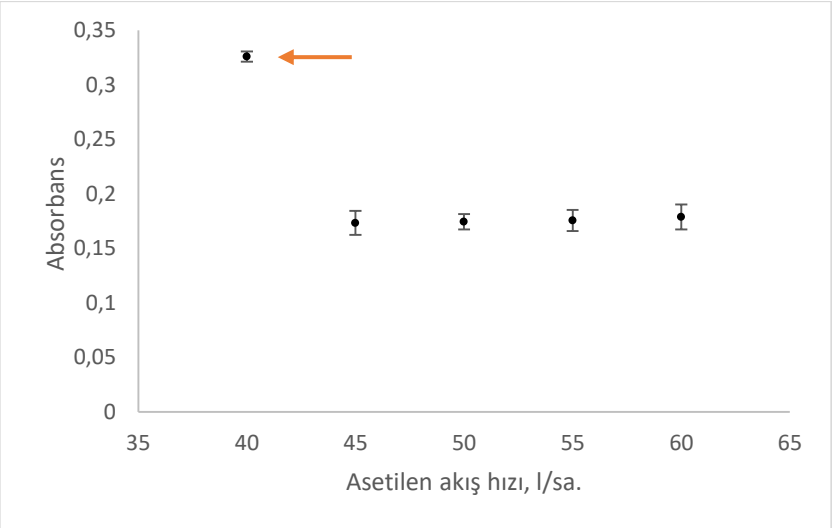
4.5.2.2 Asetilen Akış Hızı

AAAS sisteminde absorpsiyon gerçekleşebilmesi için örnek çözelti içerisinde bulunan analitlerin atomik halde bulunmaları gerekmektedir ve atomlaştırma asetilen alevi ile oluşan yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Çizelge 4.58'de belirtilen koşullar altında yapılan optimizasyon çalışmasında asetilen akış hızının sistem duyarlılığına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.58 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar.

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Farklı asetilen akış hızları ile elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.67'de grafiksel olarak gösterilmiştir. 40 l/sa. akış hızı optimum değer olarak kabul edilmiştir. Akış hızının 45 l/sa. değerine çıkarılması ile sinyal yüksekliğinde %47 azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.67 YKT-AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 mg/l)

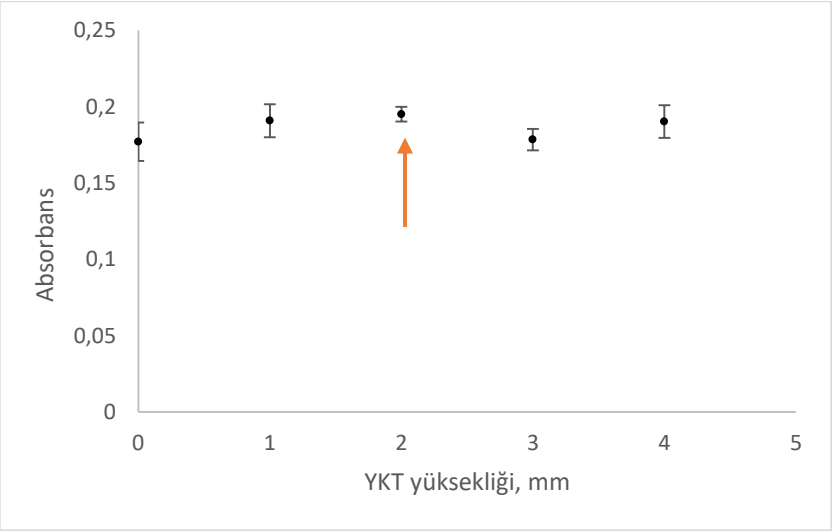
4.5.2.3 YKT Yüksekliği Optimizasyonu

Tayin sırasında maksimum absorpsiyon elde etmek için alev içerisindeki atomlaşmanın en yoğun olduğu bölgenin ışık yolu üzerinde olması gerekmektedir. YKT'nin alev başlığı üzerindeki yüksekliği, bu durumu sağlamak üzere optimize edilmiş, çalışma süresince Çizelge 4.59'da verilen optimum değerler kullanılmıştır.

Çizelge 4.59 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar.

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm

Şekil 4.68'de optimizasyon çalışması sonucu elde edilen değerler görülmektedir. YKT ile alev başlığı arasındaki mesafenin 2.0 mm artması ile absorbans değerinde %10 artış sağlanmıştır. Bu mesafenin artması sonucu YKT içerisine giren alevin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.68 YKT-AAAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 mg/l)

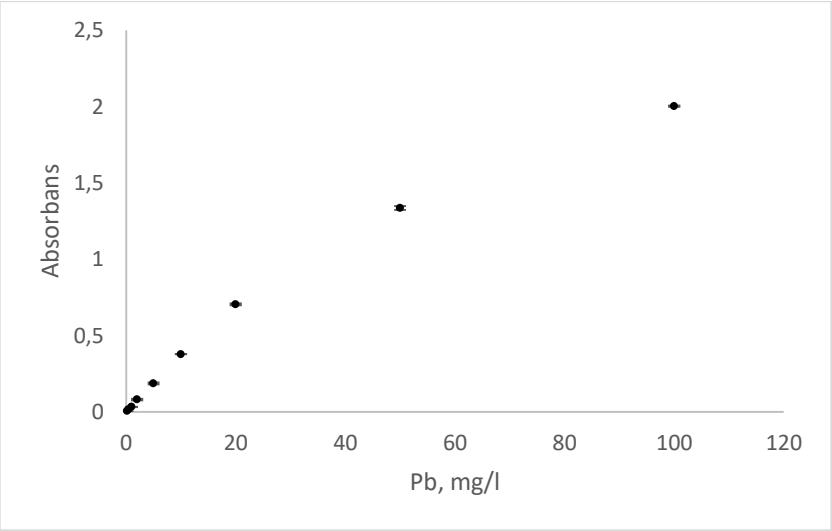
4.5.2.4 Sistemin Analitik Performansı

Çizelge 4.60'da verilen optimize koşullar altında YKT-AAAS sisteminin analitik performansı hesaplanmıştır.

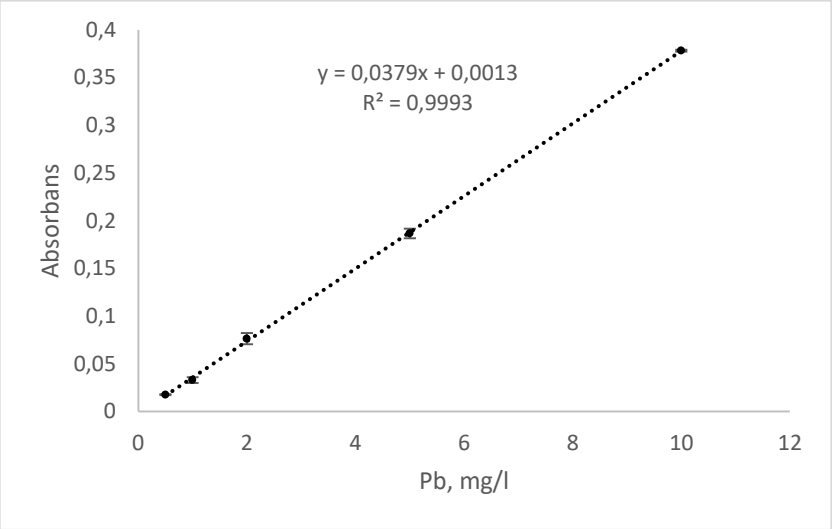
Çizelge 4.60 Pb tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar.

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	18.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	20.0 mm
YKT yüksekliği	2.0 mm

Optimum şartlar altında elde edilen kalibrasyon eğrisi ve doğrusal kalibrasyon grafiği Şekil 4.69 ve 4.70 de görülmektedir.



Şekil 4.69 Pb için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.70 Pb için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu.

0.20-100.0 mg/l derişiminde Pb standart çözeltileri hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Şekil 4.69'da görülen kalibrasyon grafiğinde 0.50-10.0 mg/l aralığında derişim ile absorpsiyon arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Sistemin optimum şartlar altındaki tayin sınırları ise Çizelge 4.61'de verilmiştir.

Çizelge 4.61 Pb tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin tayin sınırları

LOD	140.7 µg/l
LOQ	469.1 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.0379x + 0.0013
R^2	0.9993
Doğrusal derişim aralığı	0.50-10.0 mg/l

4.5.3 T-YKT-AT-AAAS

YKT-AAAS yönteminde alev başlığı üzerine yerleştirilen yarıklı kuvars tüpler, atom tuzaklama çalışmaları için adsorpsiyon yüzeyi olarak da kullanılmaktadır. AAAS yöntemine kıyasla sıcaklığı daha düşük bir alev kullanılarak analit atomlarının kuvars iç yüzeyine tutunmaları ve ışık yolu çevresinde alıkonmaları sağlanmaktadır. Bu atomların yeniden buharlaştırılmaları sağlanarak ışık yolu üzerinde anlık olarak yüksek derişimde bir atom bulutu oluşturulur ve yüksek miktardaki atomik absorpsiyon sonucu keskin sinyaller elde edilir. Bu işlem sırasında örneğin sisteme gönderilme süresi, yüzeyde alıkonan atom miktarını dolayısıyla da elde edilen sinyalin yüksekliğini etkileyecektir. Bu nedenle örnek akış hızı, asetilen akış hızı ve tuzaklama sürelerinin optimizasyonu, bu yöntemin analitik performansı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Buna ek olarak YKT iç yüzeyinde adsorplanan atomların kısa süre içerisinde serbest kalmaları gerekmektedir. T-şekilli kuvars tüp içerisine gönderilen hidrojen ile indirgen bir ortam oluşturulması amaçlanmıştır.

Pb tayini için AAAS sistemine T şekilli kuvars tüp entegre edilerek tuzaklama çalışmaları yapılmıştır. Bölüm 3.4'te açıklanan T-YKT-AT-AAAS sistemi ile duyarlılığın artırılması amaçlanmıştır. Kurulan yeni sistemin optimizasyon çalışmaları yapılmış ve sistemin analitik performansı değerlendirilmiştir.

Çalışmada uzunluğu 130 mm, dış çapı 18 mm ve giriş yarığı uzunluğu 55 mm olan bir T-YKT kullanılmıştır. Kurşunun λ=213.9 nm dalgaboyu, lamba akım değeri 7.5 mA ve slit genişliği 0.5 nm olarak ayarlanmıştır.

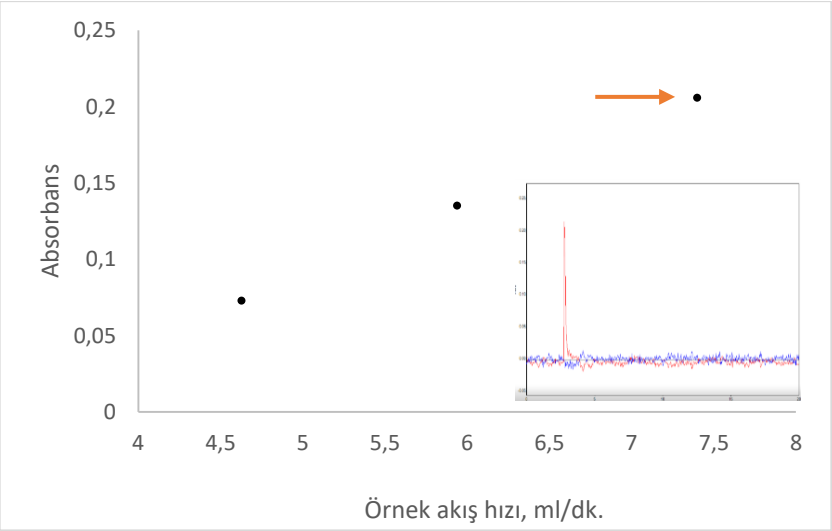
4.5.3.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

Analit içeren çözelti sisteme sisleştirici ile alınarak aerosol haline getirilir ve daha sonra atomlaşmanın gerçekleştiği alev başlığına taşınır. Örnek akış hızı değiştikçe sisleşme verimi dolayısıyla aleve ulaşan aerosolün içeriği de değişmektedir. Tuzak çalışmalarında analit, alevde atomlaşmasının ardından kuvars tüpün iç yüzeyinde tuzaklanır. Sabit hacimde gerçekleştirilen çalışmalarda, aerosol veriminin diğer bir deyişle birim zamanda aleve ulaşan analit miktarının artması, kuvars tüpün iç yüzeyinde toplanan atom miktarını da artıracaktır. Çizelge 4.62'de verilen koşullar altında gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyonu ile T-YKT yüzeyinde tuzaklama veriminin yükseltilmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 4.62 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler.

Alev türü	Kısık alev
T-YKT yüksekliği	0.0 mm
Örnek hacmi	15.0 ml
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.

Örnek akış hızı optimizasyonu 4.0-7.5 ml/dk. akış hızları aralığında yürütülmüştür. Sabit örnek hacmi ile çalışılmış olup 15.0 ml örnek çözeltisi kullanılmıştır. Sisleştirici ile daha yüksek örnek akış hızları elde edilememiştir. Şekil 4.71'de görüldüğü üzere örnek akış hızı, tuzaklama sonrası elde edilen sinyal yüksekliğini dramatik ölçüde etkilemektedir. Akış hızındaki yaklaşık bir kat artış sonucu sinyal yüksekliği üç katına çıkmıştır. Bu veriler göz önüne alınarak optimum akış hızı 7.5 ml/dk. olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.71 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyonu (Pb:50.0 µg/l)

4.5.3.2 Alev Türü Optimizasyonu

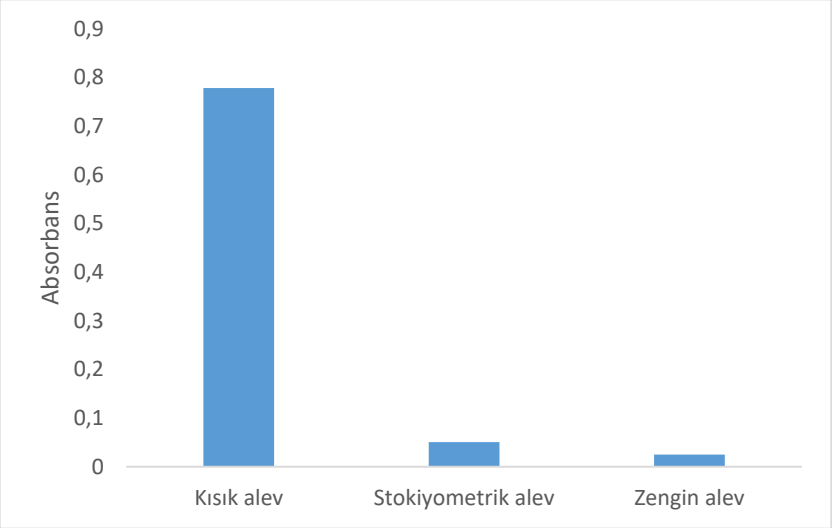
Analit içeren aerosol alev başlığına taşınmakta ve burada asetilen-hava karışımı ile oluşan alevde analit atomları serbest kalmaktadır. Serbest kalan atomlar, alev üzerine yerleştirilen kuvars tüpün iç yüzeyinde tutunmaktadır. Ortamın sıcaklığı atomların kinetik davranışlarını belirlemekte ve yüzeyde tutunan atom sayısını etkilemektedir. Sıcaklık yükseldikçe atomların hareket enerjileri artacağından düzensizlikleri artacak ve yüzeyde tutunmaları zorlaşacaktır. Bu nedenle tuzak çalışmalarında kullanılan alevin sıcaklığının mümkün olduğunca düşük değerlerde olması gerekmektedir.

Çizelge 4.63 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen alev türü optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
T-YKT yüksekliği	0.0 mm
Tuzaklama süresi	120 s
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.

Çizelge 4.63'te görülen koşullar altında yapılan denemeler sırasında en yüksek tuzaklama miktarını elde edebilmek amacıyla kısık, stokiyometrik ve zengin olmak üzere 3 farklı karakterde alev kullanılmıştır. Kısık alevde keskin analitik sinyaller elde edilmiş ve

optimum değer olarak belirlenmiştir. Şekil 4.72'de farklı alev türleriyle yapılan optimizasyon çalışması sonucu elde edilen absorbans değerleri verilmiştir.



Şekil 4.72 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen alev türü optimizasyonu (Pb:20.0 µg/l)

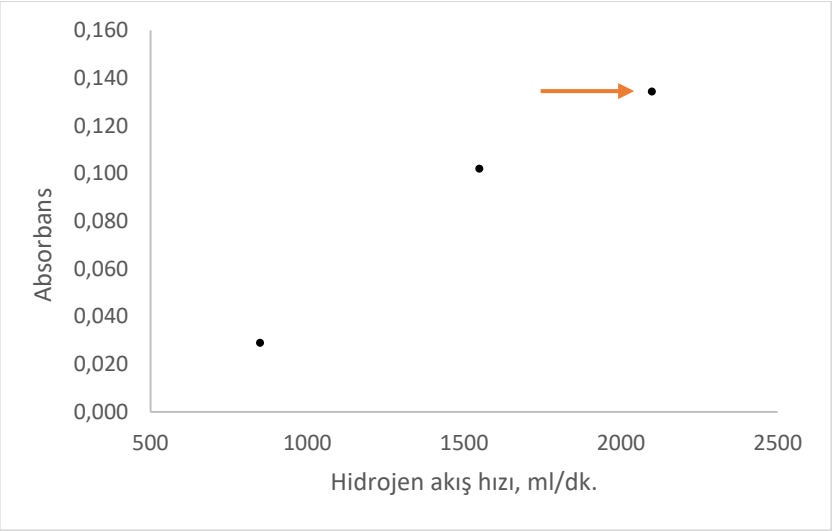
4.5.3.3 Hidrojen Akış Hızı Optimizasyonu

Belli bir örnek hacmi veya süre boyunca yüzeyde tuzaklanan atomların anlık olarak tamamen serbest bırakılmaları sağlanarak keskin sinyaller elde edilmektedir. Bu nedenle ortama indirgen özellik kazandırılması gerekmektedir. Bu amaçla genel olarak sisleştirici ile sisteme metil izobütil keton, etil alkol gibi organik çözücüler literatürde kullanılmıştır [132]. Bu çalışmada ilk defa tuzaklama periyodu sonunda aleve hidrojen gazı gönderilerek küçük patlamalar oluşturularak indirgen ortam oluşturularak daha etkili bir salınma gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Optimizasyon çalışması Çizelge 4.64'te belirtilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.64 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Alev türü	Kısık alev
T-YKT yüksekliği	0.0 mm
Tuzaklama süresi	120 s

Farklı hidrojen akış hızlarında optimizasyon çalışmaları yürütülmüş ve elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.73'te verilmiştir. Düşük akış hızlarında sisteme yollanan hidrojen gazının tuzaklanan atomların tamamen salınmasını sağlayamadığı düşünülmüştür. Ardışık olarak yollanan ikinci bir hidrojen akışı ile ilk sinyale kıyasla daha düşük bir sinyalin elde edilmesi bu fikri güçlendirmiştir. Şekil 4.69'da görüldüğü üzere hidrojen akış hızı 2100 ml/dk. değerine ulaştığında ise absorbans değeri ilk değere göre 3.6 kat artmaktadır. Daha yüksek akış hızlarında oluşan alevin oluşturduğu boynuzların cihaza zarar vermesini önlemek amacıyla 2100 ml/dk. değerinin üstüne çıkılmamıştır.



Şekil 4.73 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyonu (Pb:20.0 µg/l)

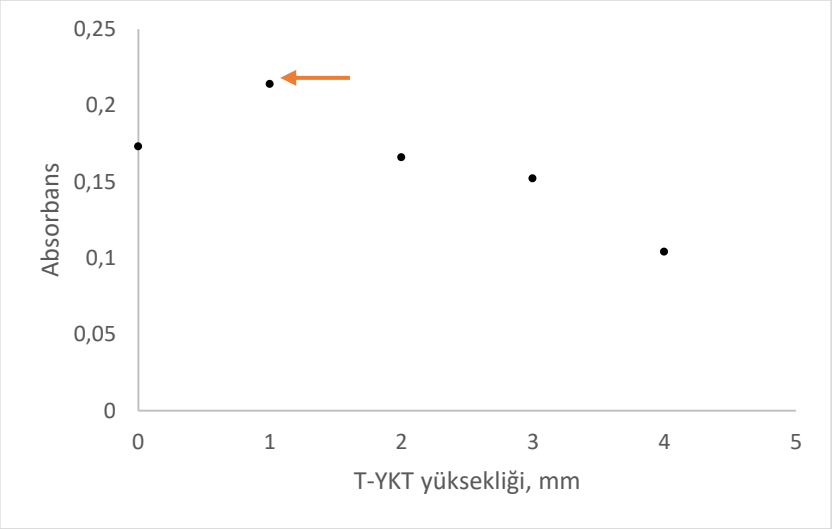
4.5.3.4 T-YKT Yüksekliği Optimizasyonu

Aerosol içerisinde bulunan analitin atomlaştırılması için kullanılan alev, T-YKT'nin alt tarafında bulunan yarıktan girmekte ve tüpün her iki ucunda bulunan deliklerden tahliye olmaktadır. T-YKT ile alev başlığı arasındaki uzaklık, alevin tüp içerisindeki hareketini, tüpe giren analit miktarını ve T-YKT içerisindeki sıcaklığı etkilemektedir. T-YKT'nin alev başlığı üzerindeki yüksekliğinin yöntemin duyarlılığına olan etkisi bu optimizasyon basamağında incelenmiştir. Çalışmalar Çizelge 4.65'te verilen koşullar altında yürütülmüştür.

Çizelge 4.65 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Alev türü	Kısık alev
Hidrojen akış hızı	2100 ml/dk.
Tuzaklama süresi	120 s

0.0 ile 3.0 mm değerleri arasında 1.0 mm aralıklarla yapılan denemelerde elde edilen veriler Şekil 4.74'te verilmiştir. 1.0 mm uzaklığın elde edilen absorbans değerlerini artırdığı görülmüş bunun aksine kuvars tüp ile alev başlığı arasındaki mesafenin daha fazla artması ile absorbans değerlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.74 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyonu (Pb:50.0 µg/l)

4.5.3.5 Tuzaklama Süresi Optimizasyonu

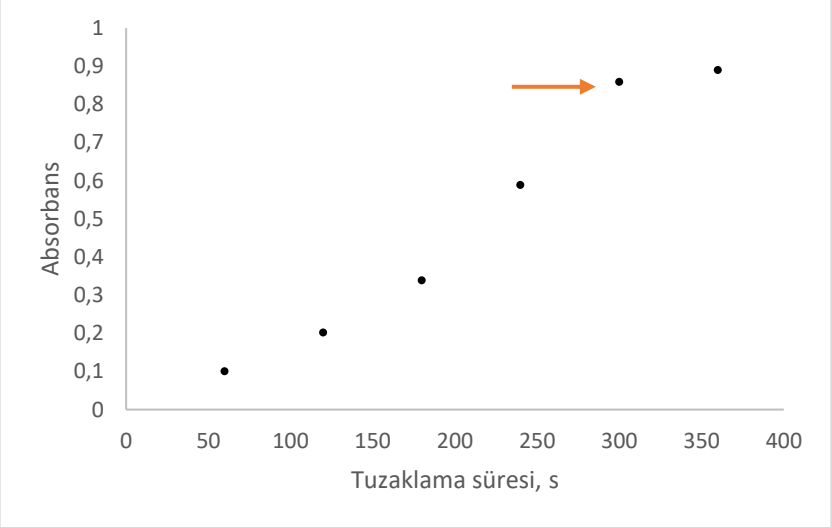
Atom tuzaklama yöntemlerinde amaç belirli bir süre boyunca analit atomlarını tuzaklama yapılacak yüzeyde biriktirmek ve daha sonra tümünü aynı anda serbest bırakarak keskin bir sinyal elde etmektir. Yüzeyde tutulan atom sayısı elde edilen sinyalin büyüklüğünü etkileyeceğinden dolayı, tuzaklama süresinin uzaması da elde edilen sinyalin büyümesine neden olacaktır. Fakat kuvars iç yüzeyinin analit tutma sınırı olduğundan dolayı tuzaklama süresi ile absorbans değeri arasındaki bu doğru orantı bir noktadan sonra bozulmakta ve elde edilen sinyallerde bir platoya ulaşılmaktadır. Bu

noktadan sonra uzatılan tuzaklama işlemi sinyal seviyesinde bir artış göstermeden sadece kullanılan örnek miktarının artmasına sebep olmaktadır. Bu amaçla Çizelge 4.66'da verilen koşullar altında optimum tuzaklama süresinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 4.66 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyonunda kullanılan sabit parametreler.

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Alev türü	Kısık alev
T-YKT yüksekliği	1.0 mm
Hidrojen akış hızı	2100 ml/dk.

Tuzaklama süresinin sistem duyarlılığı üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada farklı tuzaklama süreleri ile elde edilen veriler Şekil 4.75'te görülmektedir. Çalışmada 60-360 s periyotları ile denemeler yapılmıştır. Örnek yollama süresinin uzaması ile kuvars iç yüzeyin de tuzaklanan analit miktarı artmış ve sinyal yüksekliklerine yansımıştır. 300 s periyot sonucunda maksimum absorbans değerine ulaşılmıştır. Bu değerden sonra gözlenen plato ise 300 s tuzaklama süresi sonunda kuvars iç yüzeyinin tuzaklama veriminin azaldığı tespit edilmiştir. 300 s süre sonunda toplamda 37.5 ml çözelti kullanılmıştır.



Şekil 4.75 T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyonu (Pb:50.0 µg/l)

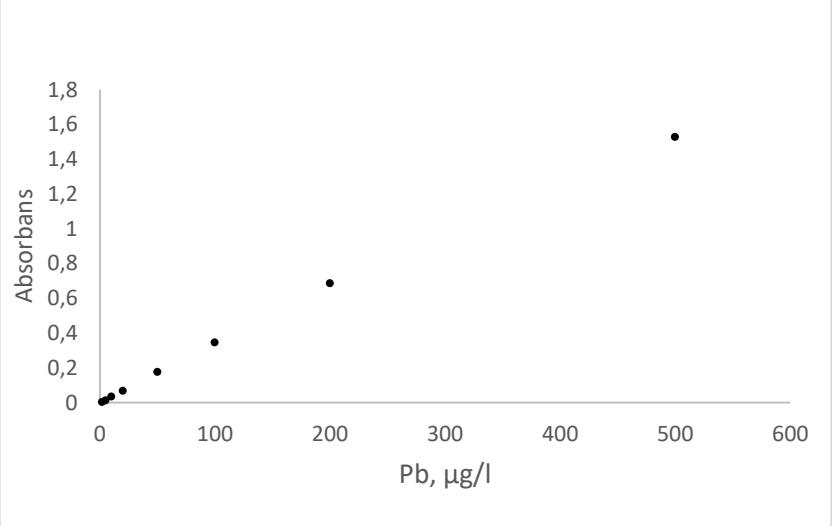
4.5.3.6 Sistemin Analitik Performansı

Kurşunun T-YKT-AT-AAAS sisteminde yüksek duyarlılıkta tayini için sistemde bulunan tüm değişken parametreler optimize edilmiş ve bu bulunan değerler Çizelge 4.67'de özetlenmiştir. Bu şartlar altında farklı derişimlerdeki kurşun standart çözeltilerinin analizi yapılmış, elde edilen bulgular doğrultusunda sistemin tayin sınırları belirlenmiştir.

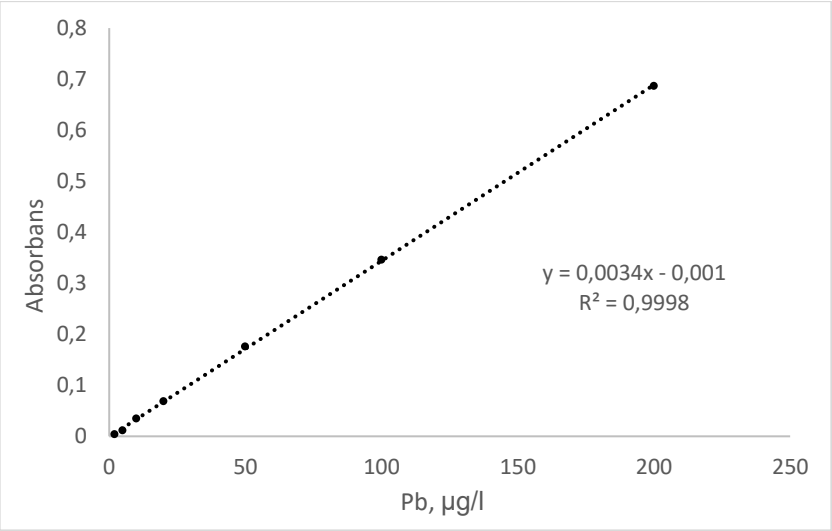
Çizelge 4.67 Pb tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar.

Örnek akış hızı	7.5 ml/dk.
Alev türü	Kısık alev
Hidrojen akış hızı	2100 ml/dk.
T-YKT yüksekliği	1.0 mm
Tuzaklama süresi	300 s

Şekil 4.76'da görüldüğü gibi 2.0-200.0 µg/L aralığında Pb derişimi ile absorbans arasında yüksek doğrusallık tespit edilmiştir. Daha yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma meydana gelmiştir.



Şekil 4.76 Pb için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.77 Pb için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Sistem için yürütülen analitik performans değerlendirmesi sonucu belirlenen LOD ve LOQ değerleri Çizelge 4.68'de verilmiştir.

Çizelge 4.68 Pb tayini için optimum şartlar altındaki T-YKT-AT-AAAS sisteminin analitik performans değerleri

LOD	0.61 µg/l
LOQ	2.0 µg/l
Doğru denklemi	y=0.0034x – 0.001
R^2	0.9998
Doğrusal derişim aralığı	2.0-200.0 µg/l

4.5.4 HO-AAS

Daha önce kullanılan yöntemlere alternatif olarak Pb tayini için HO-AAS sistemi kullanılmış ve optimum çalışma parametreleri belirlenmiştir. Bölüm 3.4'te belirtildiği gibi HG55 hidrür üretim kiti kullanılmıştır. Optimum çalışma koşullarında sistem analitik değerlendirmesi yapılmış ve sistemin tayin limitleri belirlenmiştir.

Pb için λ=283.3 nm dalgaboyu seçilmiştir. Oyuklu katot lambanın çalışma akım değeri 10.0 mA ve slit genişliği 0.5 nm olarak ayarlanmıştır.

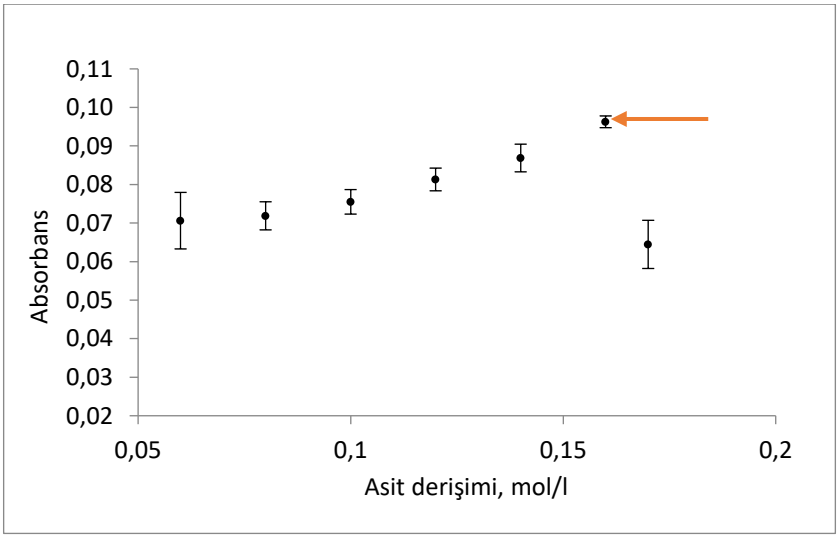
4.5.4.1 Asit Derişimi Optimizasyonu

Analit atomlarının hidrürlerine dönüşme reaksiyonu Bölüm 2.3.2'de anlatıldığı gibi asidik ortamda gerçekleşmektedir. Asit derişiminin hidrür oluşumuna etkisinin incelenmesi amacıyla optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş, çalışmada Çizelge 4.69'da verilen parametreler kullanılmıştır.

Çizelge 4.69 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek hacmi	3.0 ml
$K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi	%0.50 (w/v)
$NaBH_4$ derişimi	%1.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.9 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Argon akış hızı	48 l/sa.

Asit derişiminin optimizasyon çalışmaları neticesinde 0.16 M derişime kadar sinyalde artış gözlenmiştir. Şekil 4.78'de de görüldüğü gibi daha yüksek derişimlerde keskin bir azalma gözlenmiştir. Bu nedenle 0.16 M optimum asit derişimi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.78 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/l)

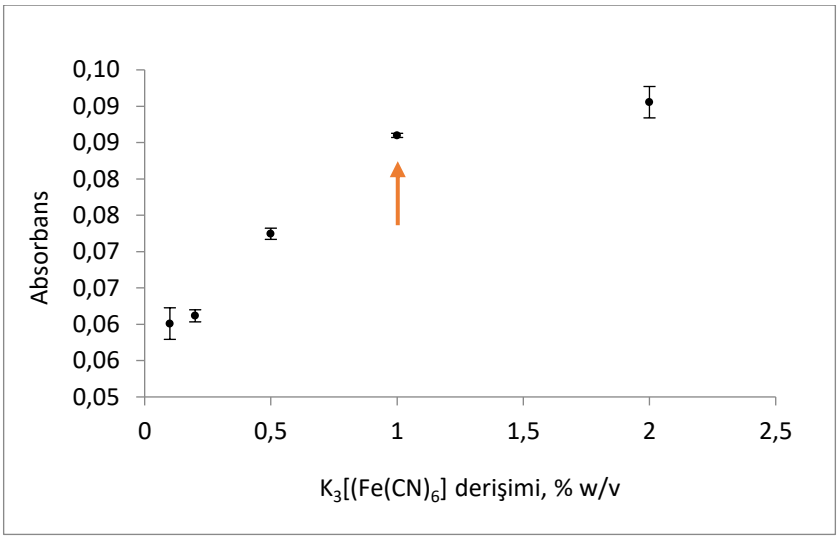
4.5.4.2 $K_3[(Fe(CN)_6]$ Derişimi Optimizasyonu

$K_3[(Fe(CN)_6]$ ortamda bulunan $NaBH_4$ ile tepkime vererek boran ara ürünleri oluşturmakta ve bu ürünler ise kurşun hidrür oluşumu üzerinde etki etmektedirler. Bu bileşiğin derişiminin artması dolaylı olarak oluşacak hidrür miktarını da artıracaktır. Buna karşın bu kimyasal içerisinde safsızlık olarak kurşun içermektedir. Çalışma boyunca kullanılacak olan $K_3[(Fe(CN)_6]$ miktarının optimize edilmesi ile absorbans değerleri artırılırken aşırı kullanımı önlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 4.70 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek hacmi	3.0 ml
Asit derişimi	0.16 M
$NaBH_4$ derişimi	%1.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.9 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Argon akış hızı	48 l/sa.

Çizelge 4.70'de verilen koşullar altında gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları ile elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.79'da verilmiştir. Çalışma sonucunda %1.0 (w/v) derişiminin optimum değer olduğu belirlenmiştir. Artan derişimlerde sinyal büyüklüğünde önemli fark görülmemiştir. Bunun yanında bu kimyasalın aşırısının kullanılması çözeltinin yerleştirildiği kap içerisinde temizlenmesi zor mavi kalıntılar oluşturmaktadır.



Şekil 4.79 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen $K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/l)

4.5.4.3 $NaBH_4$ Derişimi Optimizasyonu

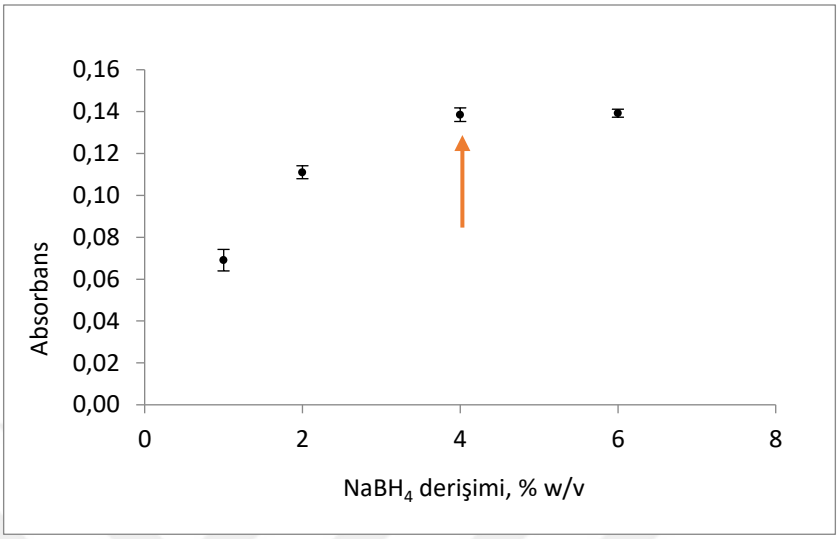
Hidrür bileşiklerinin oluşumunu sağlayan boran bileşikleri reaksiyon ortamında bulunan BH_4^- etkileşimleri sonucu meydana gelmektedir. Dolayısıyla $NaBH_4$ derişimi reaksiyon sonucu oluşacak hidrür bileşikleri miktarını ve elde edilecek sinyalin büyüklüğünü doğrudan etkilemektedir. Yöntem ile elde edilecek maksimum hidrür miktarını sağlamak amacıyla Çizelge 4.71'deki koşullar altında optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.71 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek hacmi	3.0 ml
Asit derişimi	0.16 M
$K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi	%1.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.9 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	1000 °C
Argon akış hızı	48 l/sa.

Şekil 4.80'de verilen $NaBH_4$ derişiminin optimizasyon çalışmaları sonucunda %4.0 (w/v) derişime kadar sinyal seviyesinin arttığı, daha sonrasında ise bir platoya ulaştığı

görülmüştür. Kuvvetli indirgeyici ve pahalı bir kimyasal olan $NaBH_4$ ün aşırı kullanımından kaçınmak amacıyla optimum çalışma derişimi olarak %4.0 (w/v) seçilmiştir.



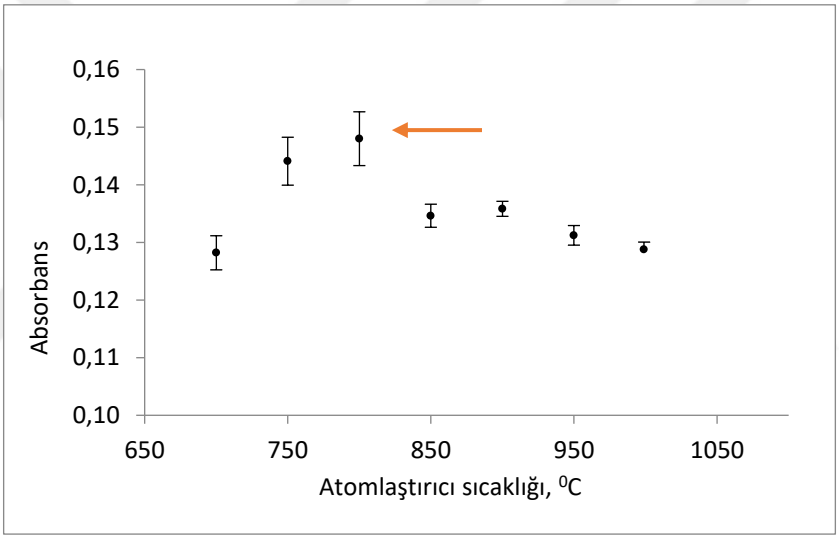
Şekil 4.80 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/l)

4.5.4.4 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu

Reaksiyon kabı içerisinde oluşan uçucu hidrür bileşikleri inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla yüksek sıcaklıktaki bir atomlaştırıcıya taşınarak burada parçalanır ve analit atomlarını meydana getirir. Sonrasında ise serbest kalan atomlar oyuk katot lambadan yayımlanan fotonlar ile etkileşime geçerek atomik absorpsiyon oluşturur. Bu uçucu bileşiklerin parçalanması için gereken optimum sıcaklığın belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan optimizasyon çalışması sonucunda Şekil 4.81'de görüldüğü üzere maksimum atomik absorpsiyoun 800 °C' de gerçekleştiği belirlenmiş, daha yüksek sıcaklıklarda ise absorbansta azalmaya rastlanmıştır. Çalışmalar Çizelge 4.72'de verilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.72 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek hacmi	3.0 ml
Asit derişimi	0.16 M
$K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi	%1.0 (w/v)
$NaBH_4$ derişimi	%4.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.9 ml
Argon akış hızı	48 l/sa.



Şekil 4.81 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/l)

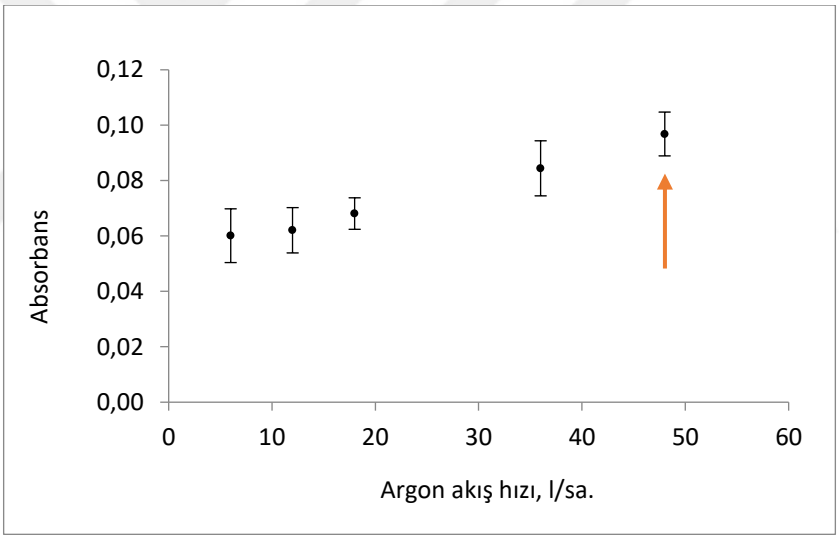
4.5.4.5 Argon Akış Hızı Optimizasyonu

Reaksiyon ile oluşan uçucu hidrür bileşiklerinin atomlaştırıcıya taşınması amacıyla inert gaz olan argon gazı kullanılmaktadır. Alınan sinyalin keskin olması için bütün bileşiklerin kısa zaman içerisinde ışık yoluna taşınması gerekmektedir. Bu amaçla Çizelge 4.73'de verilen koşullar altında argon akış hızı optimizasyonu yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.82'de verilmiştir.

Çizelge 4.73 Pb tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek hacmi	3.0 ml
Asit derişimi	0.16 M
$K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi	%1.0 (w/v)
$NaBH_4$ derişimi	%4.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.9 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800°C

Taşıyıcı gazın akış hızının optimizasyonu sonucu artan gaz akış hızıyla birlikte sinyal büyüklüğünün arttığı ve sinyal genişliğinin de azalarak sinyalin keskinleştiği görülmüştür. Bu nedenle 48 L/h akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir.



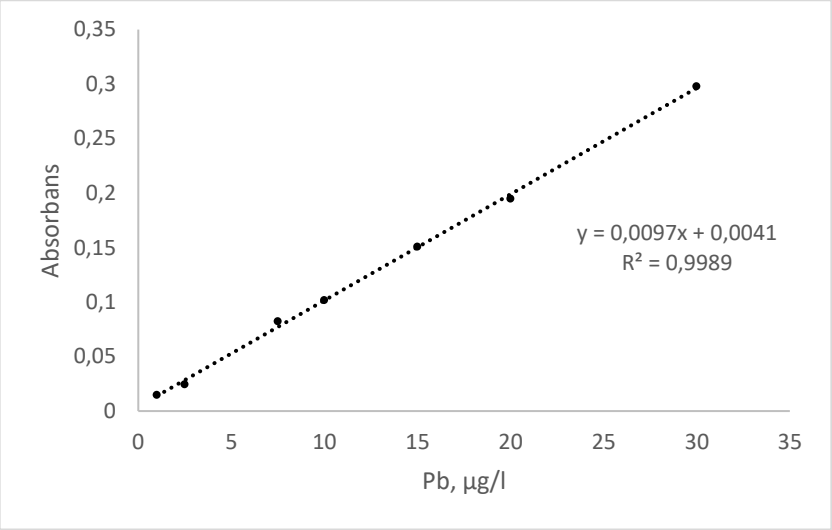
Şekil 4.82 HO-AAS sistemi ile Pb tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Pb derişimi: 10.0 µg/l)

4.5.4.6 Sistemin Analitik Performansı

Pb elementi tayini için HO-AAS sisteminin değişken parametreleri optimize edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında sistemin analitik performansı değerlendirilmiştir. Çalışma sırasında kullanılan parametreler Çizelge 4.74' te verilmiştir.

Çizelge 4.74 Pb tayini için HO-AAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Örnek hacmi	3.0 ml
Asit derişimi	0.16 M
$K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi	%1.0 (w/v)
$NaBH_4$ derişimi	%4.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.9 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800 °C
Argon akış hızı	48 L/h



Şekil 4.83 Pb için HO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Optimum koşullar altında Pb standart çözeltileri kullanılmış ve absorpsiyonları Şekil 4.83'te grafiğe geçirilmiştir. 2.0-30.0 mg/l aralığında derişim ile absorpsiyon arasında doğrusal bir değişim gözlenmiştir.

Çizelge 4.75 Pb tayini için optimum şartlar altındaki HO-AAAS sisteminin analitik performans değerleri

LOD	0.56 µg/l
LOQ	1.87 µg/l
Doğru Denklemi	y = 0.0097x + 0.0041
R^2	0.9989
Doğrusal derişim aralığı	2.0-30.0 µg/l

4.5.5 Yöntem Karşılaştırması

Pb tayininde kullanılan yöntemler ve optimum koşullardaki tayin sınırları Çizelge 4.76'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.76 Pb tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması

Yöntem	**LOD**	**LOQ**	**R^2**	**Geliştirme**
AAAS	0.51 mg/l	1.7 mg/l	0.9991	-
YKT-AAAS	140.7 µg/l	469.1 µg/l	0.9993	3.6
T-YKT-T-AAAS	0.61 µg/l	2.0 µg/l	0.9998	836.1
HO-AAS	0.56 µg/l	1.87 µg/l	0.9989	910.7

YKT-AAAS, T-YKT-T-AAAS ve HO-AAS yöntemleri ile geleneksel AAAS sistemine kıyasla daha yüksek duyarlılıklar elde edilmiştir.

Alev başlığına yerleştirilen laboratuvar yapımı bir kuvars tüp ile 0.51 mg/l olan LOD değeri 140.7 µg/l sınırına düşmesi sağlanmıştır. T-şekilli kuvars tüp ile gerçekleştirilen tuzaklama çalışmaları ile sistem duyarlılığı çok daha yüksek oranda artırılmış ve 836.1 kat geliştirme sağlanmıştır. Bu yeni sistem ile tayin sınırı µg/L mertebesinden daha düşük seviyelere çekilerek eser miktar tayini mümkün kılınmıştır.

Bunun yanında kurşun tayini için yaygın bir şekilde kullanılan HO-AAS sistemi ile elde edilen LOD değeri ise 0.56 µg/l olarak bulunmuştur. Bu değer AAAS sistemine kıyasla 910.7 kat daha yüksek duyarlılık anlamına gelmektedir.

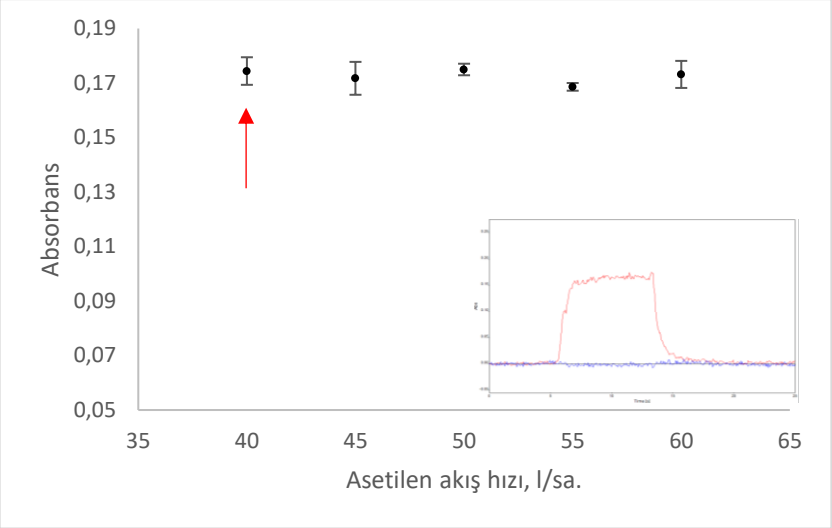
4.6 Kadmiyum

4.6.1 AAAS

Bu çalışmada Cd tayini için AAAS sisteminin asetilen akış hızı optimize edilmiş ve optimum koşullar altında sistemin analitik performansı belirlenmiştir. Çalışmada 228.8 nm dalgaboyu kullanılmış, oyuk katot lambanın çalışma akımı 2.0 mA, slit aralığı 0.5 nm olarak ayarlanmıştır. Örnek akış hızı ise sistemde elde edilebilen en yüksek değer olan 7.3 ml/dk. değerinde sabit tutulmuştur.

4.6.1.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

Maksimum atomlaşma elde edebilmek amacıyla asetilen akış hızı optimizasyonu yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen veriler ışığında Cd elementi için 40 l/sa. asetilen akış hızının atomlaşma oluşması için uygun sıcaklığı sağladığı belirlenmiştir. Şekil 4.84' te görüldüğü gibi artan asetilen akış hızlarında absorpsiyonda bir artış gözlenmemiştir. Çalışma sırasında örnek akış hızı 7.3 ml/dk. olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.84 AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 1.0 mg/l)

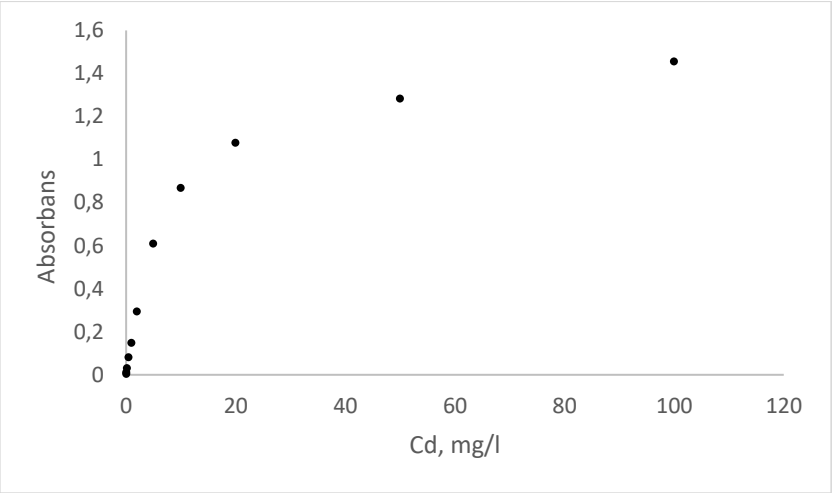
4.6.1.2 Sistemin Analitik Performansı

Cd elementi tayini için AAAS sisteminin değişken parametreleri optimize edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında sistemin tayin sınırları belirlenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan parametreler Çizelge 4.77'de verilmiştir.

Çizelge 4.77 Cd tayini için AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

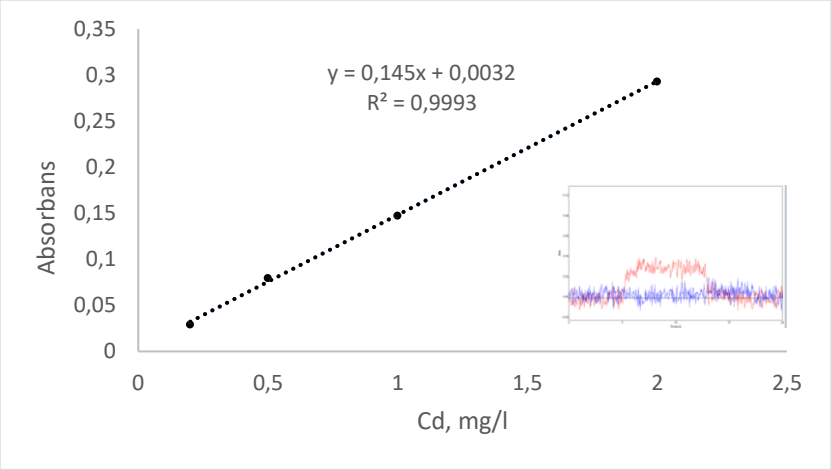
Örnek akış hızı	7.3 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.

0.050-20.0 mg/l aralığında hazırlanan farklı derişimlerdeki Cd standart çözeltileri ile analizleri sonucu elde edilen absorbans değerleri arasında çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.85'te verilmiştir.



Şekil 4.85 Cd için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 4.86'da görüldüğü gibi absorbans ile Cd derişmi arasındaki doğrusal oran 0.20-2.0 mg/l aralığındadır.



Şekil 4.86 Cd için AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Optimum koşullar altında gerçekleştirilen analitik performans değerlendirmesi sonucu belirlenen tayin sınırları Çizelge 4.78'de verilmiştir.

Çizelge 4.78 Cd tayini için optimum şartlar altındaki AAAS sisteminin analitik performans değerleri

LOD	68.5 µg/l
LOQ	228.2 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.145x + 0.0032
R^2	0.9993
Doğrusal derişim aralığı	0.20-2.0 mg/l

4.6.2 YKT-AAAS

AAAS sisteminin analitik performansının arttırılması, tayin sınırlarının düşürülmesi amacıyla Bölüm 3.4'te ayrıntılı olarak anlatılan YKT yöntemi sisteme entegre edilmiş, çalışma şartları optimize edilmiş ve yeni sistemin tayin sınırları bulunmuştur. Deneyde Varian marka Cd HCL lamba kullanılmış,çalışma akımı 2.0 mA, slit aralığı 0.5 nm, çalışma dalgaboyu 228.8 nm olarak belirlenmiştir. Örnek akış hızı ise 7.3 ml/dk. değerinde sabit tutulmuştur.

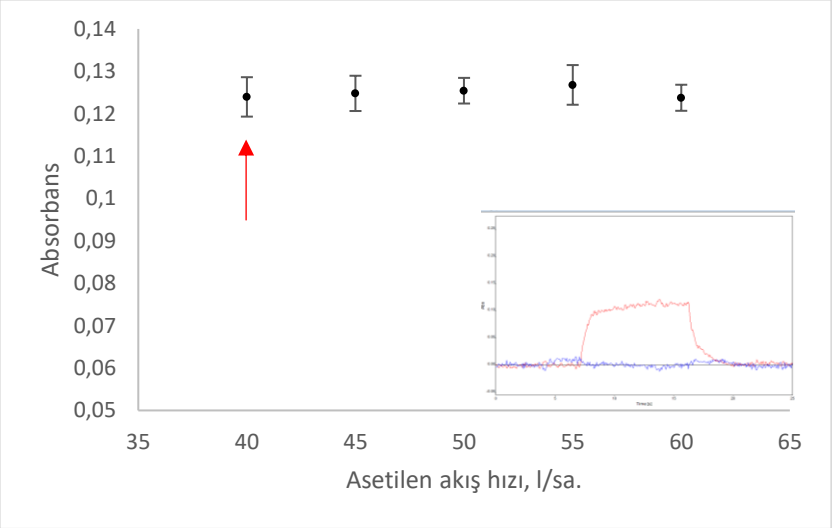
4.6.2.1 Asetilen Akış Hızı Optimizasyonu

YKT içerisinde oluşan alev için farklı asetilen/hava bileşimleri kullanılarak tüp içerisindeki sıcaklığın atomlaşma miktarı ve dolayısıyla absorbans değerleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.79'da verilen koşullar altında asetilen akış hızı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.79 Cd tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.3 ml/dk.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Şekil 4.87'de görüldüğü gibi sistemde elde edilebilen en düşük asetilen akış hızı olan 40 L/h değerinde Cd için yüksek atomlaşma verimi sağlanmıştır. Akış hızının artması ile absorbans değerlerinde bir değişim olmamış bu nedenle asetilen sarfiyatını azaltmak amacıyla 40 L/h hızı optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.87 YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen asetilen akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 0.20 mg/l)

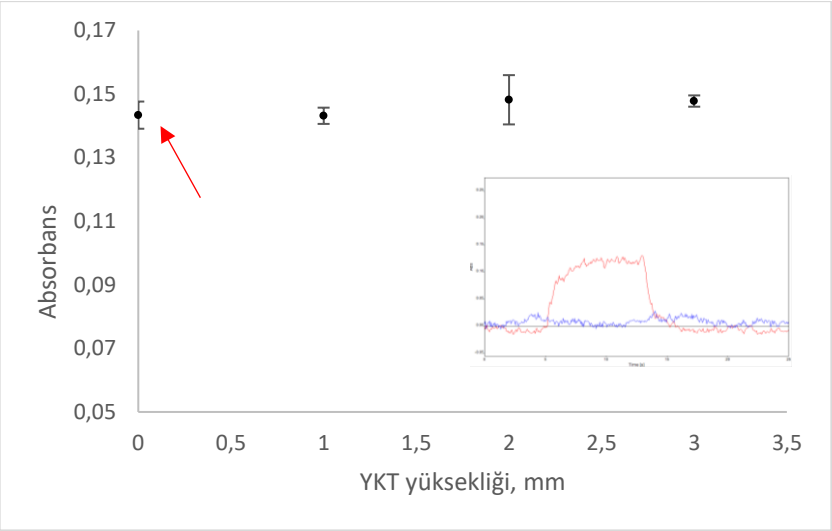
4.6.2.2 YKT Yüksekliği Optimizasyonu

Atom-ışık etkileşimini maksimize etmek amacıyla farklı YKT yüksekliği değerlerinde optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimizasyon sonucu absorbans miktarlarında önemli bir fark gözlenmemiş, 0.0 mm çalışma değeri olarak seçilmiştir. Çizelge 4.80'de verilen parametreler çalışma koşulları olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.80 Cd tayini için YKT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.3 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm

Şekil 4.88'de farklı YKT yüksekliklerine ait absorbans değerlerine ve YKT'nin alev başlığına en yakın konumunda elde edilen sinyale yer verilmiştir.



Şekil 4.88 YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 0.20 mg/l)

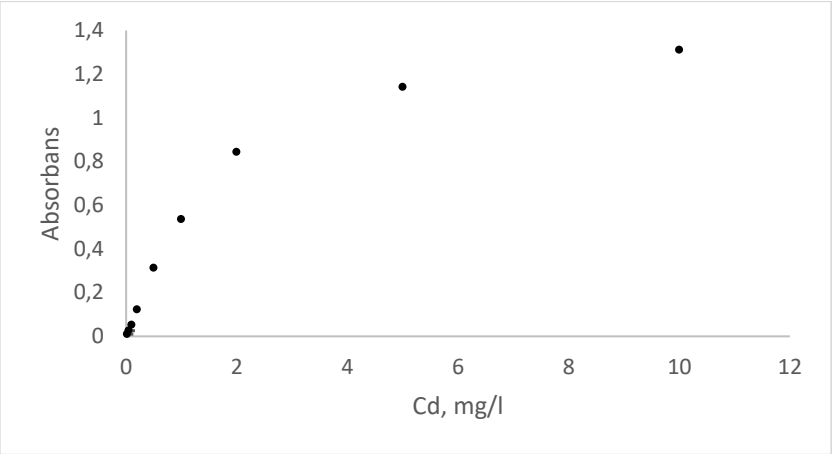
4.6.2.3 Sistemin Analitik Performansı

Cd elementi tayini için YKT-AAAS sisteminin değişken parametreleri optimize edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.81'de özetlenmiş ve bu koşullar altında sistemin tayin sınırları belirlenmiştir.

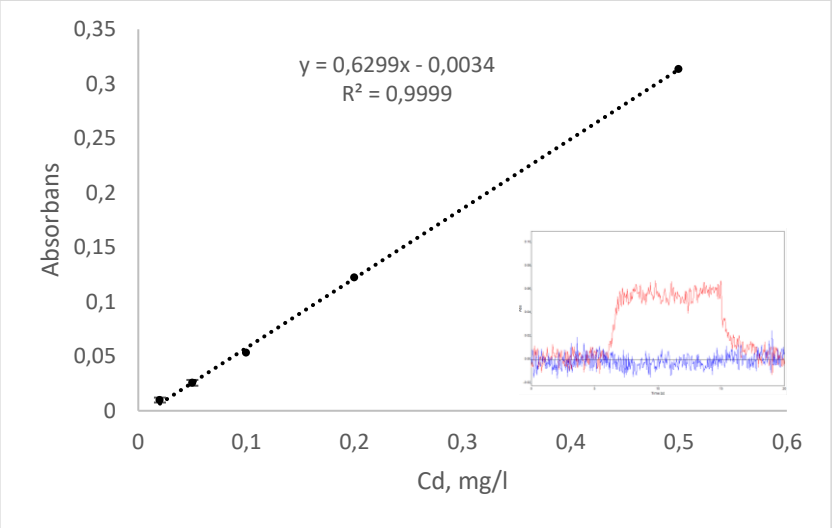
Çizelge 4.81 Cd tayini için YKT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Örnek akış hızı	7.3 ml/dk.
Asetilen akış hızı	40 l/sa.
YKT çapı	20.0 mm
YKT çıkış yarığı uzunluğu	12.0 mm
YKT yüksekliği	0.0 mm

Şekil 4.89'da 0.010-10.0 mg/l derişimindeki Cd standart çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi verilmiştir. Şekil 4.90'da ise kalibrasyon grafiğindeki doğrusal bölgeye yer verilmiştir.



Şekil 4.89 Cd için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.90 Cd için YKT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu.

Tüm sistem parametrelerinin optimizasyonu sonrası YKT-AAAS sisteminde elde edilen analitik performans değerleri Çizelge 4.82'de sıralanmıştır.

Çizelge 4.82 Cd tayini için optimum şartlar altındaki YKT-AAAS sisteminin analitik performans değerleri

LOD	7.4 µg/l
LOQ	24.7 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.6299x – 0.0034
R^2	0.9999
Doğrusal derişim aralığı	20.0-500.0 µg/l

4.6.3 T-YKT-AT--AAAS

AAAS sisteminin analitik performansının arttırılması, tayin sınırlarının düşürülmesi amacıyla Bölüm 3.4'te açıklanan T-YKT sistemi entegre edilmiş, çalışma şartları optimizasyonu sonrası yeni sistemin tayin sınırları bulunmuştur. Deneyde önceki bölümde belirtilen dalgaboyu, akım ve slit aralığı kullanılmıştır. Kullanılan T-YKT'nin boyutları şöyledir: uzunluk 13.0 cm, dış çap 18.0 mm, 5.5 cm giriş yarığı.

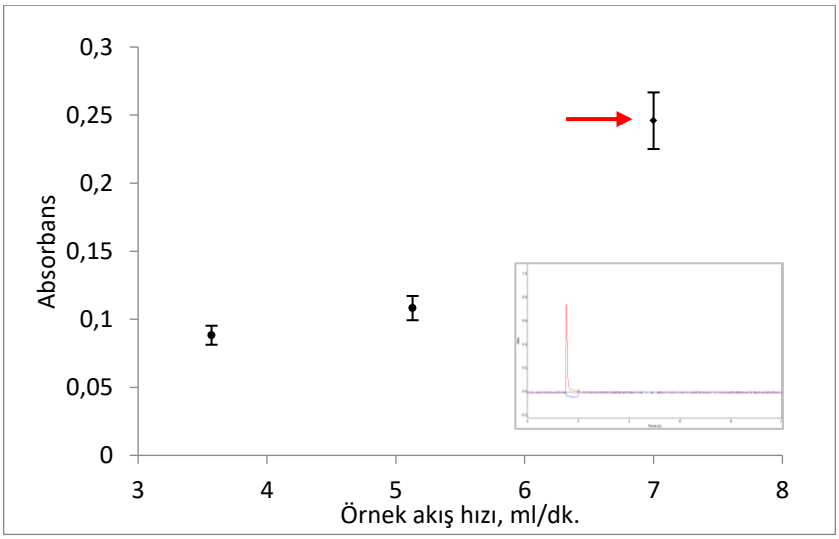
4.6.3.1 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

Örnek akış hızı sıvı çözeltinin sisleşme verimini etkilemektedir. Sisleşme veriminin yüksek olması daha çok analitin aleve taşınabilmesini ve alevdeki atom yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır. Sabit hacimde gerçekleştirilen çalışmalarda, aerosol veriminin diğer bir deyişle birim zamanda aleve ulaşan analit miktarının artması, kuvars tüpün iç yüzeyinde toplanan atom miktarını da arttıracaktır. Tuzaklama çalışmaları için optimum örnek akış hızının belirlenmesi amacıyla Çizelge 4.83'de verilen koşullar altında çalışmalar yürütülmüştür.

Çizelge 4.83 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Alev türü	Kısık alev
Örnek hacmi	14.0 mL
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.
T-YKT yüksekliği	0.0 mm

Örnek akış hızı optimizasyonu 3.6-7.0 ml/dk. akış hızları aralığında yürütülmüş ve elde edilen absorbans verileri Şekil 4.91'de verilmiştir. Örnek akış hızı ile absorbans arasında pozitif bir korelasyon gözlenmiştir. Akış hızının artması ile sisleşme veriminin yükselmesi ve kuvars iç yüzeyinde tuzaklanan analit miktarının artması, sinyal seviyesindeki artışı açıklamaktadır. Elde edilen veriler sonucunda tuzak çalışmaları için 7.0 ml/dk. akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.91 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

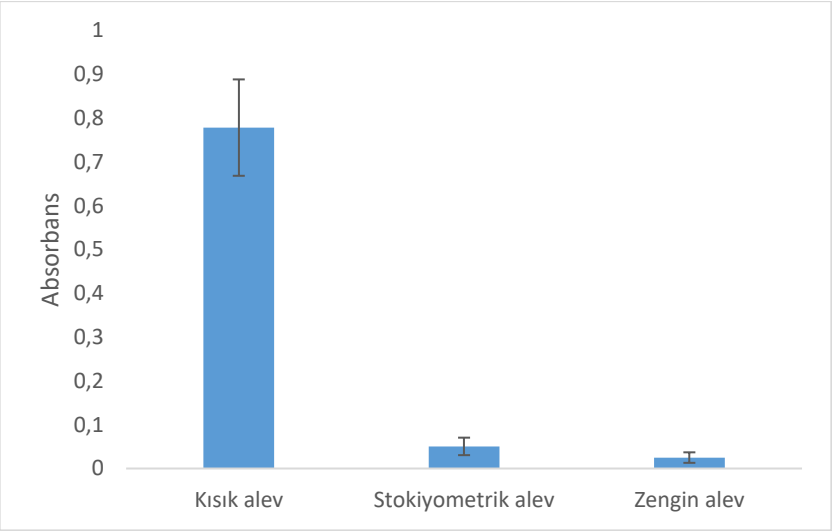
4.6.3.2 Alev Türü Optimizasyonu

Analit içeren aerosol alev başlığına taşınmakta ve burada asetilen-hava karışımı ile oluşan alevde analit atomları serbest kalmaktadır. Serbest kalan atomlar, alev üzerine yerleştirilen kuvars tüpün iç yüzeyinde tutulmaktadır. Ortamın sıcaklığı atomların kinetik davranışlarını belirlemekte ve yüzeyde tutunan atom sayısını etkilemektedir. Sıcaklık yükseldikçe atomların hareket enerjileri artacağından dolayı düzensizlikleri artacak ve yüzeyde tutunmaları zorlaşacaktır. Bu nedenle tuzak çalışmalarında kullanılan alevin sıcaklığının mümkün olduğunca düşük değerlerde olması gerekmektedir.

Çizelge 4.84 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen alev türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Örnek hacmi	14.0 ml
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.
T-YKT yüksekliği	0.0 mm

Çizelge 4.84'te belirtilen koşullar altında gerçekleştirilen denemeler sırasında en yüksek tuzaklama miktarını elde edebilmek amacıyla kısık, stokiyometrik ve zengin olmak üzere 3 farklı karakterde alev kullanılmıştır. Şekil 4.92'de görüldüğü üzere stokiyometrik ve zengin alevde sinyal gözlenemezken kısık alevde keskin analitik sinyaller elde edilmiştir.



Şekil 4.92 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen alev türü optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 25.0 µg/l)

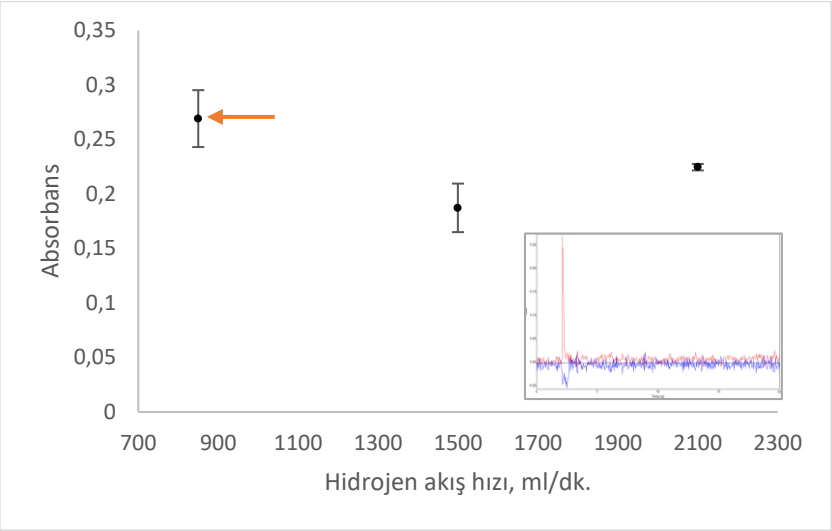
4.6.3.3 Hidrojen Akış Hızı Optimizasyonu

Belli bir örnek hacmi veya süre boyunca yüzeyde tuzaklanan atomların anlık olarak tamamen serbest bırakılmaları sağlanarak keskin sinyaller elde edilmektedir. Bu nedenle indirgen bir alev elde edilmesi gerekmektedir. Tuzaklama periyodu sonunda aleve hidrojen gazı gönderilerek küçük patlamalar oluşturulmakta ve kuvars içerisinde indirgen bir atmosfer oluşturularak atomlaşma miktarının artırılması amaçlanmaktadır. Çizelge 4.85'te belirtilen optimum koşullar altında farklı hidrojen akış hızlarında bir dizi analiz gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.85 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Alev türü	Kısık alev
Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Örnek hacmi	14.0 ml
T-YKT yüksekliği	1.0 mm

Şekil 4.93'te görüldüğü gibi 850 ml/dk. akış hızındaki bir hidrojen akımı iç yüzeyde tuzaklanan analitlerin anlık olarak salınmalarını sağlamakta ve keskin analitik sinyaller oluşturmaktadır. Artan akış hızlarında absorbans değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Ayrıca alevde boynuzlanma yaratmakta ve cihaza zarar verme olasılığı bulunmaktadır.



Şekil 4.93 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen hidrojen akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

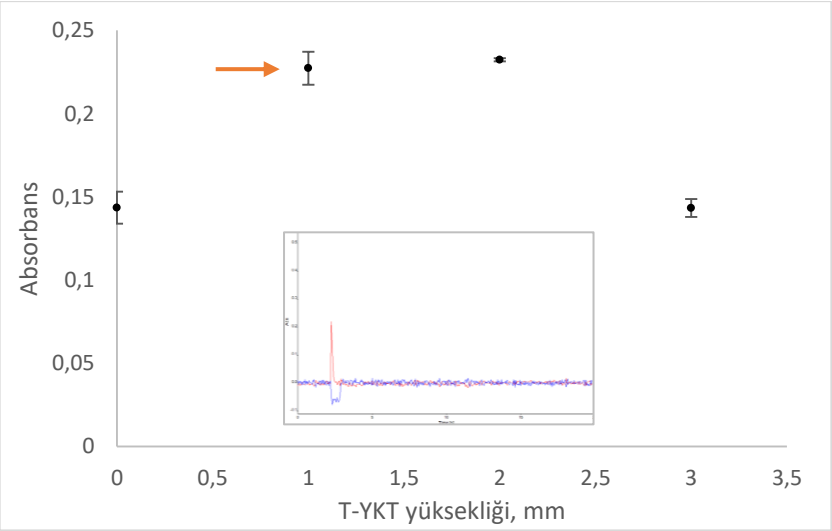
4.6.3.4 T-YKT Yüksekliği Optimizasyonu

Bu çalışmada T-YKT'nin alev başlığı üzerindeki yüksekliğinin tuzaklama sonrası elde edilen sinyallere olan etkisi incelenmiş, çalışma süresince Çizelge 4.86'da verilen optimum şartlar kullanılmıştır.

Çizelge 4.86 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Alev türü	Kısık alev
Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Örnek hacmi	14.0 ml
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.

Optimizasyon çalışması sonucu elde edilen veriler kuvars tüp ile alev başlığı arasındaki mesafenin yöntem duyarlılığı üzerinde büyük etkisi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.94'te görüldüğü üzere mesafenin 1.0 mm'ye çıkarılması ile absorbansta %58 artış meydana gelmiştir. Mesafenin giderek artması ile zayıf alevin sönme riski oluşmuş ve 1.0 mm yükseklik optimum çalışma değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.94 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen T-YKT yüksekliği optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

4.6.3.5 Tuzaklama Süresi Optimizasyonu

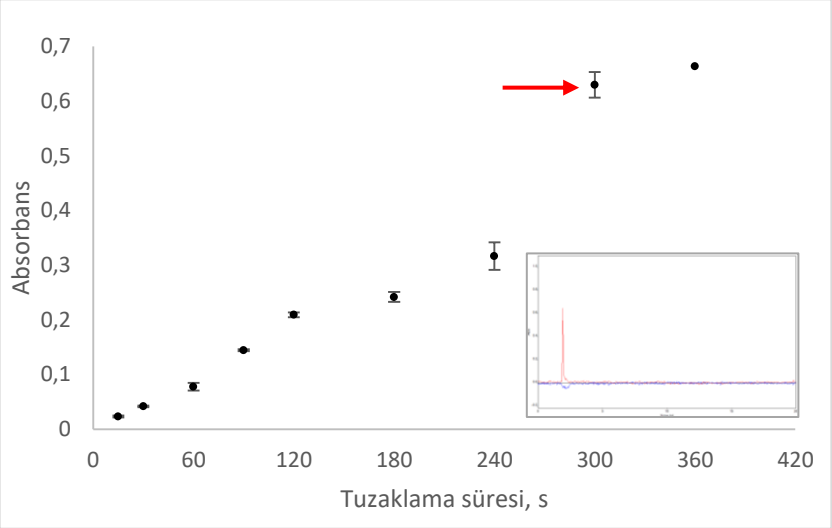
Tuzaklama çalışmalarında yüzeyde tutulan atom sayısı elde edilen sinyalin büyüklüğünü etkilemekte, tuzaklama süresinin uzaması absorbans sinyalinin de büyümesine neden olmaktadır. Fakat kuvars iç yüzeyinin bir sınırı olduğundan dolayı tuzaklama süresi ile absorbans değeri arasındaki bu doğru orantı bir noktadan sonra bozulmakta ve elde edilen sinyallerde bir platoya ulaşılmaktadır. Bu noktadan sonra uzatılan tuzaklama işlemi sinyal seviyesinde bir artış göstermeden sadece kullanılan örnek miktarının artmasına sebep olmaktadır.

Çizelge 4.87 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminde gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Alev türü	Kısık alev
Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.
T-YKT yüksekliği	1.0 mm

Çizelge 4.87'de beliritilen koşullar altında farklı tuzaklama sürelerine ait denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.95'te verilmiştir. 15-360 s aralığında yapılan denemelerde 15-300 s aralığında bir doğrusallık gözlenirken bu noktadan sonra bir platoya ulaşılmıştır. Bu sistem için optimum tuzaklama süresi olarak

300 s olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda optimum örnek akış hızı ile sisteme 35.0 ml örnek gönderilmiştir.



Şekil 4.95 T-YKT-AAAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen tuzaklama süresi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

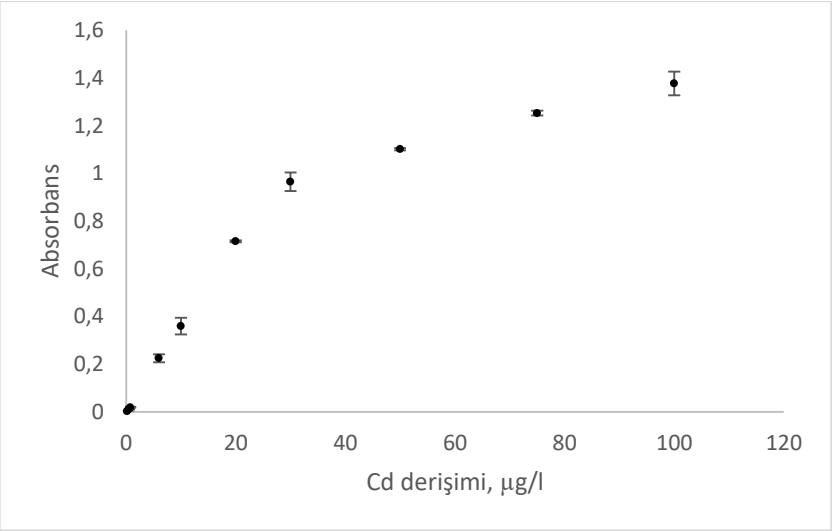
4.6.3.6 Sistemin Analitik Performansı

Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin değişken parametreleri optimize edilmiştir. Çizelge 4.88'de belirtilen optimum koşullar altında sistemin analitik performansı belirlenmiştir.

Çizelge 4.88 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

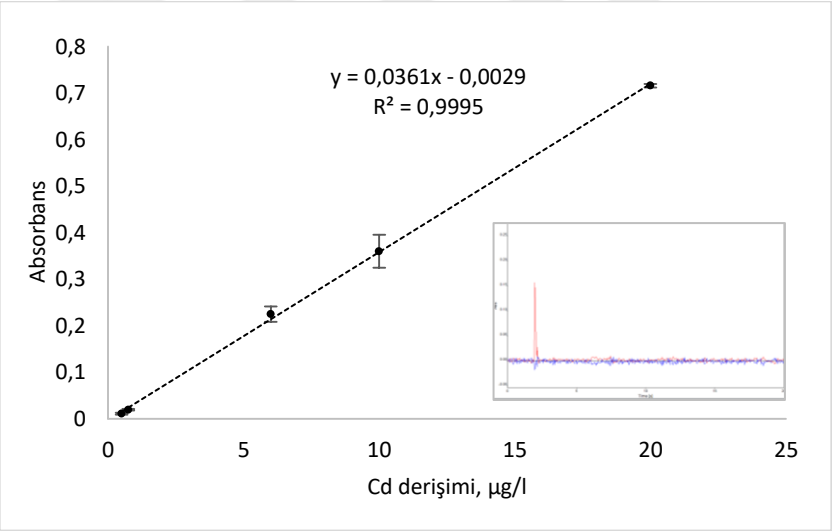
Alev türü	Kısık alev
Örnek akış hızı	7.0 ml/dk.
Hidrojen akış hızı	850 ml/dk.
T-YKT yüksekliği	1.0 mm
Tuzaklama süresi	300 s
Örnek hacmi	30.0 ml

Çalışmada 0.50-100.0 µg/l derişimindeki Cd standart çözeltileri hazırlanmış ve sistemdeki analizleri sonucu elde edilen değerler Şekil 4.96'da grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.96 Cd için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 4.97'de kalibrasyon grafiğinin 0.50-20.0 µg/l Cd derişimleri arasındaki doğrusal bölgesine yer verilmiştir.



Şekil 4.97 Cd için T-YKT-AT-AAAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Optimum koşullar altında gerçekleştirilen analitik performans değerlendirmesine ait sonuçlar Çizelge 4.89'da verilmiştir.

Çizelge 4.89 Cd tayini için optimum şartlar altındaki T-YKT-AT-AAAS sisteminin analitik performans değerleri

LOD	99.2 ng/l
LOQ	331.6 ng/l
Doğru denklemi	y = 0.0361x – 0.0029
R^2	0.9995
Doğrusal derişim aralığı	0.50-20.0 µg/l

4.6.3.7 Su Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları

Sistemin tayin sınırları belirlendikten sonra gerçek su örneklerindeki performansının belirlenmesi için musluk suyunda geri kazanım çalışmaları yürütülmüştür. Musluk suyunda optimum koşullar altında kadmiyum tayini yapılmış fakat sinyal gözlenmemiştir. 2.0 ile 20.0 µg/l derişim aralığında kadmiyum standart çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından musluk suyuna standart çözeltiler ile aynı derişimlerde olacak şekilde kadmiyum standart çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin analizleri sonucunda elde edilen doğru denklemleri ve R^2 değerleri standart çözelti ve musluk suyu örnekleri için sırasıyla y = 0.0482x + 0.082 ve 0.9998, y = 0.0497x + 0.0745 ve 0.9999'dur. Her iki denklemin eğimlerinin yakın değerlerde olması musluk suyundan ileri gelen bir matriks etkisinin bulunmadığını ve bu yöntemin musluk sularına uygulanabileceğini göstermektedir. Farklı derişimlere ait geri kazanım yüzdeleri ve yüzde bağıl standart sapma değerleri Çizelge 4.90'da verilmiştir.

Çizelge 4.90 Musluk suyu örneklerinde yapılan geri kazanım çalışmasında elde edilen sonuçlar

Örnek	**Cd Derişimi, µg/l**	**Geri Kazanım, %**	**%BSS**
Musluk suyu	2.0	99.5	7.5
Musluk suyu	3.0	100.5	3.2
Musluk suyu	7.0	101.9	5.5
Musluk suyu	20.0	102.8	0.2

4.6.4 HO-AAS

Cd elementi için HO-AAS yönteminin optimizasyon deneyleri yürütülmüş ve tayin sınırları belirlenmiştir. Deneyde Novaa 300 AAAS cihazının HG55 model hidrür üretim kiti kullanılmıştır. Spektral çalışma koşulları Bölüm 4.6.1'de verilmiştir.

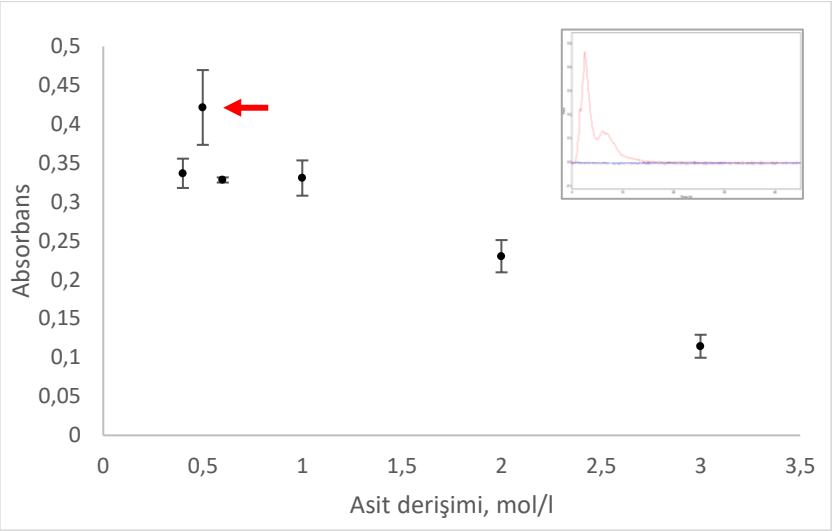
4.6.4.1 Asit Derişimi Optimizasyonu

Hidrür oluşum reaksiyonu asidik bir ortamda gerçekleşmektedir. Hidrojen kaynağı olarak kullanılan BH_4^- ile analit arasında meydana gelen reaksiyon ile analite ait uçucu bileşenler oluşmaktadır. Ortamda bulunan asit derişimi, hidrür bileşiğinin oluşum reaksiyonu üzerindeki etkisi nedeniyle optimize edilmesi gereken önemli parametrelerden biridir.

Çizelge 4.91 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

$NaBH_4$ derişimi	%4.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	4.5 ml
Argon akış hızı	12 l/sa.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800 °C

Çizelge 4.91'de verilen şartlar altında yürütülen deneyler sırasında asit olarak HCl kullanılmış ve asit derişimi optimize edilmiştir. 0.30-3.0 M arasındaki derişimler ile denemeler yürütülmüş ve en uygun asit derişimi olarak 0.50 M HCl seçilmiştir. Daha düşük asit derişiminde sinyalde azalma görülmüştür. Şekil 4.98'de gözlenen bu azalma asit derişiminin artması ile daha ciddi oranlara ulaşmıştır.



Şekil 4.98 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen asit derişimi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

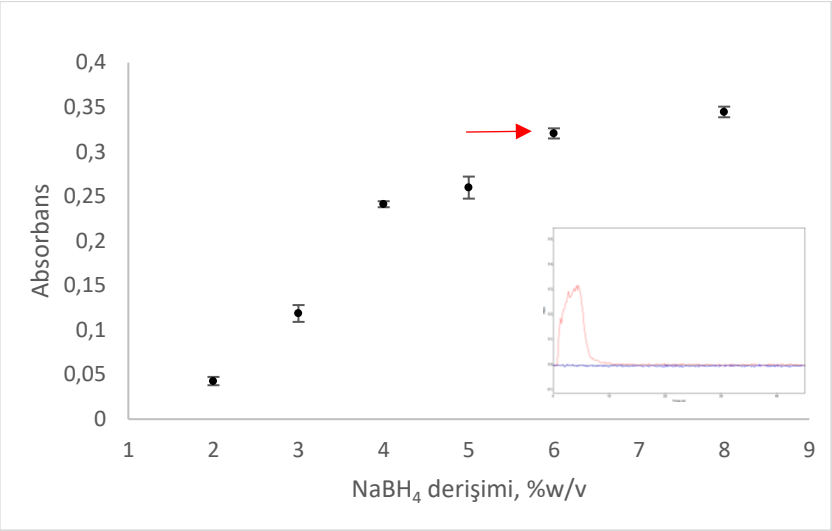
4.6.4.2 $NaBH_4$ Derişimi Optimizasyonu

Asit derişimi ile birlikte hidrür oluşumuna doğrudan etkisi olan BH_4^- derişiminin optimizasyonu büyük önem taşımaktadır. Asidik ortamda BH_4^- molekülü, elementlerin hidrür bileşiklerinin oluşumu için hidrojen kaynağı olarak görev almaktadır. BH_4^- derişimi, H miktarını dolayısıyla da uçucu hidrür bileşiklerinin miktarını doğrudan etkilemektedir.

Çizelge 4.92 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

HCl derişimi	0.50 M
$NaBH_4$ hacmi	4.5 ml
Argon akış hızı	12 l/sa.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800 °C

Akış hızı sabit tutulmak üzere farklı derişimlerde $NaBH_4$ çözeltileri ile çalışmalar yürütülerek optimum derişim belirlenmiştir. Elde edilen absorbanslar Şekil 4.99'daki grafikte verilmiştir. %2.0-8.0 (w/v) derişim aralığındaki çözeltilerden elde edilen sinyaller göz önüne alındığında derişim ile orantılı olarak absorbansın da arttığı ve %6.0 (w/v) derişiminde bir platoya ulaştığı görülmüş ve bu derişim optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.99 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

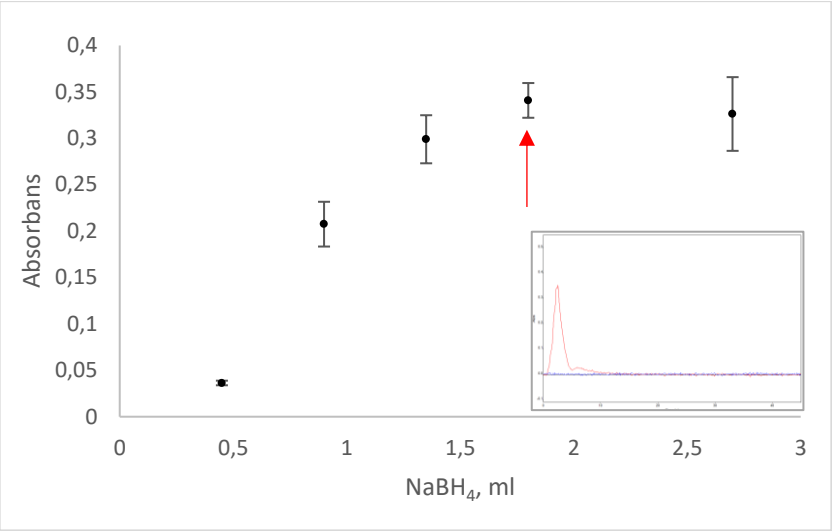
4.6.4.3 $NaBH_4$ Miktarı Optimizasyonu

Kullanılacak olan $NaBH_4$ çözeltisinin derişimi optimize edildikten sonra hidrür oluşumunun tamamlanması için gereken çözelti miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Çalışmalar sırasında peristaltik pompa, $NaBH_4$ çözeltisinin mümkün olan en kısa sürede analit içeren örnek çözeltiye aktarılması ve hidrür oluşumunun hızlı ve kısa sürede tamamlanmasını sağlamak dolayısıyla da keskin sinyaller elde edilmesi amacıyla en yüksek dönüş hızında çalıştırılmıştır. Çalışmada kullanılan sabit parametreler Çizelge 4.93'de verilmiştir.

Çizelge 4.93 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen $NaBH_4$ derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

HCl derişimi	0.50 M
$NaBH_4$ derişimi	%6.0 (w/v)
Argon akış hızı	12 l/sa.
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800 °C

Peristaltik pompanın çalışma süresi optimize edilerek hidrür oluşumu için gerekli olan toplam BH_4^- miktarı belirlenmiştir ve absorbans değerleri Şekil 4.100'de verilmiştir. Çalışma sonucunda optimum $NaBH_4$ çözeltisi hacminin 1.80 ml olduğu görülmüştür.



Şekil 4.100 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen $NaBH_4$ hacmi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

4.6.4.4 Atomlaştırıcı Sıcaklığı Optimizasyonu

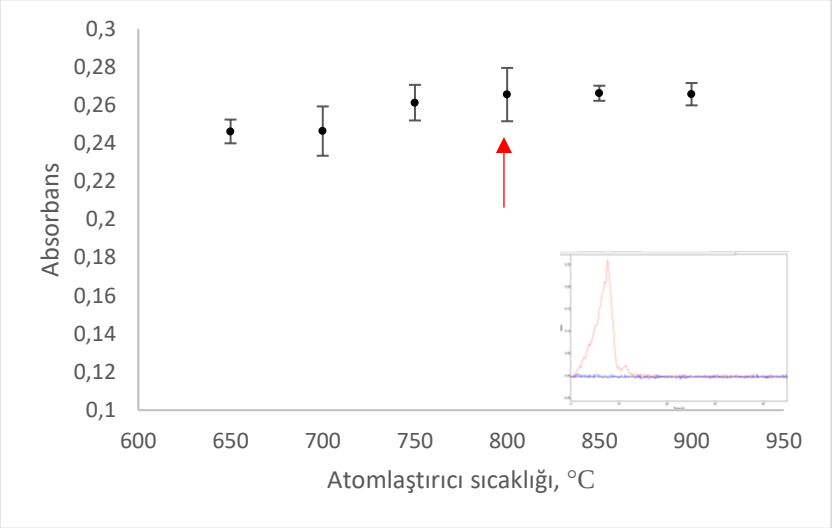
GSA içerisinde gerçekleşen hidrür oluşum reaksiyonu sonucu oluşan kararsız uçucu hidrür bileşikleri inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınarak burada yüksek sıcaklık altında parçalanarak analit atomlarını oluşturmaktadır. Sıcaklık bu parçalanma reaksiyonunun kinetiğini etkilemektedir ve en etkin atomlaşmanın olduğu sıcaklığın tespit edilmesi daha keskin sinyallerin elde edilmesini sağlamaktadır. Çizelge 4.94'de verilen şartlar altında yürütülen çalışmalar sonucu atomlaştırıcı sıcaklığının atomlaşma miktarına olan etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.94 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

HCl derişimi	0.50 M
$NaBH_4$ derişimi	%6.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.8 ml
Argon akış hızı	12 l/sa.

650-900 °C arasında 50 °C aralıklarla gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sırasında pik yüksekliğinde önemli bir değişim görülmemekle birlikte omuzlanmanın azaldığı ve pik genişliğinin daha az görüldüğü sıcaklık olan 800 °C en optimum atomlaşma sıcaklığı

olarak seçilmiştir. Şekil 4.101'de optimizasyon çalışmasında elde edilen absorbans değerlerine yer verilmiştir.



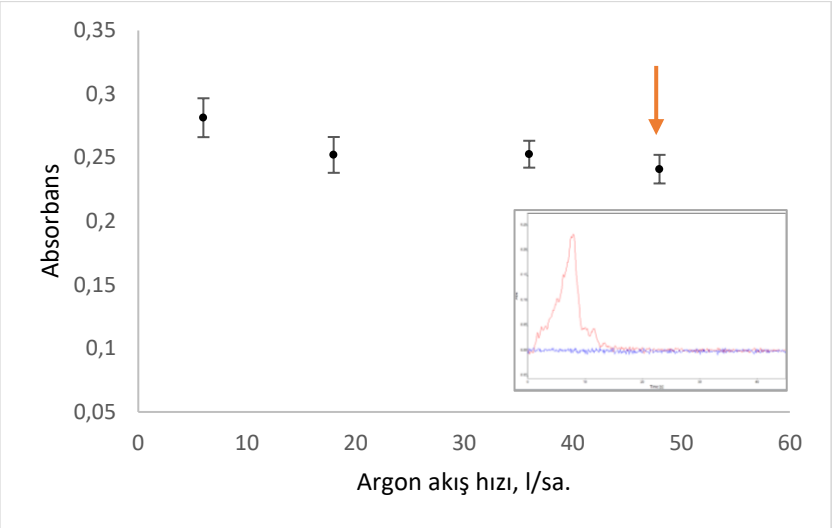
Şekil 4.101 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen atomlaştırıcı sıcaklığı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

4.6.4.5 Argon Akış Hızı

Reaksiyon kabında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan hidrür bileşiklerinin hızlı ve etkili bir şekilde atomlaştırıcıya taşınması amacıyla argon akış hızının akış hızı optimize edilmiş ve elde edilen değerler Şekil 4.102'de verilmiştir. Çizelge 4.95'te verilen optimum şartlar altında 6-48 l/sa. değerleri arasında değişen akış hızları arasında pik şekli açısından en uygun değer olarak 48 l/sa. çalışma değeri olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.95 Cd tayini için HO-AAS sisteminde gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

HCl derişimi	0.50 M
$NaBH_4$ derişimi	%4.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.8 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800 °C



Şekil 4.102 HO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen argon akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 µg/l)

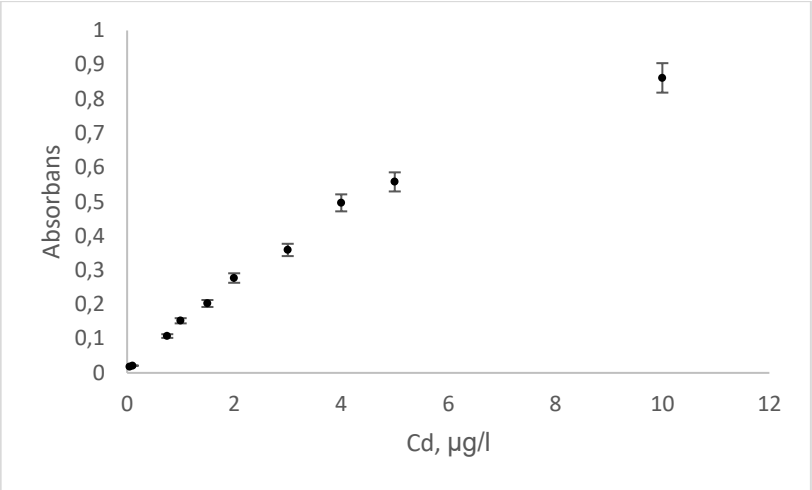
4.6.4.6 Sistemin Analitik Performansı

HO-AAS sisteminde bulunan tüm parametrelerin optimizasyonunun tamamlanmasının ardından sistemin analitik performansı belirlenmiştir. Çalışma Çizelge 4.96'da verilen optimum koşullar altında yapılmıştır.

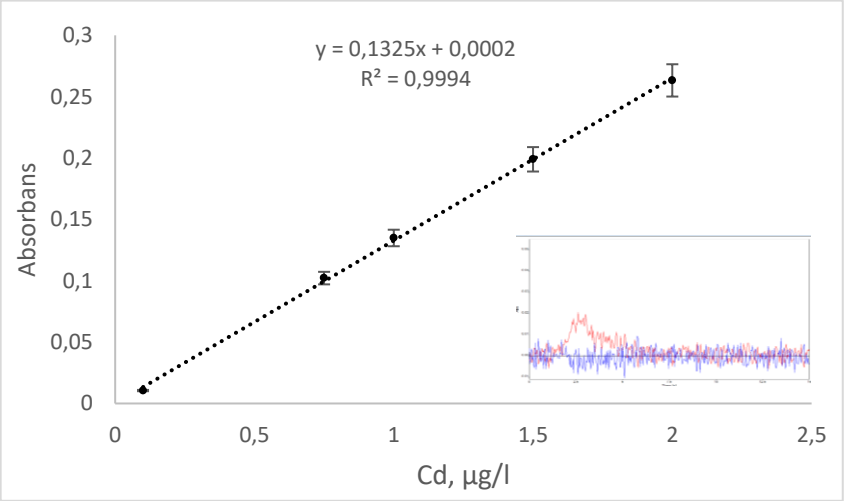
Çizelge 4.96 Cd tayini için T-YKT-AT-AAAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

HCl derişimi	0.50 M
$NaBH_4$ derişimi	%4.0 (w/v)
$NaBH_4$ hacmi	1.8 ml
Atomlaştırıcı sıcaklığı	800 °C
Argon akış hızı	48 l/sa.

0.050-10.0 µg/l derişimindeki Cd standart çözeltileri ile yapılan çalışmada elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.103 ve 4.104'te verilmiştir.



Şekil 4.103 Cd için HO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon grafiği



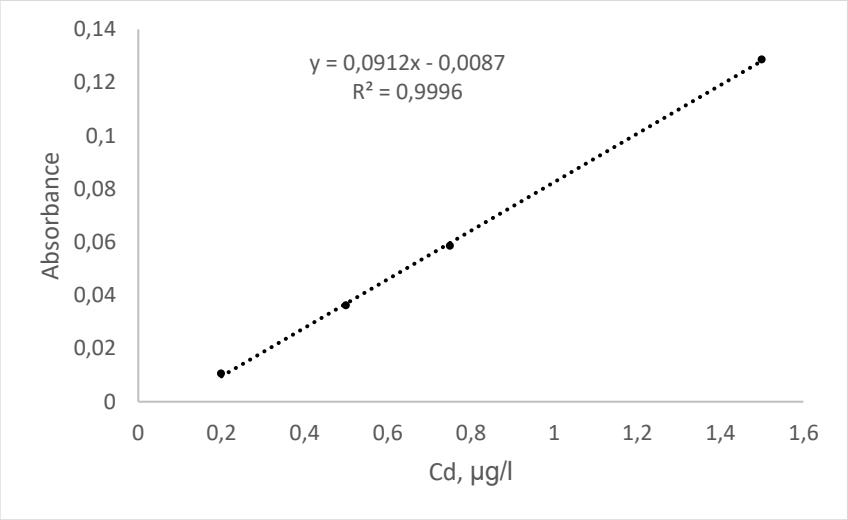
Şekil 4.104 Cd için HO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiği

Sistemin elde edilen analitik performans değerleri Çizelge 4.97'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.97 Cd tayini için optimum şartlar altındaki HO-AAS sisteminin tayin sınırları

LOD	29.4 ng/l
LOQ	97.6 ng/l
Doğru denklemi	y = 0.1325x + 0.0002
R^2	0.9996
Doğrusal derişim aralığı	0.10-2.0 µg/l

UME 1201 numaralı sertifikalı referans madde ile sistemin doğruluğu değerlendirilmiştir. Bu çalışmada standart katma yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.105'te görülmektedir.



Şekil 4.105 Standart katma ile elde edilen kalibrasyon doğrusu

Çizelge 4.98'de sertifikalı referans maddesinin HO-AAS yöntemi ile analizi sonucunda bulunan Cd derişimi ile sertifika değeri verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere sonuçlar sertifika değerinin güven aralığı içerisinde yer almaktadır.

Çizelge 4.98 Sertifikalı referans maddesinin sertifika değeri ile HO-AAS sistemindeki analizinden bulunan sonuç

Sertifikalı Referans Madde	Sertifika Değeri, µg/l	Bulunan Sonuç, µg/l
UME 1201	3.95 ± 0.15	3.72 ± 0.19

4.6.5 UBO-AAS

Cd tayini için Bölüm 4.3.3 ve 4.4.3'te ayrıntılı olarak açıklanan optimizasyon deneyleri yürütülmüştür. Kullanılan UBO-AAS sistemi hakkında detaylı bilgi Bölüm 3.4'te verilmiştir. Bu sisteme ek olarak farklı tasarımda bir fotoreaktör kullanılmış ve optimum şartlarda sistem analitik performansı değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan spektrofotometrenin çalışma şartları ise lamba çalışma akımı 2.0 mA, slit aralığı 0.5 nm, çalışma dalgaboyu 228.8 nm olarak belirlenmiştir.

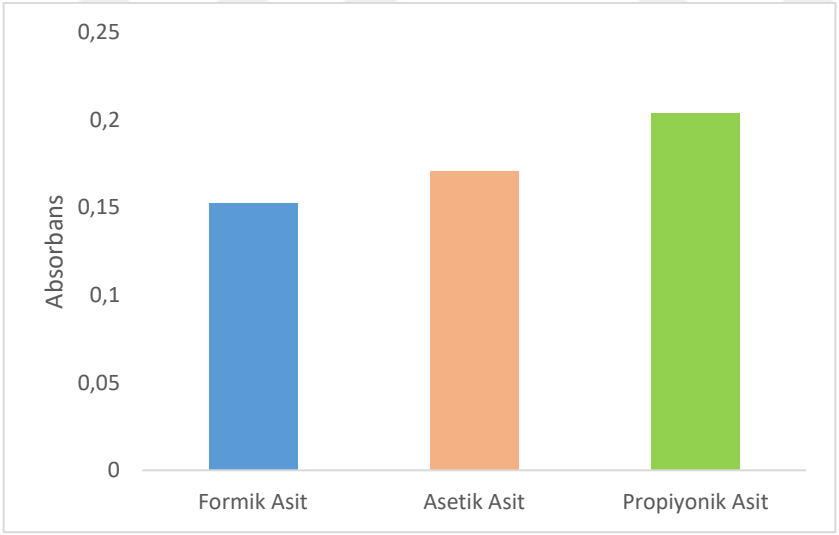
4.6.5.1 Düşük Molekül Kütleli Organik Asit (DMKOA) Türünün Belirlenmesi

UBO-AAS yönteminde kullanılmak üzere uçucu kadmiyum türevlerinin oluşması için en uygun organik asitin belirlenmesi amacıyla Çizelge 4.99'da verilen sabit parametreler kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.99 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Organik asit derişimi	5.0 M
Örnek akış hızı	0.66 ml/dk.
UV altında bekleme süresi	180 sn.
Argon akış hızı	2500 ml/dk.

Gerçekleştirilen çalışmalarda üç farklı asit ile hazırlanmış örnek çözeltilerin analizleri sonucunda sinyal elde edilmiştir. Aynı asit derişimleri için en yüksek absorbans değeri propiyonik asit içeren örneklere aittir. Şekil 4.106'da verilen grafikte propiyonik asit ile formik asit kıyaslandığında propiyonik asit ile asitlendirilen örneklerin %34 daha yüksek absorbansa sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.106 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen organik asit türü optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/l)

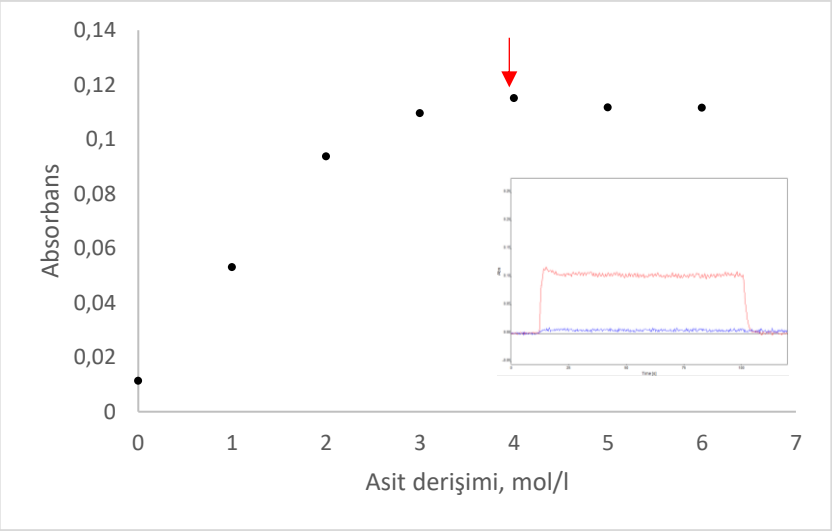
4.6.5.2 Organik Asit Derişimi Optimizasyonu

Cd için en uygun organik asitin propiyonik asit olduğu bir önceki çalışmada tespit edilmiştir. Uçucu türev oluşumu radikal tepkimesi üzerinden gerçekleşmekte ve

ortamdaki organik asit molekülleri radikal kaynağı olarak görev almaktadır. Propiyonik asitin farklı derişimleri ile asitlendirilmiş örnek çözeltilerin analizi ile asit derişimi ile uçucu türev oluşumu arasındaki ilişki incelenmiştir. Optimizasyon çalışması Çizelge 4.100'de verilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.100 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışmalarında kullanılan şartlar

Organik asit	Propiyonik asit
Örnek akış hızı	0.66 ml/dk.
UV altında bekleme süresi	180 sn.
Argon akış hızı	2500 ml/dk.



Şekil 4.107 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen organik asit derişimi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/l)

Şekil 4.107'de görüldüğü gibi 4.0 M propiyonik asit ile maksimum absorbans gözlenmiştir. Artan asit derişimlerinde elde edilen absorpsiyonda önemli miktarda artış olmamasına karşın UV reaktör içerisinde kabarcıklanma meydana gelmekte ve döteryum absorpsiyonunda artış gözlemlenmektedir.

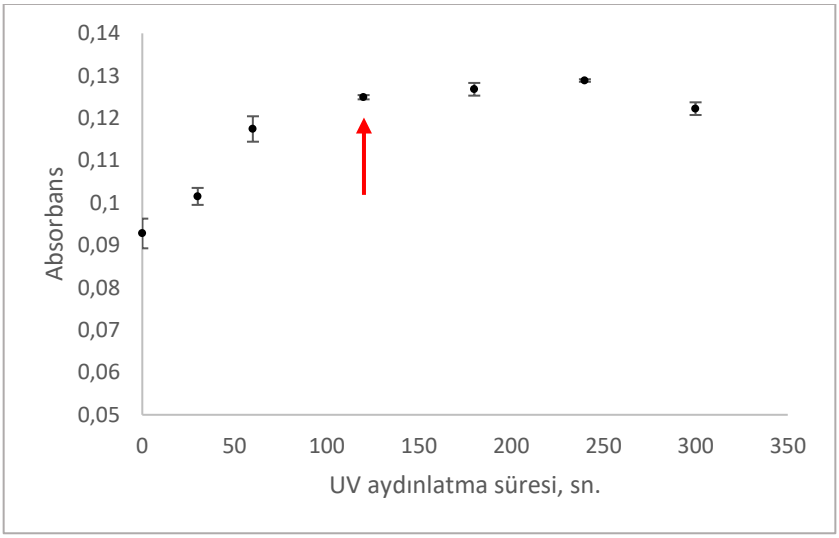
4.6.5.3 UV Aydınlatma Süresi Optimizasyonu

Kadmiyumun uçucu türevleri, organik asit moleküllerinin UV ışık varlığında oluşturdukları radikaller ile kadmiyum atomları arasındaki reaksiyon sonucu oluşmaktadır. UV aydınlatma radikal oluşumunu kontrol etmekte ve bu nedenle aydınlatma süresi, yöntem duyarlılığı üzerinde kilit role sahip olmaktadır. Çizelge 4.101'de verilen sabit parametreler kullanılarak farklı sürelerde UV ile aydınlatılmış örnek çözeltileri analiz edilmiş ve UV aydınlatma süresi ile absorbanstaki değişim Şekil 4.108'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.101 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Organik asit	Propiyonik asit
Asit derişimi	4.0 M
Örnek akış hızı	0.66 ml/dk.
Taşıyıcı gaz akış hızı	2500 ml/dk.

Farklı sürelerde UV ışık ile aydınlatılan örneklerde aydınlatma süresi ile sinyal büyüklüğü arasında parabolik bir ilişkinin olduğu görülmüştür. 120 sn. aydınlatma maksimum absorbans değerini elde etmek için yeterli olmuştur. 240 saniyeye kadar olan aydınlatma süreleri ile aynı seviyede sinyaller oluşurken, 300 sn. için absorbans değerinde düşüş meydana gelmiştir. Bunun yanında kontrol amaçlı gerçekleştirilen denemede analit içeren örnek UV ışığa maruz bırakılmadan analiz edilmiş ve sinyaller elde edilmiştir.



Şekil 4.108 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen UV aydınlatma süresi optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/l)

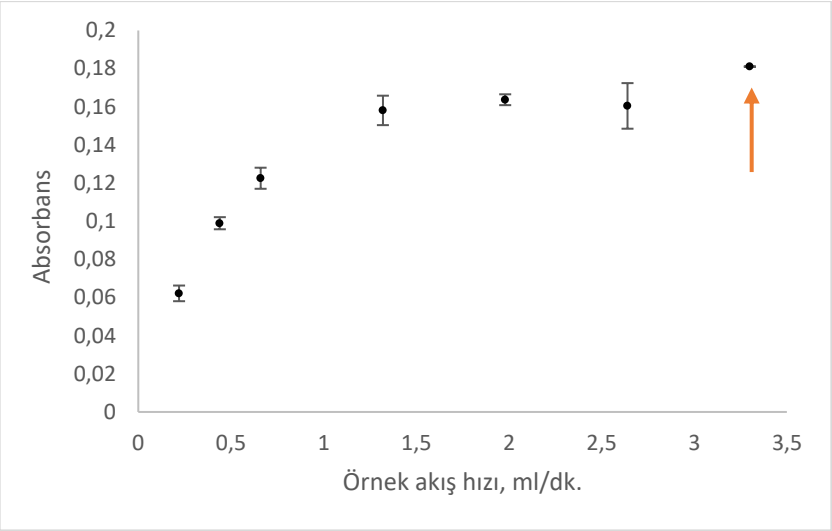
UV aydınlatma olmaksızın sinyal elde edilmesinin nedeni analit ile organik asit olarak kullanılan asetik asit arasında reaksiyonun bir dış etki olmaksızın gerçekleşmesi ve uçucu türevlerin meydana gelmesi olarak açıklanabilir. UV ışık varlığında elde edilen absorbans sinyallerindeki artış ise bu tepkimenin UV destekli olarak hızlanarak ilerlediğini göstermektedir. 120 sn. sonunda hiç aydınlatma yapılmayan örneğe kıyasla %34 daha yüksek sinyaller gözlenmiştir.

4.6.5.4 Örnek Akış Hızı Optimizasyonu

UV reaktörden çıkan sıvı örneğin GSA'ya uygun bir akış hızında akması sağlanmalıdır. Teorik olarak akış hızının artması birim zamanda kuvars tüpe sürüklenen analit miktarını artıracağından sinyal seviyesinin de artmasına neden olacaktır. Fakat aşırı hızlarda sıvının sisleşme verimi azalacaktır. Bu nedenle örnek akış hızının optimize edilmesi gerekmektedir. Çizelge 4.102'deki koşullar altında gerçekleştirilen örnek akış hızı optmizasyonu çalışmaları sonucu 3.3 ml/dk. akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir. Farklı örnek akış hızları ile onlara ait absorbans değerleri Şekil 4.109'da görülmektedir.

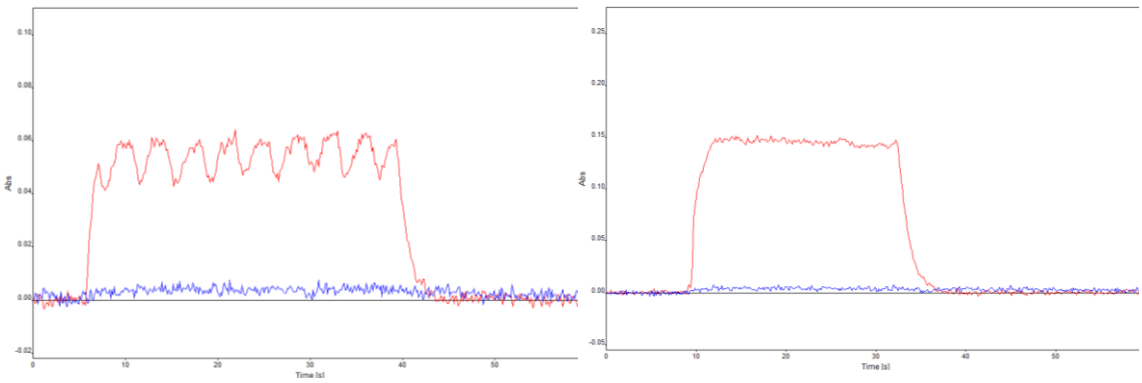
Çizelge 4.102 Cd tayini için UBO-AAS sisteminde gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışmalarında kullanılan optimum şartlar

Organik asit	Propiyonik asit
Asit derişimi	4.0 M
UV aydınlatma süresi	120 sn.
Taşıyıcı gaz akış hızı	2500 ml/dk.



Şekil 4.109 UBO-AAS sistemi ile Cd tayini için gerçekleştirilen örnek akış hızı optimizasyon çalışması (Cd derişimi: 5.0 mg/l)

Optimizasyon çalışması sırasında kullanılan peristaltik pompanın dönüş hızı ile kullanılan kılcal tüplerin iç çaplarının elde edilen sinyallerin şiddetini ve şeklini etkilediği görülmüştür. Düşük dönüş hızlarında elde edilen sinyaller peristaltik pompanın çalışma prensibi gereği belli bir frekansta kesikli bir şekil almaktadır. Dönüş hızı arttıkça sıvı kılcal tüp içerisinde daha sürekli bir şekilde hareket ettiğinden dolayı alınan sinyallerin şekilleri Şekil 4.110'da görüldüğü gibi daha düzgün bir hal almaktadır. Bu nedenle iç çapı küçük olan kılcal tüpler ile yüksek dönüş hızlarında çalışılmıştır.



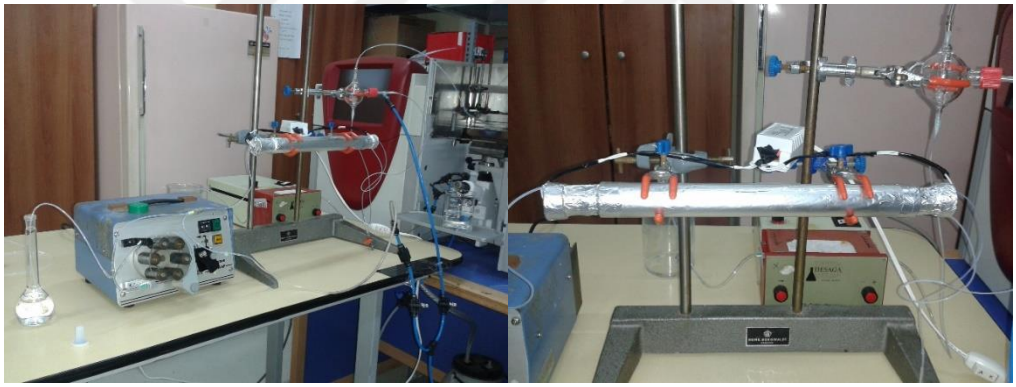
Şekil 4.110 Peristaltik pompanın dönüş hızının elde edilen sinyale etkisi; a)1 rpm b)12 rpm

4.6.5.5 Sistemin Analitik Performansı

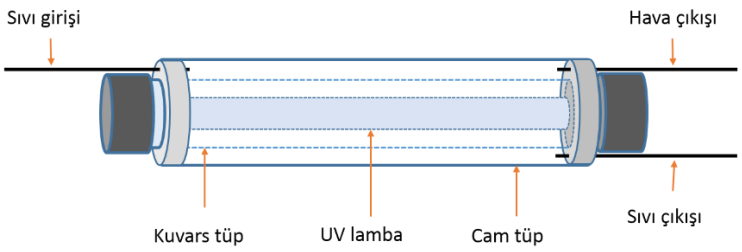
UBO-AAS çalışmaları sırasında kullanılan sürekli tip UV reaktör, bir UV lamba ile onun çevresini aralıksız bir şekilde saran PTFE kılcal tüplerden oluşmaktadır. Yayılan UV ışığın tekrar geri yansıması için lamba içerisi ince alüminyum tabaka ile kaplanmış bir kaba

yerleştirilmiştir. Böylelikle hem yayılan ışık sıvı örneğe geri yansıtılarak ışık verimi arttırılmış hem de çalışan kişilerin UV ışıktan korunmaları sağlanmıştır.

Kullanılan PTFE kılcal tüpler polimer yapılarından dolayı UV absorbansa sahiptir. Bu durum lambadan elde edilen ışığın bir kısmının kaybına ve reaktörün ışık veriminin düşmesine neden olmaktadır. Işık verimini arttırmak amacıyla farklı tasarımda bir UV reaktör üretilmiş ve bu reaktörle denemeler yürütülmüştür. Bu tasarımda lamba bir kuvars boru içerisine yerleştirilmiş, bu kuvars boru ise çapı daha büyük olan bir cam boru içerisine sokulmuştur. Burada amaç sıvının bu iki boru içerisindeki dar alanda ince bir film şeklinde yayılarak ışıkla daha fazla etkileşime girmesidir. İç kısımdaki boru, kuvarsın UV absorbansının olmaması nedeniyle, lambadan yayılan bütün ışığın sıvıya geçmesini sağlamakta ve sürekli tip UV reaktördeki kılcal tüpten kaynaklanan ışık kaybının önüne geçilmektedir. Reaktörün dış kısmı ince alüminyum tabaka ile örtülmüştür. Deney düzeneği ve kesikli tip foto reaktör Şekil 4.111'de görülmektedir.



Şekil 4.111 Kesikli tip UV reaktör ve deney düzeneği



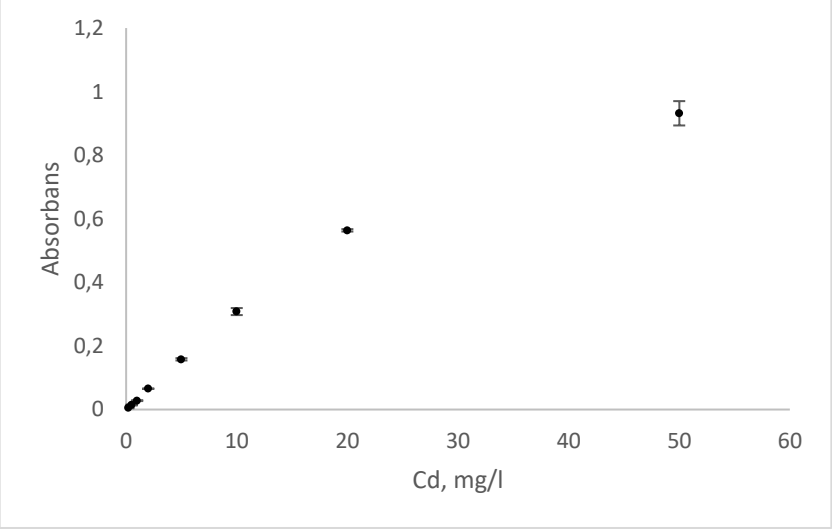
Şekil 4.112 Kuvars tip UV reaktörün şematik gösterimi

Şekil 4.112'de şematik olarak gösterilen kesikli tip kuvars reaktör ile analitik performans değerlendirmesi yapılmış ve sistemin tayin sınırları belirlenmiştir. Çalışmalar Çizelge 4.103'ta belirtilen optimum koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

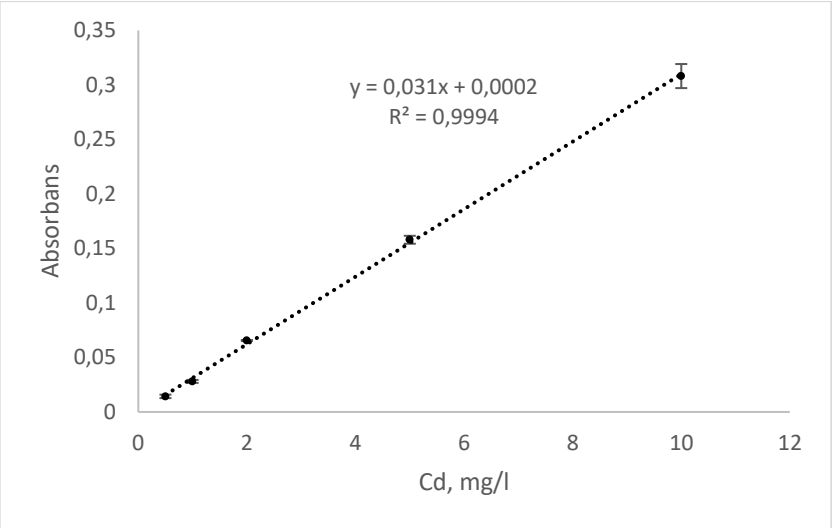
Çizelge 4.103 Cd tayini için UBO-AAS sisteminin tayin sınırı belirlenmesinde kullanılan optimum şartlar

Organik asit	Propiyonik asit
Asit derişimi	4.0 M
Örnek akış hızı	3.3 ml/dk.
UV aydınlatma süresi	120 sn.
Taşıyıcı gaz akış hızı	2500 ml/dk.

Farklı derişimlerde Cd içeren asitlendirilmiş örneklerin sistemde analizleri yapıldıktan sonra absorbans değerleri ile kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.113 ve 4.114'te sırasıyla kalibrasyon eğrisi ve derişim ile absorbans arasında doğrusallığın gözlendiği kalibrasyon doğrusu verilmiştir. Doğrusal bölge 0.50-10.0 mg/l aralığında gözlenmiştir.



Şekil 4.113 Cd için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.114 Cd için UBO-AAS sistemi ile optimum şartlarda elde edilen kalibrasyon doğrusu.

Optimum koşullar altında sistemin sahip olduğu analitik performans değerleri Çizelge 4.104'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.104 Cd tayini için optimum şartlar altındaki UBO-AAS sisteminin tayin sınırları

LOD	110.1 µg/l
LOQ	367.1 µg/l
Doğru denklemi	y = 0.031x + 0.0002
R^2	0.9994
Doğrusal derişim aralığı	0.50-10.0 mg/l

4.6.6 Yöntem Karşılaştırması

Cd tayini için 5 farklı yöntem kullanılmış, yüksek duyarlılık elde etmek amacıyla her sistemin çalışma koşulları optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında her sistemin tayin sınırları belirlenmiştir. Çizelge 4.105'te beş farklı yöntemin tayin sınırları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.105 Cd tayininde kullanılan yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırması

Yöntem	LOD	LOQ	R^2	Geliştirme
AAAS	68.5 µg/l	228.2 µg/l	0.9993	-
YKT-AAAS	7.4 µg/l	24.7 µg/l	0.9999	9.3
T-YKT-AT-AAAS	99.2 ng/l	331.6 ng/l	0.9995	690.5
HO-AAS	29.4 ng/l	97.6 ng/l	0.9994	2329.9
UBO-AAS	110.1 µg/l	367.1 µg/l	0.9994	0.60

Kullanımı kolay ve ekonomik bir yöntem olan YKT-AAAS duyarlılıkta 9.3 kat artış görülmüştür. Kuvars tüp kullanılarak yapılan tuzaklama çalışmaları ile AAAS sisteminin duyarlılığında çok daha yüksek oranda bir artış sağlanmış ve tayin sınırları ng/l mertebesine kadar inmiş ve LOD değeri 99.2 ng/l bulunmuştur.

En yüksek geliştirme faktörü HO-AAS ile elde edilmiştir. AAAS sistemine kıyasla 2329.9 kat daha yüksek duyarlılık sağlanmıştır.

Diğer yöntemlerin aksine Cd tayini için UBO-AAS duyarlılık bakımından iyi cevap verememiş olsa da matriks etkisinden kurtulmak adına geliştirilen yöntem artı bir değer taşımaktadır.

4.7 Yöntem Analitik Performanslarının Karşılaştırmalı Değerlendirmesi

Çalışma süresince Zn, Mn, Co, Ni, Pb ve Cd elemetlerinin tayinleri için kullanılan yöntemlerin, optimum sistem koşulları altında belirlenen tayin limitleri, Çizelge 4.106'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.106 Elementlere göre kullanılan yöntemlerin karşılaştırmalı tayin sınırları çizelgesi

	LOD/LOQ, µg/l									
	AAAS		***YKT-AAAS***		***T-YKT-AT-AAAS***		***HO-AAS***		***UBO-AAS***	
Zn	17.6	58.7	6.1	20.3	-	-	-	-	-	-
Mn	42.2	140.6	11.5	38.2	-	-	-	-	-	-
Co	94.7	315.7	24.2	80.6	-	-	-	-	0.61*	2.0*
Ni	70.2	234.1	55.6	185.3	-	-	-	-	9.5	31.8
Pb	0.51*	1.7*	140.7	469.1	0.61	2.0	0.56	1.87	-	-
Cd	68.5	228.2	7.4	24.7	99.2**	331.6**	29.4**	97.6**	110.1	367.1

*** mg/l**

**** ng/l**

BÖLÜM 5

SONUÇ ve ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

1. Zn, Mn, Co, Ni, Pb ve Cd elementlerinin her biri için AAAS cihazında yapılan çalışmada sistemin değişken tüm parametreleri optimize edilmiş ve optimum koşullar altında tayin limitleri hesaplanmıştır. AAAS yöntemiyle elde edilen tayin limitlerini iyileştirebilmek için AAAS cihazına yarıklı kuvars tüp (YKT) ilave edilmiş ve Zn, Mn, Co, Ni, Pb ve Cd elementleri için bu sistemde optimum çalışma koşulları ve sistem analitik performans değerleri belirlenmiştir. Buna göre farklı elementler için AAAS sistemine kıyasla duyarlılık 1.2 ile 5.9 kat geliştirilmiştir.
2. T şekilli yarıklı kuvars tüpün AAAS sistemine entegre edilmesi ile Pb ve Cd elementleri için atom tuzaklama çalışmaları yapılmıştır. Örnek akış hızı, alev türü, kuvars tüpün alev başlığından yüksekliği, hidrojen akış hızı ve tuzaklama süreleri gibi sistemin tüm değişken parametreleri optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında sistemin bu iki element için tayin limitleri belirlenmiştir. Sistemin duyarlılığının Pb ve Cd elementleri için sırasıyla 809.5 ve 690.5 kat arttığı görülmüştür.
3. Bu çalışma ile literatürde ilk defa atom tuzaklama için hidrojen gazı kullanılmıştır. Hidrojen gazı ile yapılan denemelerde oldukça keskin sinyaller elde edilmiştir. Bunun nedeninin hidrojen gazının atomların aniden salınmasını sağlayan indirgen alev ortamında oluşan serbest hidrojen radikallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
4. Cd elementi için T-YKT-AT-AAAS çalışması için belirlenen optimum çalışma koşullarında su örneklerinde yüzde geri kazanım çalışmaları yapılmış olup, bu

çalışmalar sonucunda musluk suyunda matriksten kaynaklanan bir etki görülmediği ve yöntemin su örneklerine başarı ile uygulanabileceği görülmüştür.

5. AAAS sisteminin performansını iyileştirmek amacıyla ayrıca uçucu bileşik oluşturma sistemi ile Co, Ni ve Cd elementleri için çalışmalar yürütülmüş, sistemin analitik performans değerleri diğer yöntemlerle kıyaslanmıştır. Bu sistem ile çalışılırken kullanılacak düşük molekül kütleli asidin türü ve derişimi, UV aydınlatma süresi, atomlaştırıcı sıcaklığı, degaz süresi ve argon akış hızı gibi sistemin tüm değişken parametreleri optimize edilmiştir. Co ve Ni için formik asit, Cd için ise propiyonik asit kullanıldığında en yüksek absorbans değerleri elde edilmiştir.
6. AAAS sistemine hidrür sistemi ilave edilerek çalışmalar da yapılmıştır. Bu sistemde asit derişimi, $NaBH_4$ derişimi ve miktarı, $K_3[(Fe(CN)_6]$ derişimi, sistemi etkileyen parametreler olarak tespit edilmiş ve Pb, Cd için optimum şartlar altında sistem analitik performans değerleri bulunmuştur.
7. Yukarıda belirtilen tayin yöntemleri ve ilgili elementler için analitik performans değerleri belirlenmiş ve kıyaslama halinde Bölüm 4.7'de yer alan Çizelge 4.106'da özetlenmiştir. Bu verilere göre;
   - Zn elementi sadece YKT ile yapılan çalışmalara cevap vermiştir ve bu element için AAAS ile yapılan ölçümlere göre 2.2 kat iyileştirme elde edilmiştir.
   - Benzer şekilde Mn elementi için de sadece YKT-AAAS ölçümleri yapılmış ve AAAS'a göre iyileştirme oranı 3.7 olarak bulunmuştur.
   - Co elementi için hem YKT-AAAS çalışmaları hem de UBO-AAS çalışmaları yapılmıştır. AAAS sistemine YKT ilavesi 3.9 oranında bir iyileştirme sağlarken, UBO-AAS de AAAS'ye göre bir iyileştirme görülmemiş aksine tayin limitinde artış gözlenmiştir.
   - Ni elementi için AAAS ile tayin limiti 70.2 µg/l ölçülmüş, bu değer YKT-AAAS ölçümünde 55.6 µg/l' ye kadar düşmüştür. Bu da AAAS'ye göre 1.2 oranında bir iyileştirmeye karşılık gelmektedir. UBO-AAS sistemi kullanıldığında ise LOD değeri 9.5 µg/l' ye kadar düşmüştür.
   - Pb elementinin AAAS ile tayini oldukça yüksek derişimlerde yapılabilmektedir. AAAS sistemine göre YKT-AAAS, T-YKT-AT-AAAS ve HO-AAS yöntemlerinde sırasıyla 3.9, 809.5 ve 892.9 oranlarında iyileştirme sağlanmıştır.

- Cd elementinin AAAS ile tayininin LOD değeri 68.5 µg/l olarak belirlenmiştir. Bu element için tez çalışmasında kullanılan diğer dört yöntem ile de çalışma yapılmıştır. AAAS sistemine göre YKT-AAAS, T-YKT-AT-AAAS ve HO-AAS yöntemlerinde sırasıyla 5.9, 690.5 ve 2329.9 oranlarında iyileştirme sağlanmıştır. UBO-AAS ile yapılan çalışmada ise duyarlılıkta iyileşme gözlenmemiştir.

8. Ni elementi için UBO-AAS yönteminin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini tespit etmek amacıyla EU-L-2 kodlu Sertifikalı Referans Madde ile çalışma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sertifika değeri ile uyumludur. Ni elementi için ayrıca yüzde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla deiyonize su, musluk suyu ve toprak örnekleri kullanılmıştır. Elde edilen yüksek geri kazanım değerleri yöntemin gerçek numunelere uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak; AAAS Analitik kimya laboratuvar çalışmalarında kullanılan temel cihazlardan biridir. Cihazda küçük değişim ve/veya ilaveler yapılarak yöntemin duyarlılığı artırılabileceği yapılan çalışmalar sonucu görülmüştür.

Ayrıca; UBO-AAS yöntemi ile analitlerin matriksten ayrımları gerçekleştirilmiş, AAAS yöntemiyle kıyaslandığında gürültü seviyesi azalmıştır.

Foto-kimyasal reaksiyonlar için kullanılan UV reaktörün tasarımının yöntemin duyarlılığına büyük etkisi olduğu belirlenmiştir. Polimer kılcal borular kullanılarak oluşturulan reaktörlerin ışık verimi, lambadan yayılan ışınların bir bölümünün kılcal borular tarafından absorplanması nedeniyle azalmaktadır. Tasarımda kuvars boru içerisine yerleştirilen UV lamba ile ışık-analit etkileşme veriminin arttırıldığı tespit edilmiştir. Fotoreaktörün ışık verimini arttıracak şekilde farklı tasarımların geliştirilmesi ile sistem analitik performansının daha da iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

UBO-AAS sisteminin bileşenlerinden biri olan GSA'nın tasarımının sistem analitik performansını büyük ölçüde etkilediği gözlenmiştir. UV aydınlatma sonrası sıvı matriksten ayrılan uçucu analit türevlerinin miktarı elde edilen sinyalin yüksekliğini belirleyecektir. Bu ayrımın yüksek verimle gerçekleşmesi amacıyla ultrasonik karıştırma sistemi ile birleştirilen bir GSA sistemi geliştirilmiştir. Bu sistem ile Ni elementi için absorbans miktarında yaklaşık % 44 artış elde edilmiştir. Bununla birlikte farklı GSA tasarımlarının kullanıldığı denemelerde sinyal şeklinin tasarıma bağlı olduğu belirlenmiş

ve sinyal yükseklikleri arasında 3 kata kadar artış gözlenmiştir. UV reaktör ile birlikte daha verimli GSA tasarımlarının geliştirilmesi, bundan sonraki çalışmalara temel oluşturacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Fu, F.L. ve Wang, Q., (2011). "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review", Journal of Environmental Management, 92: 407-418.

[2] Mulligan, C.N., Yong, R.N. ve Gibbs, B.F., (2001). "Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater: An Evaluation", Engineering Geology, 60: 193-207.

[3] Jarup, L., (2003). "Hazards of Heavy Metal Contamination", British Medical Bulletin, 68: 167-182.

[4] Sud, D., Mahajan, G. ve Kaur, M.P., (2008). "Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions - A Review", Bioresource Technology, 99: 6017-6027.

[5] Frederickson, C.J., Koh, J.Y. ve Bush, A.I., (2005). "The Neurobiology of Zinc in Health and Disease", Nature Reviews Neuroscience, 6: 449-462.

[6] Simonsen, L.O., Harbak, H. ve Bennekou, P., (2012). "Cobalt Metabolism and Toxicology-A Brief Update", Science of The Total Environment, 432: 210-215.

[7] Wang, Z.H., Zhang, Z.P., Wang, Z.P., Liu, L.W. ve Yan, X.P., (2004). "Acrylic Acid Grafted Polytetrafluoroethylene Fiber as New Packing for Flow Injection On-Line Microcolumn Preconcentration Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Lead and Cadmium in Environmental and Biological Samples", Analytica Chimica Acta, 514: 151-157.

[8] Afridi, H.I., Kazi, T.G., Kazi, N., Kandhro, G.A., Baig, J.A., Shah, A.Q., Wadhwa, S.K., Khan, S., Kolachi, N.F., Shah, F., Jamali, M.K., Arain, M.B. ve Sirajuddin, (2011). "Evaluation of Essential Trace and Toxic Elements in Biological Samples of Normal and Night Blindness Children of Age Groups 3-7 and 8-12 Years", Biological Trace Element Research, 143: 20-40.

[9] Memic, M., Mahic, D., Zero, S. ve Muhic-Sarac, T., (2014). "Comparison of Different Digestion Methods of Green and Black Tea at the Sarajevo Market for the Determination of the Heavy Metal Content", Journal of Food Measurement and Characterization, 8: 149-154.

[10] Mleczek, M., Siwulski, M., Mikolajczak, P., Gasecka, M., Sobieralski, K., Szymanczyk, M. ve Golinski, P., (2015). "Content of Selected Elements in Boletus Badius Fruiting Bodies Growing in Extremely Polluted Wastes", Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 50: 767-775.

[11] Soodan, R.K., Pakade, Y.B., Nagpal, A. ve Katnoria, J.K., (2014). "Analytical Techniques for Estimation of Heavy Metals in Soil Ecosystem: A Tabulated Review", Talanta, 125: 405-410.

[12] Santos, C.M.M., Nunes, M.A.G., Costa, A.B., Pozebon, D., Duarte, F.A. ve Dressler, V.L., (2017). "Multielement Determination in Medicinal Plants Using Electrothermal Vaporization Coupled to ICP OES", Analytical Methods, 9: 3497-3504.

[13] Kroukamp, E.M., Wondimu, T. ve Forbes, P.B.C., (2016). "Metal and Metalloid Speciation in Plants: Overview, Instrumentation, Approaches and Commonly Assessed Elements", Trac-Trends in Analytical Chemistry, 77: 87-99.

[14] Zeiner, M. ve Cindric, I.J., (2017). "Review - Trace Determination of Potentially Toxic Elements in (Medicinal) Plant Materials", Analytical Methods, 9: 1550-1574.

[15] Helaluddin, A.B.M., Khalid, R.S., Alaama, M. ve Abbas, S.A., (2016). "Main Analytical Techniques Used for Elemental Analysis in Various Matrices", Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 15: 427-434.

[16] Sanchez-Rodas, D., de la Campa, A.M.S. ve Alsioufi, L., (2015). "Analytical Approaches for Arsenic Determination in Air: A Critical Review", Analytica Chimica Acta, 898: 1-18.

[17] Gomez-Ariza, J.L., Lorenzo, F. ve Garcia-Barrera, T., (2005). "Guidelines for Routine Mercury Speciation Analysis in Seafood by Gas Chromatography Coupled to a Home-Modified AFS Detector. Application to the Andalusian Coast (South Spain)", Chemosphere, 61: 1401-1409.

[18] Artaxo, P., de Campos, R.C., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Xiao, Z.F., Lindqvist, O., Fernandez-Jimenez, M.T. ve Maenhaut, W., (2000). "Large Scale Mercury and Trace Element Measurements in the Amazon Basin", Atmospheric Environment, 34: 4085-4096.

[19] Tuzen, M., (2003). "Determination of Heavy Metals in Fish Samples of the Middle Black Sea (Turkey) by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", Food Chemistry, 80: 119-123.

[20] Santos, D., Barbosa, F., de Souza, S.S. ve Krug, F.J., (2003). "Cryogenic Sample Grinding for Copper, Lead and Manganese Determination in Human Teeth by Slurry Sampling GFAAS", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18: 939-945.

[21] Sun, M., Liu, G. ve Wu, Q., (2013). "Speciation of Organic and Inorganic Selenium in Selenium-Enriched Rice by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction", Food Chemistry, 141: 66-71.

[22] Grant, W.A. ve Ellis, P.C., (1988). "Determination of Heavy-Metals in Shellfish by Flame Atomic-Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 3: 815-820.

[23] Tuzen, M., Ozdemir, M. ve Demirbas, A., (1998). "Heavy Metal Bioaccumulation by Cultivated Agaricus Bisporus from Artificially Enriched Substrates", Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung a-Food Research and Technology, 206: 417-419.

[24] Duran, A., Tuzen, M. ve Soylak, M., (2012). "Trace Metal Concentrations in Cigarette Brands Commonly Available in Turkey: Relation with Human Health", Toxicological and Environmental Chemistry, 94: 1893-1901.

[25] Lavilla, I., Perez-Cid, B. ve Bendicho, C., (1998). "Leaching of Heavy Metals from an Aquatic Plant (Lagarosiphon Major) Used as Environmental Biomonitor by Ultrasonic Extraction", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 72: 47-57.

[26] Karadjova, I., Izgi, B. ve Gucer, S., (2002). "Fractionation and Speciation of Cu, Zn and Fe in Wine Samples by Atomic Absorption Spectrometry", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 57: 581-590.

[27] Ataman, O.Y., (2008). "Vapor Generation and Atom Traps: Atomic Absorption Spectrometry at the ng/L Level", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 63: 825-834.

[28] Watling, R.J., (1977). "The Use of a Slotted Quartz Tube for the Determination of Arsenic, Antimony, Selenium and Mercury", Analytica Chimica Acta, 94: 181-186.

[29] Gholami, M., Farjoud, M.J., Sepehri, M., Nazari, A., Gholami, M., Behkami, S. ve Ataman, O.Y., (2011). "Sensitivity Enhancement for Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Gas Screen", Analytical Letters, 44: 2513-2520.

[30] Watling, R.J., (1978). "The Use of a Slotted Tube for the Determination of Lead, Zinc, Cadmium, Bismuth, Cobalt, Manganeseand Silver By Atomic Absorption Spectrometry", Analytica Chimica Acta, 97: 395-398.

[31] Bakirdere, S., Aydin, F., Bakirdere, E.G., Titretir, S., Akdeniz, İ., Aydin, I., Yildirim, E. ve Arslan, Y., (2011). "From mg/kg to pg/kg Levels: A Story of Trace Element Determination: A Review", Applied Spectroscopy Reviews, 46: 38-66.

[32] 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.

[33] Kaya, G. ve Yaman, M., (2008). "Online Preconcentration for the Determination of Lead, Cadmium and Copper by Slotted Tube Atom Trap (STAT)-Flame Atomic Absorption Spectrometry", Talanta, 75: 1127-1133.

[34] Bakirdere, S. ve Yaman, M., (2008). "Determination of Lead, Cadmium and Copper in Roadside Soil and Plants in Elazig, Turkey", Environ Monit Assess, 136: 401-410.

[35] Gholami, M., Yosefi, M.H., Behkami, S., Olyai, M., Arslan, Y., Bakirdere, S. ve Ataman, O.Y., (2013). "Gas-Screen Slotted Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry: A Remedy for Reducing Interference Effects of Calcium and Chromium", Analytical Letters, 46: 959-968.

[36] Demirtaş, İ., Bakırdere, S. ve Ataman, O.Y., (2015). "Lead Determination at ng/mL Level by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Tantalum Coated Slotted Quartz Tube Atom Trap", Talanta, 138: 218-224.

[37] Titretir, S., Şık, A.İ., Arslan, Y. ve Ataman, O.Y., (2012). "Sensitivity Improvement for Antimony Determination by Using In-Situ Atom Trapping in a Slotted Quartz Tube and Flame Atomic Absorption Spectrometry", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 77: 63-68.

[38] Ertaş, N., Korkmaz, D.K., Kumser, S. ve Ataman, O.Y., (2002). "Novel Traps and Atomization Techniques for Flame AAS", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17: 1415-1420.

[39] Trak, D., Kendüzler, E. ve Arslan, Y., (2016). "Determination of Copper in Water and Walnuts by Solid Phase Extraction and Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry", Analytical Letters, 49: 1589-1599.

[40] Ataman, O.Y., (2007). "Economical Alternatives for High Sensitivity in Atomic Spectrometry Laboratory", Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, 8: 5.

[41] L'Vov, B.V., (1978). "Electrothermal Atomization—The Way Toward Absolute Methods of Atomic Absorption Analysis", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 33: 153-193.

[42] Yaman, M., (2005). "The Improvement of Sensitivity in Lead and Cadmium Determinations Using Flame Atomic Absorption Spectrometry", Analytical Biochemistry, 339: 1-8.

[43] Yaman, M. ve Bakirdere, S., (2003). "Identification of Chemical Forms of Lead, Cadmium and Nickel in Sewage Sludge of Waste Water Treatment Facilities", Microchimica Acta, 141: 47-54.

[44] Yaman, M. ve Dilgin, Y., (2002). "AAS Determination of Cadmium in Fruits and Soils", Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut-, 23: 59-64.

[45] Keskin, G., Bakirdere, S. ve Yaman, M., (2015). "Sensitive Determination of Lead, Cadmium and Nickel in Soil, Water, Vegetable and Fruit Samples Using STAT-FAAS After Preconcentration with Activated Carbon", Toxicology and industrial health, 31: 881-889.

[46] Hon, P.K., Lau, O.W., Cheung, W.C. ve Wong, M.C., (1980). "The Atomic-Absorption Spectrometric Determination of Arsenic, Bismuth, Lead, Antimony, Selenium and Tin with a Flame-Heated Silica T-Tube After Hydride Generation", Analytica Chimica Acta, 115: 355-359.

[47] Hao, D.Q., Xie, G.H., Zhang, Y.M. ve Tian, G.J., (1996). "Determination of Serum Selenium by Hydride Generation Flame Atomic Absorption Spectrometry", Talanta, 43: 595-600.

[48] Le, X.C., Cullen, W.R., Reimer, K.J. ve Brindle, I.D., (1992). "A New Continuous Hydride Generator for the Determination of Arsenic, Antimony and Tin by Hydride Generation Atomic-Absorption Spectrometry", Analytica Chimica Acta, 258: 307-315.

[49] Bakırdere, S., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., San, N. ve Keyf, S., (2016). "Determination of Lead in Drinking and Wastewater by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", Analytical Letters, 49: 1917-1925.

[50] Dedina, J. ve Tsalev, D.L., (1995). Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Chichester, UK: Wiley.

[51] Dědina, J., (2007). "Atomization of Volatile Compounds for Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry: On the Way Towards the Ideal Atomizer", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 62: 846-872.

[52] Thompson, K.C. ve Thomerson, D.R., (1974). "Atomic-Absorption Studies on the Determination of Antimony, Arsenic, Bismuth, Germanium, Lead, Selenium, Tellurium and Tin by Utilising the Generation of Covalent Hydrides", Analyst, 99: 595-601.

[53] Matusiewicz, H. ve Krawczyk, M., (2010). "Determination of Germanium and Tin and Inorganic Tin Species By Hydride Generation In Situ Trapping Flame Atomic Absorption Spectrometry", Analytical Letters, 43: 2543-2562.

[54] Elci, L., Arslan, Z. ve Tyson, J.F., (2009). "Determination of Lead in Wine and Rum Samples by Flow Injection-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry", Journal of Hazardous Materials, 162: 880-885.

[55] Matusiewicz, H. ve Krawczyk, M., (2011). "Determination of Nickel By Chemical Vapor Generation In Situ Trapping Flame AAS", Open Chemistry, 9: 648-659.

[56] Kula, İ., Arslan, Y., Bakırdere, S., Titretir, S., Kendüzler, E. ve Ataman, O.Y., (2009). "Determination and Interference Studies of Bismuth by Tungsten Trap Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", Talanta, 80: 127-132.

[57] Wu, X., Wu, P., He, S., Yang, W. ve Hou, X., (2009). "Improved Performance of On-Line Atom Trapping in Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry by Chemical Vapor Generation: Determination of Cadmium in High-Salinity Water Samples", Spectroscopy Letters, 42: 240-245.

[58] Akagi, H. ve Takabatake, E., (1973). "Photochemical Formation of Methylmercuric Compounds from Mercuric Acetate", Chemosphere, 2: 131-133.

[59] Guo, X.M., Sturgeon, R.E., Mester, Z. ve Gardner, G.J., (2003). "UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry", Anal Chem, 75: 2092-2099.

[60] Buyukpinar, C., Maltepe, E., Chormey, D.S., San, N. ve Bakirdere, S., (2017). "Determination of Nickel in Water and Soil Samples at Trace Levels Using Photochemical Vapor Generation-Batch Type Ultrasonication Assisted Gas Liquid Separator-Atomic Absorption Spectrometry", Microchemical Journal, 132: 167-171.

[61] Yin, Y.G., Liu, J.F. ve Jiang, G.B., (2011). "Photo-Induced Chemical-Vapor Generation for Sample Introduction in Atomic Spectrometry", Trac-Trends in Analytical Chemistry, 30: 1672-1684.

[62] He, Y.H., Hou, X.D., Zheng, C.B. ve Sturgeon, R.E., (2007). "Critical Evaluation of the Application of Photochemical Vapor Generation in Analytical Atomic Spectrometry", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388: 769-774.

[63] Wu, P., He, L., Zheng, C., Hou, X. ve Sturgeon, R.E., (2010). "Applications of Chemical Vapor Generation in Non-Tetrahydroborate Media to Analytical Atomic Spectrometry", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 25: 1217-1246.

[64] Matusiewicz, H. ve Slachcinski, M., (2013). "Ultrasonic Nebulization/UV Photolysis Vapor Generation Sample Introduction System for the Determination of Conventional Hydride (As, Bi, Sb, Se, Sn) and Cold Vapor (Hg, Cd) Generation Elements in Reference Materials in the Presence of Acetic Acid by Microwave-Induced Plasma Spectrometry", Spectroscopy Letters, 46: 315-326.

[65] Zheng, C., Li, Y., He, Y., Ma, Q. ve Hou, X., (2005). "Photo-Induced Chemical Vapor Generation with Formic Acid for Ultrasensitive Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Mercury: Potential Application to Mercury Speciation in Water", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20: 746-750.

[66] Guo, X., Sturgeon, R.E., Mester, Z. ve Gardner, G.J., (2005). "Photochemical Alkylation of Inorganic Arsenic Part 1. Identification of Volatile Arsenic Species", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20: 702-708.

[67] Grinberg, P., Sturgeon, R.E. ve Gardner, G., (2012). "Identification of Volatile Iron Species Generated by UV Photolysis", Microchemical Journal, 105: 44-47.

[68] Zheng, C.B., Ma, Q., Wu, L., Hou, X.D. ve Sturgeon, R.E., (2010). "UV Photochemical Vapor Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Conventional Hydride Generation Elements", Microchemical Journal, 95: 32-37.

[69] Nobrega, J.A., Sturgeon, R.E., Grinberg, P., Gardner, G.J., Brophy, C.S. ve Garcia, E.E., (2011). "UV Photochemical Generation of Volatile Cadmium Species", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26: 2519-2523.

[70] Zheng, C., Sturgeon, R.E. ve Hou, X., (2009). "UV Photochemical Vapor Generation and In Situ Preconcentration for Determination of Ultra-Trace Nickel by Flow Injection Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24: 1452-1458.

[71] Rybinova, M., Cerveny, V. ve Rychlovsky, P., (2015). "UV-Photochemical Vapour Generation with In Situ Trapping in a Graphite Tube Atomizer for Ultratrace Determination of Selenium", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30: 1752-1763.

[72] Garcia, M., Figueroa, R., Lavilla, I. ve Bendicho, C., (2006). "On-line Photoassisted Vapour Generation Implemented in an Automated Flow-Injection/Stopped-Flow Manifold Coupled to an Atomic Detector for Determination of Selenium", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 21: 582-587.

[73] Alkemade, C. ve Milatz, J., (1955). "AppL Sci. Res. B, 1955, 4, 289", J. Opt Soc. Am, 45: 583.

[74] Hernández Battez, A., González, R., Viesca, J.L., Fernández, J.E., Díaz Fernández, J.M., Machado, A., Chou, R. ve Riba, J., (2008). "CuO, ZrO2 and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in Oil Lubricants", Wear, 265: 422-428.

[75] Davar, F., Majedi, A. ve Mirzaei, A., (2015). "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles and Its Application in the Degradation of Some Dyes", Journal of the American Ceramic Society, 98: 1739-1746.

[76] Insel, P., Turner, R.E. ve Ross, D., (2007). Nutrition, Sudbury, MA: Jones and Bartlett Publishers.

[77] Rink, L. ve Gabriel, P., (2000). "Zinc and the Immune System", Proc Nutr Soc, 59: 541-552.

[78] Stein, J.H., (1994). Internal Medicine, St. Louis, MO: Mosby.

[79] Rahman, K., (2007). "Studies on Free Radicals, Antioxidants, and Co-Factors", Clin Interv Aging, 2: 219-236.

[80] Prasad, A.S., (2014). "Impact of the Discovery of Human Zinc Deficiency on Health", J Trace Elem Med Biol, 28: 357-363.

[81] Ho, E. ve Song, Y., (2009). "Zinc and Prostatic Cancer", Curr Opin Clin Nutr Metab Care, 12: 640-645.

[82] Chasapis, C.T., Loutsidou, A.C., Spiliopoulou, C.A. ve Stefanidou, M.E., (2012). "Zinc and Human Health: An Update", Arch Toxicol, 86: 521-534.

[83] Ozbek, N. ve Akman, S., (2012). "A Slurry Sampling Method for the Determination of Iron And Zinc in Baby Food by Flame Atomic Absorption Spectrometry", Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 29: 208-216.

[84] Zheng, Y., Li, X.K., Wang, Y. ve Cai, L., (2008). "The Role of Zinc, Copper and Iron in The Pathogenesis of Diabetes and Diabetic Complications: Therapeutic Effects by Chelators", Hemoglobin, 32: 135-145.

[85] Černohorský, T., Krejčová, A., Pouzar, M. ve Vavrušová, L., (2008). "Elemental Analysis of Flour-Based Ready-Oven Foods by Slurry Sampling Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", Food Chemistry, 106: 1246-1252.

[86] Tapiero, H. ve Tew, K.D., (2003). "Trace Elements in Human Physiology and Pathology: Zinc and Metallothioneins", Biomedicine & Pharmacotherapy, 57: 399-411.

[87] Vespa, M., Lanson, M. ve Manceau, A., (2010). "Natural Attenuation of Zinc Pollution in Smelter-Affected Soil", Environmental Science & Technology, 44: 7814-7820.

[88] Levy, B.S. ve Nassetta, W.J., (2003). "Neurologic Effects of Manganese in Humans: A Review", Int J Occup Environ Health, 9: 153-163.

[89] Roth, J., Ponzoni, S. ve Aschner, M., (2013). Manganese Homeostasis and Transport, L. Banci, ed. Metallomics and the Cell. Dordrecht: Springer Netherlands, 169-201.

[90] Bakirdere, S., Bolucek, C. ve Yaman, M., (2016). "Determination of Contamination Levels of Pb, Cd, Cu, Ni, and Mn Caused by Former Lead Mining Gallery", Environ Monit Assess, 188: 132.

[91] Crossgrove, J. ve Zheng, W., (2004). "Manganese Toxicity Upon Overexposure", Nmr in Biomedicine, 17: 544-553.

[92] Hayes, A.W., (2001). ed. Principles and Methods of Toxicology. Philadelphia, PA;: Taylor and Francis;, 659-660.

[93] Pal, P.K., Samii, A. ve Calne, D.B., (1999). "Manganese Neurotoxicity: A Review of Clinical Features, Imaging and Pathology", Neurotoxicology, 20: 227-238.

[94] Barceloux, D.G., (1999). "Cobalt", J Toxicol Clin Toxicol, 37: 201-206.

[95] Lauwerys, R. ve Lison, D., (1994). "Health risks Associated with Cobalt Exposure — An Overview", Science of The Total Environment, 150: 1-6.

[96] Yamada, K., (2013). Cobalt: Its Role in Health and Disease, A. Sigel Sigel, H. ve Sigel, R.K.O., ed. Interrelations Between Essential Metal Ions and Human Diseases. Dordrecht: Springer Netherlands, 295-320.

[97] Gheysens, B., Auwerx, J., Van den Eeckhout, A. ve Demedts, M., (1985). "Cobalt-Induced Bronchial Asthma in Diamond Polishers", Chest, 88: 740-744.

[98] Fischer, T. ve Rystedt, I., (1983). "Cobalt Allergy in Hard Metal Workers", Contact Dermatitis, 9: 115-121.

[99] Balmes, J.R., (1987). "Respiratory Effects of Hard-Metal Dust Exposure", Occup Med, 2: 327-344.

[100] Seiler, H., Sigel, A. ve Sige, H., (1994). ed. Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry. New York, NY: Marcel Dekker, 333-338.

[101] Valko, M., Rhodes, C.J., Moncol, J., Izakovic, M. ve Mazur, M., (2006). "Free Radicals, Metals and Antioxidants in Oxidative Stress-Induced Cancer", Chem Biol Interact, 160: 1-40.

[102] Klasson, M., Bryngelsson, I.-L., Pettersson, C., Husby, B., Arvidsson, H. ve Westberg, H., (2016). "Occupational Exposure to Cobalt and Tungsten in the Swedish Hard Metal Industry: Air Concentrations of Particle Mass, Number, and Surface Area", The Annals of Occupational Hygiene, 60: 684-699.

[103] Grant, K., Goldizen, F.C., Sly, P.D., Brune, M.-N., Neira, M., van den Berg, M. ve Norman, R.E., "Health Consequences of Exposure to E-Waste: A Systematic Review", The Lancet Global Health, 1: e350-e361.

[104] Christensen, J.M. ve Poulsen, O.M., (1994). "A 1982–1992 Surveillance Programme on Danish Pottery Painters. Biological Levels and Health Effects Following Exposure to Soluble or Insoluble Cobalt Compounds in Cobalt Blue Dyes", Science of The Total Environment, 150: 95-104.

[105] Bocca, B., Pino, A., Alimonti, A. ve Forte, G., (2014). "Toxic Metals Contained in Cosmetics: A Status Report", Regulatory Toxicology and Pharmacology, 68: 447-467.

[106] Stuckert, J. ve Nedorost, S., (2008). "Low-Cobalt Diet for Dyshidrotic Eczema Patients", Contact Dermatitis, 59: 361-365.

[107] Zambelli, B. ve Ciurli, S., (2013). "Nickel and Human Health", Met Ions Life Sci, 13: 321-357.

[108] Duda-Chodak, A.D.A. ve Błaszczyk, U., (2008). The Impact of Nickel On Human Health.

[109] Emsley, J., (2011). Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements: OUP Oxford.

[110] Andreassi, M., Gioacchino, M.D., Sabbioni, E., Pietra, R., Masci, S., Amerio, P., Bavazzano, P. ve Boscolo, P., (1998). "Serum and Urine Nickel in Nickel-Sensitized Women: Effects of Oral Challenge with the Metal", Contact Dermatitis, 38: 5-8.

[111] Berkkan, A., Bingül, D.F. Ve Orbey, M.T., (2011). "Development of Method for the Determination of Lead in Teeth Samples by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry in the Presence of K", FABAD J. Pharm. Sci, 36: 181-188.

[112] Bakirdere, S., Yaroglu, T., Tirik, N., Demiroz, M., Fidan, A.K., Maruldali, O. ve Karaca, A., (2013). "Determination of As, Cd, and Pb in Tap Water and Bottled Water Samples by Using Optimized GFAAS System with Pd-Mg and Ni as Matrix Modifiers", Journal of Spectroscopy: 7.

[113] Bora, T., Aksoy, C., Tunay, Z. ve Aydin, F., (2015). "Determination of Trace Elements in Illicit Spice Samples by Using ICP-MS", Microchemical Journal, 123: 179-184.

[114] Browner, R.F. ve Boorn, A.W., (1984). "Sample Introduction - The Achilles Heel of Atomic Spectroscopy", Anal Chem, 56: 786-796.

[115] Chochorek, A., Bobrowski, A., Kiralyova, Z. ve Mocak, J., (2010). "ICP-OES Determination of Select Metals in Surface Water - a Metrological Study", Polish Journal of Environmental Studies, 19: 59-64.

[116] Cabrera, C., Madrid, Y. ve Camara, C., (1994). "Determination of Lead in Wine, Other Beverages and Fruit Slurries by Flow-Injection Hydride Generation Atomic-Absorption Spectrometry with Online Microwave Digestion", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9: 1423-1426.

[117] Matusiewicz, H. ve Krawczyk, M., (2007). "Determination of Tellurium by Hydride Generation with In Situ Trapping Flame Atomic Absorption Spectrometry", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 62: 309-316.

[118] Ros, J.P.M., Slooff, W., Krajnc, E.I., van Gestel, C.A.M. ve Mulder, H.C.M., (1987). Integrated Criteria Document Cadmium, Bilthoven: National Institute of Public Health and Environment Protection.

[119] Moinfar, S. ve Khayatian, G., (2017). "Continuous Sample Drop Flow-Based Microextraction Combined with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium", Microchemical Journal, 132: 293-298.

[120] Dean, J.R., Ando, D.J. ve Metcalfe, E., (1997). Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy: Published on behalf of ACOL (University of Greenwich) by J. Wiley.

[121] Matusiewicz, H., (1997). "Atom Trapping and In Situ Preconcentration Techniques for Flame Atomic Absorption Spectrometry", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 52: 1711-1736.

[122] Kılınç, E., Bakırdere, S., Aydın, F. ve Ataman, O.Y., (2013). "In Situ Atom Trapping of Bi on W-Coated Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry and Interference Studies", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 89: 14-19.

[123] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (2007). Principles of Instrumental Analysis: Thomson Brooks/Cole.

[124] Strobel, H.A. ve Heineman, W.R., (1989). Chemical Instrumentation: A Systematic Approach: Wiley.

[125] Willis, J.B., (1967). "Atomization Problems in Atomic Absorption Spectroscopy—I. A Study of the Operation of a Typical Nebulizer, Spray Chamber and Burner System", Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 23: 811-830.

[126] Concentric Nebulizer, http://analyticalprofessional.blogspot.com.tr/p/oil.html. 19 Ekim 2017.

[127] Arslan, Y., Kendüzler, E. ve Ataman, O.Y., (2011). "Indium Determination Using Slotted Quartz Tube-Atom Trap-Flame Atomic Absorption Spectrometry a

[128] Hatch, W.R. ve Ott, W.L., (1968). "Determination of Submicrogram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry", Anal Chem, 40: 2085-2087.

[129] Isaac, R.A. ve Kerber, J.D., (1971). Atomic Absorption and Flame Photometry: Techniques and Uses in Soil, Plant, and Water Analysis: Soil Science Society of America.

[130] Yaman, M., Atici, D., Bakırdere, S. ve Akdeniz, I., (2005). "Comparison of Trace Metal Concentrations in Malign and Benign Human Prostate", Journal of medicinal chemistry, 48: 630-634.

[131] Korkmaz, D., Kumser, S., Ertas, N., Mahmut, M. ve Yavuz Ataman, O., (2002). "Investigations on Nature of Re-Volatilization from Atom Trap Surfaces in Flame AAS", Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17: 1610-1614.

[132] Kilinc, E., Bakirdere, S., Aydin, F. ve Ataman, O.Y., (2012). "Sensitive Determination of Bismuth by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Atom Trapping in a Slotted Quartz Tube and Revolatilization with Organic Solvent Pulse", Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 73: 84-88.

[133] Holak, W., (1969). "Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry", Anal Chem, 41: 1712-1713.

[134] D'Ulivo, A., Dědina, J., Mester, Z., Sturgeon, R.E., Wang, Q. ve Welz, B., (2011). "Mechanisms of Chemical Generation of Volatile Hydrides for Trace Element Determination (IUPAC Technical Report)", Pure and Applied Chemistry, 83: 1283-1340.

[135] Su, Y., Xu, K., Gao, Y. ve Hou, X., (2008). "Determination of Trace Mercury in Geological Samples by Direct Slurry Sampling Cold Vapor Generation Atomic Absorption Spectrometry", Microchimica Acta, 160: 191-195.

[136] Matusiewicz, H. ve Stanisz, E., (2010). "Evaluation of High Pressure Oxygen Microwave-Assisted Wet Decomposition for the Determination of Mercury by CVAAS Utilizing UV-Induced Reduction", Microchemical Journal, 95: 268-273.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Çağdaş BÜYÜKPINAR

Doğum Tarihi ve Yeri : 03.04.1986 - Şişli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : cagdasbp@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise		Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Büyükpınar, C., Maltepe, E., Chormey, D.S., San, N. ve Bakırdere, S., (2017). "Determination of Nickel in Water and Soil Samples at Trace Levels Using Photochemical Vapor Generation-Batch Type Ultrasonication Assisted Gas Liquid Separator-Atomic Absorption Spectrometry", Microchemical Journal, 132: 167-171.

2. Özzeybek, G., Erarpat, S., Chormey, D.S., Fırat, M., Büyükpinar, Ç., Turak, F., et al., (2017) "Sensitive Determination of Copper in Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-Slotted Quartz Tube-Flame Atomic Absorption Spectrometry", Microchemical Journal, 132: 406-410.

3. Fırat, M., Bakırdere, S., Fındıkoğlu, M.S., Kafa, E.B., Yazıcı, E., Yolcu, M., et al., (2017) "Determination of Trace Amount of Cadmium Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-Slotted Quartz Tube-Flame Atomic Absorption Spectrometry", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 129: 37-41.

4. Aksakal, B., Say, Y., Büyükpınar, Ç., Bakırdere, S., (2017) "Biodegradation of Hydroxyapatite Coated Rex-734 Alloy with Silver and Selenium/Chitosan Substitutions: In Vitro Analysis", Ceramics International, 12609-12615,

5. Kasa, N.A., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Budak, T., Bakirdere, S., (2017) "Determination of Cadmium at Ultratrace Levels by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Batch Type Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", Microchemical Journal, 133: 144-148.

6. Turan, N.B., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., Engin, G., Bakirdere, S., (2017) "Quorum sensing: Little talks for an effective bacterial coordination", Trends In Analytical Chemistry, 91: 1-11.

7. Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Komesli, O.T., Bakırdere, S., (2017) "Simultaneous determination of selected hormones, endocrine disruptor compounds, and pesticides in water medium at trace levels by GC-MS after dispersive liquid-liquid microextraction", Environmental Monitoring And Assessment, 189: 277-277.

8. Bakırdere, S., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., San, N., Keyf, S., (2016) "Determination of Lead in Drinking and Wastewater by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", Analytical Letters, 49: 1917-1925.

Bildiri

1. Chormey, D.S., Fırat, M., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Erulaş, F., Komesli, O.T., Bakırdere, S., "Matrix Matching and Matrix Dilution for the Accurate Determination of Pesticides, Hormones and Endocrine Disruptor Compounds in Complex Matrices", 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017, Moscow, 19.

2. Erarpat, S., Özzeybek, G., Chormey, D.S., Fırat, M., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Bakırdere, S., "Sensitive Determination of Copper in Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction-Slotted Quartz Tube-Flame Atomic Absorption Spectrometry", 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017, Moscow, 23.

3. Kasa, N.A., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Budak, T., Bakirdere, S., "Determination of Cadmium in Wastewater at Ultratrace Levels by Dispersive LiquidLiquid Microextraction and Batch Type Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017, Moscow, 31-32.

4. Büyükpınar, Ç., Maltepe, E., Chormey, D.S., San, N., Bakirdere, S., "Development of a Photochemical Vapor Generation-Batch Type Ultrasonication Assisted Gas Liquid Separator- Atomic Absorption Spectrometry Method for the Trace Determination of Nickel in Soil and Water Samples", 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017, Moscow, 42.

5. Uslu, H., Unutkan, T., Serbest, H., Büyükpınar, Ç., Turak, F., Bakirdere, S., "Sensitive Determination of Lead using Slotted Quartz T Tube-Atom Trap-Flame Atomic Absorption Spectrometry", 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017, Moscow, 58.

6. Zaman, B.T., Kasa, N.A., Deniz, S., Sel, S., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., Bakırdere, E. G., Bakırdere, S., "Determination of Copper at Trace Levels in Mineral Water Samples by Slotted Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction", 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017, Moscow, 68-69.

7. Bakirdere, S., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., San, N., Keyf, S., "Optimization of a Closed Batch Vessel Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry Method for the Determination of Lead in Drinking and Waste Water Samples at Trace Levels", 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 2016, , Çanakkale, 108.

8. Fırat, M., Fındıkoğlu, M.S., Kafa, B., Yazıcı, E., Yolcu, M., Büyükpınar, Ç., et al.,"Determination of Trace Amount of Cadmium using Dispersive LiquidLiquid Microextraction-Slotted Quartz Tube-Flame Atomic Absorption Spectrometry", 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 2016, , Çanakkale, 107.

9. Chormey, D.S., Turak, F., Bozdoğan, A.E., Komesli, O.T., Büyükpınar, Ç., Bakirdere, S., "Simultaneous Determination of Selected Hormones, Endocrine

Disruptive Compounds and Pesticides in Water Samples by GC-MS after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction", 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 2016, , Çanakkale, 35.

10. Büyükpınar, Ç., Kaya, D., Özinanç, G., San, N., "Adsorption and Desorption Characteristics, Isotherm and Kinetics Parameters of XAD-16 Resin for Removing Malachite Green Oxalate", International Conference on New Trends in Chemistry, 2015, Dubai.

11. Kaya, D., San, N., Büyükpınar, Ç., "Adsorption Parameters of Different Organic Dyes on the Synthetic Resin XAD-7", International Symposium on Molecular Chemistry, 2014, İstanbul.

12. Kaya, D., San, N., Büyükpınar, Ç., "Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye with XAD-7 Resin", International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, 2014, Barcelona.

13. Kaya, D., Büyükpınar Ç., San, N., "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Brilliant Green on Three Different Amberlite Resins", 2nd International Conference on Recycling and Reuse, 2014, İstanbul.

14. Metinyurt, D., San, N., Büyükpınar, Ç., "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol via TiO_2, Surface-Modified with Salicylic Acid", International Conference On Recycling and Reuse, 2012, İstanbul.

15. Metinyurt, D., Büyükpınar, Ç., San, N., "TiO_2'nin Yüzey Modifikasyonuna Farklı Karboksilli Asitlerin Etkisi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi", National Chemistry Congress with International Participation, 2011, Erzurum.

16. Metinyurt, D., Mürvet, Ö., Büyükpınar, Ç., San, N., "Surface Modification of TiO_2 with Malonic and Succinic Acids for Heterogenous Photocatalysis", Chemical Physics Congress IX, 2010, İzmir.

17. Çıra, F., Yüce, E., Büyükpınar, Ç., Kaya, D., San, N., Mert, E. H., "Yüzey Modifiye $TiO2$ Nanotanecikleri ile Toplayıcı-PoliHIPE Nanokompozitlerinin Sentezi", 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 2015, Konya.

18. San, N., Kaya, D., Yıldırım, Ö., Büyükpınar, Ç., "Üç Farklı Amberlit Reçinesi Üzerinde Anilin Mavisi Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi", IV Fiziksel Kimya Günleri, 2014, Denizli.

19. Büyükpınar Ç., Metinyurt, D., San, N., "Karboksilik Asitlerin Substitue Grup Sayısının TiO_2'nin Yüzey Modifikasyonuna Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi", 26. Ulusal Kimya Kongresi, 2012, Muğla.

Proje

1. 110M182, Biyomimetik Hidroksiapatit/Kolajen/Nanotüp Katkılı Dental Kompozitlerin Üretimi, 1001 - Araştırma, Burslu, Sonuçlandı, MAG - Mühendislik Araştirma Destek Grubu, ARDEB, 08.03.2010, 01.02.2011 - 01.10.2011, 01.10.2010 - 01.10.2012.

2. 111M568, Tarihi Yapıların Tuğla Duvar Özgün Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi Ve Yük Altnda Davranışının Model Deneylerle Araştırılması, 1001 - Araştırma, Burslu, Sonuçlandı, MAG - Mühendislik Araştirma Destek Grubu, ARDEB, 12.09.2011, 01.07.2012 - 01.05.2013, 01.05.2012 - 01.05.2015.

3. 113Z844, ROMP ve Emülsiyon Kalıplama Yöntemi ile Hiyerarşik Gözenekli Polimerlerin Hazırlanması ve Fotokatalitik Uygulamaları, Uluslararası, Burslu, Sonuçlandı, KBAG - Kimya Biyoloji Araştirma Destek Grubu, ARDEB, 28.10.2013, 02.05.2014 - 01.09.2014, 01.05.2014 - 01.05.2016.

4. 2013-01-02-KAP03, Sentetik Reçinelerin Adsorpsiyon Özelliğinden Faydalanılarak Atık Sularda Bulunan Organik Boyar Maddelerin Giderilmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, Araştırmacı, Sonuçlandı, YTÜ BAPK, 21.10.2013 - 21.10.2016.

5. 2015-01-02-DOP03, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihaz Duyarlılığının Yarıklı Kuartz Tüp (YKT) İle Artırılması ve YTK İç Yüzeyinin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Araştırmacı, Devam Ediyor, YTÜ BAPK, 26.01.2015 - .