

152333

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ
İLE KATILARIN DOĞRUDAN ANALİZİ İÇİN YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager Nihat COŞKUN
(509962040)

152333

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Eylül 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Aralık 2004

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Süleyman AKMAN
Diğer Jüri Üyeleri: Doç.Dr. Güleren DÖNER (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Reşat APAK (İ.Ü.)
Prof.Dr. Adnan AYDIN (M.Ü.)
Prof.Dr. Ünel KÖKLÜ (İ.T.Ü.)

[Signatures]

ARALIK 2004

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım sırasında sırasıyla tez danışmanlıklarımı üstlenen Prof. Dr. Bedia ERİM'e, Doç.Dr. Güleren DÖNER'e ve danışmanım olmadığı zamanlarda bile beni her zaman destekleyen ve daha sonra da danışmanlığımı üzerine alarak bu çalışmanın sonlandırılması için gerekli desteği sunan sayın hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı sırasında her şeyden vazgeçtiğim zamanlarda desteklerini benden esirgemeyen sevgili eşim Nihal COŞKUN'a, üniversitede geçirdiğim sürede aynı ortamları paylaşarak bana desteklerini esirgemedi sunan değerli arkadaşlarım Doç.Dr. Mustafa ÖZCAN ve Yrd.Doç.Dr. Hürrem İNCE'ye teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Fen Bilimleri Enstitüsüne ve çalışmalarda kullandığımız katı örnekleyici ve sarf malzemelerini bağışlayan Alexander Von Humboldt vakfına teşekkür ederim.

Eylül 2004

Nihat COŞKUN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ VE GFAAS İLE DOĞRUDAN KATI ANALİZİ	5
2.1 Atomik Spektrum	7
2.1.1 Tabii hat genişlemesi	7
2.1.2 Doppler genişlemesi	8
2.1.3 Basınç genişlemesi	8
2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	9
2.2.1 Işık kaynakları	9
2.2.1.1 Oyuk katot lambaları	9
2.2.1.2 Elektrotsuz boşalım lambaları	10
2.2.2 Atomlaştırıcı	11
2.2.2.1 Alevli atomlaştırıcılar	11
2.2.2.2 Elektrotermal atomlaştırma	12
2.2.3 Monokromatörler	13
2.2.4 Dedektörler	13
2.3 AAS ile Analiz	14
2.3.1 Lineer kalibrasyon metodu	14
2.3.2 Standart ekleme metodu	15
2.4 Girişimler	15
2.5 Analiz, analizin temel unsurları ve katı analiz	16
2.6 Katı Analizin Felsefesi	17
2.7 AAS ile Katı Analizin Gelişimindeki Kilometre Taşları	19
2.8 Doğrudan Katı Analizin Avantajları	21

2.9 Katı Örnekler İçin Atomlaştırıcı Sistemler	24
2.9.1 Alev kullanılarak atomlaştırma	24
2.9.1.1 Grafit küvet- L'vov 1959-1967.	24
2.9.1.2 Alev içinde grafit çubuk-L'vov 1969	25
2.9.1.3 Alev içinde kapsül- Katskov, Kruglikova, L'vov 1974	26
2.9.2 Elektrikle ısıtılmış hücrelerde atomlaştırma	26
2.9.2.1 Mini Massman grafit kap	27
2.9.2.2 Mikrobotlar	27
2.9.2.3 Platform bot	28
2.9.2.4 Minyatür kap	28
2.9.2.5 Tüp içinde kap	29
2.9.2.6 Katı örnek probu	29
2.9.2.7 Örnekleyici platform	30
2.9.3 DC veya AC arc ya da DC veya AC plazma kullanılarak atomlaştırma	30
2.9.4 Lazer ile atomlaştırma	31
2.9.5 Katodik tozlaşma ile atomlaştırma	31
2.9.6 Diğer metotlarla atomlaştırma	32
2.10 Doğrudan Katıların Analizinde Kalibrasyon	32
2.10.1 Referans maddelerin kullanımı	32
2.10.1.1 Referans çözeltilerin kullanımı ile kalibrasyon	33
2.10.1.2 Standart Referans Madde (CRM) kullanımı ile kalibrasyon	33
2.10.1.3 Sentetik referans madde oluşturarak kalibrasyon	34
2.10.2 Standart ekleme metodu	35
2.11 Doğrudan Katı Örnek Analizinin Uygulandığı Alanlar	35
2.11.1 Çeşitli örneklerde çok sayıda elementin analizleri	35
2.11.2 Kontrol analizleri	36
2.11.3 Çok düşük içeriklerin belirlenmesi	36
2.11.4 Filtrelenmiş ortamlarda analizler	36
2.11.5 Homojenlik testi	36
2.11.6 Klinik ve tıbbi uygulamalar	36
2.11.7 Katı zenginleştirme metodu ile suların analizi	37
2.11.8 Kriminal analizler	37

3. DENEYSEL KISIM	38
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
4.1 Mangan Analizleri	43
4.1.1 Çözelti tekniği	44
4.1.2 Katı örnekleme tekniği	45
4.1.2.1 Sıvı standartlar ile lineer kalibrasyon	46
4.1.2.2 Sıvı standart kullanılarak standart ekleme metodu	48
4.1.2.3 Katı referans maddeler kullanarak kalibrasyon	50
4.1.3 Mangan analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	51
4.2 Fosfor Analizleri	51
4.2.1 Çözelti tekniği	52
4.2.2 Katı örnekleme tekniği	54
4.2.3 Katı örnekleme ile fosfor analizi	54
4.2.4 Validasyon analizleri	56
4.2.5 Fosfor analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	56
4.3 Toprak örneğinde metal analizleri	57
4.3.1 Pb analizler	57
4.3.2 Cr analizler	63
4.3.3 Toprak analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	64
4.4 Genel Değerlendirme	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	70

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GFAAS	: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
SS-GFAAS	: Solid Sampling Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CRM	: Standart Referans Madde (Certified Reference Materials)
STPF	: Stabilized Temperature Platform Furnace



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Bir katı örneğin farklı tekniklerle GFAAS de analiz basamakları...	18
Tablo 3.1. Vitamin-mineral tabletlerdeki doğrudan Mn analizinde kullanılan deneysel şartlar	40
Tablo 3.2. Doğrudan P analizi için kullanılan fırın programı ve aletsel şartlar	41
Tablo 3.3. Pb analizlerinde kullanılan fırın programı ve aletsel şartlar.....	41
Tablo 3.4. Cr analizlerinde kullanılan fırın programı ve aletsel şartlar.....	42
Tablo 4.1. Farklı örneklerde bulunan P konsantrasyonlarının karşılaştırılması	55
Tablo 4.2. Referans standart maddelerde (CRM) P tayini	56
Tablo 4.3. Çeşitli standart katı referans maddelerinin Pb içerikleri.....	58
Tablo 4.4. Farklı çözme ve kalibrasyon teknikleri ile toprak örneğindeki Pb ve Cr analiz sonuçlarının karşılaştırılması	64

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Oyuk katot lambasının şematik yan kesiti	9
Şekil 3.1 : Otomatik katı örnekleyici sistemin şematik gösterimi	39
Şekil 4.1 : Alevli AAS de Mn için elde edilen kalibrasyon eğrisi	44
Şekil 4.2 : Vitamin-mineral tablet kütlelerinin absorbans üzerine etkisi	46
Şekil 4.3 : Önatomlaşma sıcaklığının Mn absorbansı üzerine etkisi	47
Şekil 4.4 : Atomlaşma sıcaklığının Mn absorbansı üzerine etkisi	47
Şekil 4.5 : 1 mg Mn/L çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	48
Şekil 4.6 : 10 ng Mn üzerine farklı örnek kütleleri eklenerek elde edilen standart ekleme eğrisi	49
Şekil 4.7 : BCR 145R kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi	50
Şekil 4.8 : 5 µg Pd + 5µg Ca modifier karışımı varlığında önatomlaşma sıcaklığının 0.1 µg P absorbansı üzerine etkisi ($T_{at}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) ...	53
Şekil 4.9 : 100 mg P/L çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	53
Şekil 4.10 : 0,02 mg Pb/L çözeltisi ile elde edilen sıvı kalibrasyon eğrisi	58
Şekil 4.11 : 10 µl 0,2 ppm (2 ng) kurşunun absorpsiyon eğrisi	60
Şekil 4.12 : 10 µl 0,2 ppm (2 ng) kurşunun 10 µl 10 000 ppm (100 000 ng) NaCl varlığında absorpsiyon eğrisi.....	60
Şekil 4.13 : 10 µl 0,2 ppm (2 ng) kurşunun 10 µl 10 000 ppm (100 000 ng) CaCl_2 varlığında absorpsiyon eğrisi.....	61
Şekil 4.14 : Pb için SO-2 katı standart referans maddesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	62
Şekil 4.15 : 0,02 mg Cr/L çözeltisi ile elde edilen sıvı kalibrasyon eğrisi	63
Şekil 4.16 : Cr için SO-2 katı standart referans maddesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	64

GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE KATILARIN DOĞRUDAN ANALİZİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Analitik kimyada herhangi bir analizden önce iki önemli basamak vardır: bunlar örnek alma ve bu örneğin analize hazırlanmasıdır. Dolayısıyla bir analiz sonucu kullanılan teknik ve cihaza bağlı olmakla birlikte örneğin alınış şekline ve analize hazırlanışına da bağlıdır.

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) ile geleneksel olarak yapılan analizlerde örneklerin çözülmesi, istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması ve eğer gerekiyor ise seyreltme veya ön zenginleştirme işlemlerinin uygulanması gerekmemektedir. Örneklerin çözülmesi ve analize hazır hale getirilmesi genel olarak analizin en zahmetli ve zaman alıcı bölümüdür. Eser ve ultra eser element analizlerinde yukarıdaki işlemler nedeniyle analit kaybı veya örneğin kirlenme riski oldukça artmaktadır. Bu riski ortadan kaldırmanın yolu katı örneği herhangi bir ön işleme tabi tutmadan analizinin doğrudan yapılmasıdır. Bunu da ancak katı örnekleyici sistemler sayesinde yapmak mümkündür.

Grafit fırın tekniğinin katı örneklerin doğrudan analizi için uygun olduğu bu tekniğin atomik spetrometri ile element analizini geliştiren L'vov tarafından ilk kez ifade edilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile katı örneklerden doğrudan eser metal analizi yapılırken çeşitli alevli atomlaştırıcılar ve elektrikle ısıtılmış grafit veya metal hücreli atomlaştırma yöntemleri kullanılmıştır. Bunun yanında DC veya AC ark kullanarak atomlaştırma, lazer ile atomlaştırma ve katodik tozlaştırma tekniği ile atomlaştırma teknikleri de kullanılmıştır. Katı örnekleyici (Solid Sampling) grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (SS-GFAAS) ile çalışan çeşitli grupların yapmış oldukları katkılarla katıların doğrudan analizi hızla gelişmiş ve artık rutin analizler için kullanılan bir teknik olmuştur.

Katıların doğrudan analizinin çeşitli avantajları bulunmaktadır. Katı örnekleyici sistemlerle elde edilen sonuçlar hiç şüphesiz diğer yöntemlerle elde edilen sonuçlardan daha hızlıdır. Katı örnek analizinde zaman alıcı tek basamak fırın ısıtma programıdır ve bu basamak analiz süresini belirler. Göreceli analitik hız, elde edilen kalibrasyon grafiği kullanılarak incelenen örnek sayısının artmasıyla birlikte artar. Katı örnekleyici sistem için sarf malzemeler sınırlıdır. Bu malzemeler spektral lambalar, grafit kısımlar, enerji ve soğutma suyudur. Kimyasal örnek hazırlama için gerekli olan saf ve ultra saf reaktiflerin kullanılmaması bu analizin maliyetini oldukça düşürmektedir. Doğrudan katı analiz uygulama olarak basit bir teknik olduğu gibi güçlü bir dedeksiyona da sahiptir. Ayrıca doğrudan katı analiz çeşitli kaynaklardan gelebilecek analitik hataları da önler.

Her teknikte olduğu gibi doğrudan katı örnek analizlerinin de çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar; örneğin atomlaştırıcıya verilmesindeki zorluk, matriksin katıların doğrudan tayininde atomlaşma sinyallerini çözeltilere göre çok daha fazla etkilemesi, modifiyerlerin etkinliğinin daha az olması, katı örneklerin seyreltilmesindeki zorluk, tartımların farklı olması nedeniyle standart ekleme yönteminin kullanımının daha karmaşık olmasıdır.

Kalibrasyon, karşılaştırmalı tüm analitik tekniklerde bir analizin kalitesinin kilit noktasını oluşturmaktadır. Katı örneklerin doğrudan analizinde kullanılan kalibrasyon teknikleri; referans çözeltilerin kullanımı ile kalibrasyon, standart referans madde (CRM) kullanımı ile kalibrasyon, sentetik referans madde oluşturarak kalibrasyon ve standart ekleme metodudur.

Katıların doğrudan analizi analizciye klasik tekniklerde gerekli olan örneği çözme işlemi olmadan elde edemeyeceği çok özel bilgilerin elde edilebilmesine olanak sağlar. SS-GFAAS ile; yüksek hassasiyet elde edilir, örnek hazırlanması oldukça basittir, kirlenme riski (kontaminasyon) düşüktür ve örnek çeşitli kimyasallar ile ön işleme tabi tutulmadığı için analit kaybı olmaz. Miligramın altındaki örnek miktarlarının analiz edilmesi mikro-heterojenlik analizi yapma imkanı sağlar.

Bu çalışmanın amacı çözme işlemi gerektirmeden çeşitli örnekler içerisindeki metal analizleri için yöntem geliştirmektir. Bu amaçla yapılan çalışmalardan biri vitamin-mineral tabletlerindeki Mn konsantrasyonunun katı örnekleyici ile doğrudan belirlenmesi için yöntem geliştirmektir. Bu amaca yönelik olarak öncelikle çözelti tekniği ile vitamin-mineral tabletlerdeki Mn konsantrasyonu belirlendi (193 ± 5 mg/kg). Daha sonra katı örnekleme ile yöntem geliştirilmesi çalışmaları yapıldı. Çalışma şartları (piroliz sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığı, örnek kütlesinin absorpsiyon üzerine etkisi) belirlendikten sonra farklı kalibrasyon teknikleri kullanılarak vitamin-mineral tabletlerdeki Mn konsantrasyonu belirlendi. Sıvı standartlar kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisinden katı örneklerde doğrudan Mn analizi yapılarak vitamin-mineral tabletlerdeki Mn konsantrasyonu 198 ± 10 mg/kg⁻¹ olarak bulundu. Bir diğer kalibrasyon yöntemi olan sıvı standart kullanılarak standart ekleme metodu ile vitamin-mineral tabletlerdeki Mn konsantrasyonu belirlendiğinde 185 ± 15 mg/kg değeri elde edildi. Son olarak katı referans madde BCR145R (sewage sludge) ile elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak örnekler içerisindeki Mn konsantrasyonu 201 ± 8 mg/kg olarak tespit edildi. Elde edilen bu değerler çözelti tekniği sonuçlarıyla karşılaştırıldığında katıların doğrudan analizi tekniğinin vitamin-mineral tabletlerdeki Mn analizleri için başarıyla uygulanmasının gerçekleştirildiği görülmektedir.

Diğer çalışma ise çeşitli örnekler içerisindeki fosfor (P) konsantrasyonunun doğrudan katı örnekler kullanılarak yapılmasına sağlama amaçlıdır. Fosfor(P), atomik absorpsiyonla tipik olarak analizi yapılan bir element değildir. Çünkü fosforun temel ⁴S_{3/2} seviyesinden geçişlere ait dalga boyları vakum UV bölgesindedir (177,2, 178,3 ve 178.8 nm) ve bu dalga boylarında kullanılan atomik absorpsiyon cihazları ile çalışmak mümkün değildir. Bu nedenle fosforun ²D_{3/2} ve ²D_{5/2} terim sembollerinden geçişlere karşı gelen sırasıyla 213,5 ve 213,6 nm dalga boyları AAS de kullanılmaktadır. Fakat bu uyarılmış seviyelerde yeteri kadar atomun bulunması ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Fosfor(P) elementinin analizinde karşılaşılan başlıca iki problem fosforun ön atomlaşma basamaklarında suboksit ve dimer molekül olarak kaybolması ve rezonans olmayan dubletlerde analiz yapılma

zorunluluğudur. P analizlerinin gerçekleştirildiği örnekler yaş muz, süt tozu, kurutulmuş muz ve diğer referans standart maddelerdir. Çalışılan örnekler içerisindeki P konsantrasyonları hem çözelti tekniği ile hem de katı örnekleme tekniği ile bulunmuştur. Her iki teknik için sıvı standartlarla kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Katı örnekleme için uygun çalışma şartları (piroliz sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığı, örnek kütlesinin absorbans üzerine etkisi, modifier türlerinin etkisi) belirlendikten sonra analizler gerçekleştirilmiştir. P analizinde katı örnekler ile çalışılırken sadece sıvı standartla kalibrasyon yöntemi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar çözelti tekniği ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Sıvı standartlar kullanılarak katı örneklerden elde edilen sonuçların doğruluğunu test etmek için katı referans maddelerin içerdiği P konsantrasyonları da sıvı standartla elde edilen kalibrasyon eğrilerinden bulunduğu referans değerlerle bulunan değerlerin örtüştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar katı örnekler içerisindeki P analizi için sıvı standartlarla kalibrasyon yönteminin kullanılabilir bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

DEVELOPMENT OF NEW METHOD FOR DIRECT DETERMINATION OF SOLIDS USING GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

SUMMARY

In analytical chemistry, there are two important steps before any analysis: taking sample and its preparation to the analysis. The results of analysis depend not only to the technique and instruments that are used but also the way of sample receiving and preparation.

Analysis of trace elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry requires dissolution of samples, removal of unwanted materials from sample solutions or some pre concentration processes. Dissolution of samples and preparation of samples to analysis are the most troublesome and time consuming steps of any analysis. In case of trace and ultra trace elements, the loss of analyte and risk of contamination of sample increases due to above processes. The only way of overcoming this problem is to analyze sample directly without any pre-treatment. It can be only possible by using solid sampling system.

The suitability of graphite furnace for the direct analysis of solid samples was first demonstrated by L'vov who investigated direct solid sample analysis with GFAAS. During trace metal analysis of solid samples by using AAS, different types of flame atomization methods and electrothermal graphite furnace or different metal cells have been used. In addition to above mentioned atomization methods, DC or AC arc, laser and cathodic sputtering techniques can also be used. With the contribution of various groups direct solid sampling analysis with GFAAS has been rapidly increased and nowadays this technique is used in routine analysis.

There are various advantages of direct solid sampling analysis. Without any doubt results of analysis will be obtained faster than other methods. The only time consuming step in solid sampling analysis is furnace program and this step determines the time of analysis. Relative analytical rate increases with increasing samples numbers that are with same calibration graph. For solid sampling analysis there is a limited number of expenditure materials. These materials are spectral lamps, graphite parts, energy and cooling water. The cost of analysis will decrease because pure and ultra pure reagents does not used during sample preparations. Direct solid sampling application is very simple and it has a good detection limit. In addition, direct solid sampling prevents analytical errors that may come various sources.

As like other techniques solid sampling has also some disadvantages; introducing during sample into furnace is difficult, high effects of matrix on analyte signals, less effect of modifiers; dilution of sample hardly impossible and standard addition methods during calibration is very complex.

In all comparative analytical techniques calibration is the key issue for the quality of analysis. Different types of calibration techniques can be used for direct solid sampling method. These are; calibration with the use of reference solutions, calibration with the use of solid standard reference materials (CRM), calibration with the use of synthetic reference materials and calibration with standard addition methods.

Direct analysis of solids can provide analysts with special information that is not obtainable by conventional techniques requiring sample dissolution, e.g. forensic applications, environmental monitoring, are well suited for solid sampling. In addition, direct solid analysis is important when only small amounts of sample are available or when there is interest in the distribution of analyte. Direct determination of low concentration of elements in solids by means of ETAAS is highly attractive because of different factors. High sensitivity can be obtained; sample preparation is simple and does not involve the high risk of contaminations, or element loss as in the case of chemical pretreatments of the samples. The requirement of submilligram sample size provides the possibility of micro-heterogeneity measurements

The aim of this study is to investigate new methods for determination of trace metals in different samples without dissolution by using GFAAS. For this purpose direct determination of manganese in vitamin-mineral tablets was investigated by using solid sampling system. First step of our study was the conventional determination of Mn concentration in vitamin-mineral tablets after dissolving samples with acid mixtures. Mn content of vitamin-mineral tablets found as 193 ± 5 mg/kg. Working conditions (effects of pyrolysis temperature, atomization temperature and sample mass on absorbance) of solid sampling systems were investigated. Using optimum working conditions, Mn concentration of vitamin-mineral tablets was determined by using different calibration techniques. Using aqueous calibration curves Mn concentration of vitamin-mineral tablets was found as 198 ± 10 mg/kg by using solid sampling system. By adding aqueous standard solution on powdered solid samples of vitamin mineral tablets, Mn concentration was found as 185 ± 15 mg/kg. Finally Mn concentration of vitamin-mineral tablets was determined by using calibration curve that is obtained from solid standard reference material (BCR 145 R, sewage sludge) and found as 201 ± 8 mg/kg. When these values are compared with the result of conventional solution technique, the results obtained by different direct solid sampling calibration techniques were in agreement with that found by solution technique.

Another study is direct determination of phosphorus in different food samples (milk powder, banana, dried banana) and in various standard reference materials (apple leaves, bovine liver, pine needles) using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. Phosphorus (P) is not a typical element that is determined with atomic absorption spectrometer. It exhibits three resonance lines in vacuum UV (177.2, 178.3 and 178.8 nm) which are not accessible to conventional atomic absorption spectrophotometers. Determination of phosphorus using non-resonance line doublet at 213.5 – 213.6 nm was used in AAS. Using these wavelengths phosphorus is not only be atomized but also excited so that the sensitivity becomes temperature dependent. There are two main problems during phosphorus analysis which are formation of suboxides and dimmer molecules before atomization and difficulty of making analysis with using non-resonance lines. P concentration of solid samples were determined by two ways; one of them was dissolution of samples and

analyzing them using aqueous calibration curves and the other was direct determination of P by using solid sampling system with again aqueous calibration curve. There was no significant error between the results found by two methods. In order to test the results of direct solid sampling method, P concentrations of different reference materials were determined using aqueous calibration curve and they were compared with reference values. It was found that there was no great significant difference between those values. Direct solid sampling was successfully applied to the analysis of P in different food samples. Analysis carried out without solid standards are also successful even if standard is different from that of the sample. After optimization experimental conditions even with aqueous standards, accurate results with moderate precision could be obtained having all advantages of solid sampling. The drawback of the solid sampling technique such as need for a great number of repetitions due to inhomogeneity of samples is compensated with less effort to prepare the sample to analysis.

1 GİRİŞ ve AMAÇ

Gün geçtikçe artan insan aktiviteleri kimyasal analizlere olan ihtiyacı da arttırmaktadır. Endüstri, çevre ve sağlık alanında günlük olarak önemli kararların alınması ancak analiz sonuçları ile mümkün olmaktadır. Bu tür analiz tekniklerindeki gelişmeler bizlerin hayat kalitesini doğrudan etkilemektedir.

Analitik kimyada herhangi bir ölçümden önce iki önemli basamak vardır; bunlar örnek alma ve bu örneğin analize hazırlanmasıdır. Bu iki önemli basamağa yeterli önemin verilmediğini söylemek yanlış olmaz. Zaman ilerledikçe ölçümlerdeki hataların kaynaklarının aletsel olmaktan daha çok örneklerin ön işlemlerinden geldiği açığa çıkmıştır. Örnek hazırlama ve metot geliştirme aletsel gelişmelerle birlikte önemli bir çalışma sahası haline gelmiştir.

Bir örnek içerisindeki düşük metal konsantrasyonların tespit edilmesinde atomik absorpsiyon ve emisyon teknikleri oldukça sık kullanılmaktadır. Çalışmanın temelini oluşturan atomik absorpsiyon tekniğinde kullanılan temel atomlaştırıcılar alev ve elektrikli ısıtılmış hücrelerden oluşmaktadır. Teknikler de isimlerini atomlaştırıcı türlerinden almaktadır. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında tekniğin adı Alevli (Flame) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (FAAS), grafit fırınlar kullanıldığında ise Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (GFAAS) adını almaktadır. Bu iki teknikte de geleneksel olarak örnekler çeşitli ön işlemlerle çözülerek sıvı hale getirildikten sonra analizleri yapılabilmektedir. Bir katı örnekteki metal konsantrasyonunun çözme işlemi gerektirmeden doğrudan analizi ancak katı örnekleme (Solid Sampling) sistemlerin geliştirilmesiyle mümkün olmuştur.

Katı örneklerin doğrudan analizi elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) için geleceği olan en ilgi çekici bir konu olarak ele alınmıştır. Bununla birlikte katı örneklerin doğrudan analizi; miligram mertebesinde örnek hazırlanması ve fırına verilmesi, aletsel şartların çok iyi seçilip spektral olmayan girişimlerin minimuma indirilmesi ve uygun kalibrasyon tekniklerinin seçimi gibi nedenlerden dolayı çok ilgi gerektiren bir sistemdir [1].

Katıların doğrudan analizi analizciye klasik tekniklerde gerekli olan örneği çözme işlemi olmadan çok özel bilgilerin elde edilebilmesi olanağını sağlar. Örneğin; adli işlemlerde kurşun atıklarının incelenmesinde, biyolojik ve çevresel örneklerin içerdiği eser elementlerin belirlenmesinde ve çevresel gözlem analizlerinde katı örnekleyici sistemler kullanılan önemli bir analitik metottur [2]. Buna ilaveten katı örneklerin doğrudan analizi çok az örneğin elde edilebildiği durumlarda ve bir örnek içerisindeki analit dağılımının belirlenmesi sırasında önemli bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır [3]. Çeşitli nedenlerden dolayı katı örnekler içerisindeki düşük konsantrasyondaki elementlerin SS-ETAAS ile belirlenmesi çok önemlidir. Sonuç olarak katı örneklerin AAS ile analizinin geçmişinin AAS tekniği kadar eski olması kimseyi şaşırtmayan bir gerçektir. Sıvı örneklerin analizinde gözlemlenen tüm girişimler katı örneklerin analizinde de görülmektedir.

Katı örneklerin çözülmeden doğrudan GFAAS ile analizinin temel nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Her çözme işlemi önemli miktarda seyrelmeye neden olduğu için eser element tayininde daha yüksek hassasiyetler elde edilir.
2. Kolayca çözülmeyen örneklerle çalışılırken daha az zaman kaybı olur ve sonuçta toplam analiz süresi kısılır.
3. Reaktiflerden, kaplardan ve laboratuvar atmosferinden kaynaklanan kirlenme (kontaminasyon) riski çok daha azdır ve bu ultra eser analizlerde çok önemli bir faktördür.
4. Örnek hazırlama sırasında buharlaşma, laboratuvar malzemeleri üzerine tutunma (sorpsiyon) veya yetersiz çözünme nedeniyle tayin maddesinin kayıp riski daha düşüktür.
5. Toksik ve korozyif madde kullanımı yoktur.
6. Miligramın altındaki örnek miktarlarının analiz edilmesi mikro-heterojenlik analizi yapma imkanı sağlar.

Her teknikte olduğu gibi katıların doğrudan analizinin de avantajları kadar çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. AAS ile doğrudan katı analizinde söz konusu olan dezavantajlar ve problemlerin çoğu sadece grafit fırına özgü değildir. Bu

problemlerin çoğu genellikle katı örnek analizi için ortak olup örneğin ark ve kıvılcım kaynakların kullanıldığı optik emisyon spektrometrilerinde de yıllardan beri bilinmektedir. Örneğin; özellikle doğal örneklerin homojen olmamasından kaynaklanan düşük tekrarlanabilirlik bütün doğrudan katı örnek analizlerinin yapıldığı yöntemlerin tipik bir problemidir. Doğrudan katı analizin dezavantajlarının önemi ve önceliği şartlara bağlıdır. Bunlardan bazıları;

1. Katı örneğin atomlaştırıcıya verilmesi sıvılardan daha zordur. Sıvı örneklerin tersine, katılarda tekrarlanan her ölçüm için yeni bir örnek tartımı gerekir. Katının doğrudan grafit fırına verilmesi beceri ve çok büyük bir dikkat ve itina ister.
2. Matriks katıların doğrudan tayininde atomlaşma sinyallerini çözeltilere göre çok daha fazla etkiler. Doğrudan katı analizinde atomlaştırıcıda çözeltiye göre çok daha büyük miktarda matriks bileşenleri bulunduğundan, zemin (background) değeri çok fazladır ve bu durum daha yüksek performanslı düzeltme sistemini gerektirir.
3. Modifier, örnek partikülleri içinde hapsedilmiş olan tayin elementi ile yeteri kadar temas etmediğinden sıvı örneklerle göre daha az etkindir.
4. Tayin elementi konsantrasyonu çok yüksek olduğunda katı örneklerin seyreltilmesi genellikle mümkün değildir.
5. Atomlaşma basamağından sonra grafit tüpte örnek artığı (örneğin karbon) kalabilir ve daha sonraki tayinleri etkiler.
6. Tartımların farklı olması nedeniyle standart ekleme yönteminin kullanımı daha karmaşıktır ve ikiden fazla değişkenin yer aldığı (eklenen konsantrasyon, tartım miktarı ve absorpsiyon) bir fonksiyonun çözümünü gerektirir.

Bu dezavantajlardan bazıları katı analizinin değişmez bir özelliğidir ve hemen hemen hiç düzeltilemezler. Bir kısmı ise dikkatli bir metodoloji seçimi ile kontrol altına alınabilirler. Burada yine STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) koşullarının dikkatli uygulanışı yöntemin başarısı üzerinde etkilidir. Farklı zamanlarda buharlaşma ve sadece katı analizinde ortaya çıkan çeşitli analit türlerinin kinetiği, üzerinde durulması gereken hususlardır. Atomlaşma izotermal olmayan şartlarda gerçekleştiğinde hayli ölçüm hatası ortaya çıkar. Bu hatalar izotermal

şartların (örneğin platform) sağlanması ve pik yüksekliği yerine pik alanı kullanılmasıyla azaltılabilir.

Bu çalışmada ülkemizde ilk kez uygulanan katıların doğrudan analizi için yöntem geliştirilmesi çalışılmıştır. Öncelikle katı sistemin çalışma mekanizması ve sistemin tanınması ve bu sistemde nelerin yapılabilirliğinin denenmesinden sonra iki temel çalışma gerçekleştirildi. Bunlardan birincisi AAS de analizin zor olduğu P elementinin SS-GFAAS ile çeşitli örnekler içerisindeki analizi için yöntem geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Diğer çalışmada günlük hayatımızda çokça kullandığımız vitamin-mineral tabletlerde Mn analizi için yöntem geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu temel çalışmaların yanında uygulamaya yönelik olarak toprak örneğinde Pb ve Cr analizlerinin katı örnekleme tekniği ile yapılabilmesi için gerekli şartlar araştırılmıştır.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS) VE GRAFİT FIRINLI AAS İLE DOĞRUDAN KATILARIN ANALİZİ

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) 70 kadar yarı-metal ve metalin eser nicel tayini için kullanılan, elektromagnetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir yöntemdir.

Işığın absorpsiyonu ile ilgili çalışmalar 18. yy' ın başlarında başlamıştır. 1760 yılında Lambert, homojen bir ortamın belli bir kalınlıktaki tabakasından geçen bağıl ışık miktarının, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı olan d 'ye bağlı olduğunu fakat ortamı terk eden ışığın şiddetinin (I), gelen ışığın şiddetine (I_0) oranının ışık şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır ve bu yasaya Lambert yasası adını vermiştir:

$$I = I_0 \cdot e^{-kd} \quad (2.1)$$

k absorpsiyon faktörüdür ve konsantrasyonla (c) doğru orantılıdır.

$$X = k \cdot c \quad (2.2)$$

Lambert yasası, Beer tarafından geliştirilmiş ve günümüzde kullanılan şeklini almış ve Lambert-Beer yasası olarak ifade edilmeye başlanmıştır.

$$A = \log (I_0 / I) = k \cdot c \cdot d \quad (2.3)$$

A = absorbans

I_0 = ortama gelen ışın şiddeti

I = ortamdan çıkan ışın şiddeti

k = absorpsiyon katsayısı

d = absorpsiyon tabakasının kalınlığı

c = absorplanan maddenin konsantrasyonu

Absorpsiyon spektroskopisinin tarihi, güneş ışığının gözlenmesi ile yakından ilgilidir. 1802 yılında Fraunhofer'in güneş spektrumunda siyah çizgiler bulmasıyla atomik absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Fraunhofer'e göre, bu siyah çizgilerin oluşumu güneş atmosferindeki absorplama olayından kaynaklanmaktadır.

Daha sonra Kirchhoff ve Bunsen absorplama prensiplerini açıklamışlardır. Geniş ve sistematik çalışmalar yapan bu iki bilim adamı bu siyah çizgilerin alkali ve toprak alkali metallerle ait olduğunu belirlemişler ve deneysel çalışmalar sonucu alevde sodyum tuzları tarafından yayılan sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak göstermişlerdir.

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasında bir ilişki olduğunu Kirchhoff tespit etmiştir. Buna göre belirli bir dalga boyunda ışın yayan maddeler aynı dalga boyundaki ışını absorbe edebilirler.

1900 yılında Plank, bir atomun sadece belirli bir dalga boylarındaki ışınları absorbe ettiğini bulmuştur. Kuantum teorisine göre, $h \cdot \nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorblanırsa temel seviyedeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha yüksek olan kararsız uyarılmış seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki fark şu eşitlikte verilir;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2.4)$$

E_2 = Yüksek enerjili hal

E_1 = Düşük enerjili hal

h = Plank sabiti

ν = Işının frekansı

λ = Işının dalga boyu

Kirchhoff'un 1860'ta verilen prensibi zamanla gelişmiş fakat pratikte çok uzun süre sonra uygulanmaya başlanmıştır. Aslında Kirchhoff'un çalışmalarından sonra absorpsiyon metodu uzun süre sadece astronomide yıldızları atmosferinde metallerin tespiti için kullanılmıştır.

Kuramsal temelleri 19.yüzyıldan beri bilinmesine rağmen AAS'nin doğuş yılı 1955 tir. Bu yılda Milatz, Alkemade [4] ve Walsh [5] birbirinden bağımsız olarak atomik absorpsiyon spektrometriyi analizler için uygulanabilecek bir yöntem olarak önermişlerdir. Bunu takip eden yıllarda Walsh ve arkadaşları atomik absorpsiyonu yüksek duyarlıklı ve seçici bir kantitatif teknik olarak geliştirmişlerdir.

2.1 Atomik Spektrum

Bir atom tarafından ışın enerjisinin sadece belirli dalga boyları absorplanır ve absorpsiyon sonucu atom yüksek enerjili uyarılmış hale gelir. Tekrar daha düşük enerji seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi genellikle yine ışın şeklinde geri verir. Atomlar termal yada elektriksel olarak uyarıldıktan sonra absorplanan enerji ışın şeklinde geri verilirse emisyon spektrumu; eğer atomlar ışın tarafından uyarılırsa ve bu şekilde absorplanmış enerji geri verilirken ışın yayılırsa floresans spektrumu olarak adlandırılır. Atomlar sadece belli enerji seviyelerine sahip olduğundan atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak, atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve 0,002 – 0,005 nm aralığında bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon spektrumlarının genişlemesine etki eden faktörler şunlardır:

2.1.1 Tabii Hat Genişlemesi

Heisenberg belirsizlik prensibi sonucudur. Kuantum mekaniğine göre bir atomun enerji seviyeleri belirli değerler olmayıp E_1 - E_2 enerji geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi sınırlı bir enerji genişliğine sahiptir ve tek bir enerji değerinde hat elde edilemez. Buna karşılık iki enerji terimi genişliğinin (ΔE_1 ve ΔE_2) toplam mertebesinde bir enerji dağılımı söz konusudur.

Heisenberg belirsizlik prensibine göre E_1 - E_2 seviyelerine karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 - E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye:

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = h/2\pi \quad (2.5)$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = h/2\pi \quad (2.6)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği,

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (2.7)$$

veya

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1 sonsuzdur. Buna göre;

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (2.9)$$

olur ve bu eşitlikten E_1-E_2 geçişi için tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde bulunur.

2.1.2 Doppler Genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Absorpsiyon frekansı, absorplama yapan atomların ışık kaynağına göre olan hareketlerine bağlıdır. Eğer atomlar ışık kaynağına doğru hareket ediyorsa, absorpsiyon frekansı azalır; ışık kaynağından uzaklaşacak şekilde hareket ediyor ise absorpsiyon frekansı artar. Işık kaynağına göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler.

ν_0 frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru v hızıyla hareket ederlerse, Doppler kuralına göre ν_0 yerine $\Delta\nu_D$ kadar kayma yaparak ν_D frekansından absorplama yaparlar. Doppler yarı genişliği,

$$\nu_D = 2 \nu_0 / c \cdot \sqrt{2 \ln 2} \cdot \sqrt{R \cdot T / M} \quad (2.10)$$

$$\nu_D = 7,16 \times 10^{-6} \sqrt{T/M} \quad (2.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M: absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı (g/mol)

T: mutlak sıcaklık

c: ışık hızı

2.11 eşitliğine göre Doppler genişlemesi atom ağırlığı, sıcaklık ve gözlenen hattın frekansına bağlıdır.

2.1.3 Basınç Genişlemesi

Absorpsiyon yapan atomların ortamdaki diğer gaz atomları veya molekülleriyle etkileşmesi (çarpışması) sonucu, enerji seviyelerinde oluşan küçük değişiklikler hat genişlemesine neden olur. Basınç genişlemesi yabancı gazın atom veya molekül ağırlığına, absorpsiyon yapan atomun ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrumlarının genişlemesine etki eden diğer faktörler rezonans genişlemesi, Stark ve Zeeman genişlemesi ve ince yapı genişlemeleridir.

2.2 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin genel parçaları şunlardır;

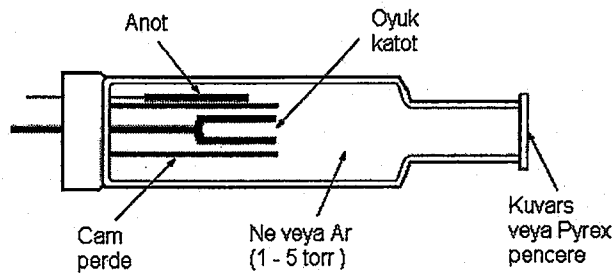
1. Işık Kaynağı; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışık verir.
2. Atomlaştırıcı; örnek içindeki analiz elementinin atomlaştırılmasını sağlar.
3. Monokromatör; dalga boyu seçimi yapar.
4. Dedektör; ışık şiddetindeki değişimleri ölçer.
5. Sinyal Prosesör; oluşan sinyallerin işlenmesini sağlar

2.2.1 Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin dar bir dalga boyunda absorpsiyon yapması istenir. Bu nedenle sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren spektral kaynak kullanmak gerekir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde kullanılabilen ışık kaynakları: oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları ve yüksek ışımalı lambalardır.

2.2.1.1 Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en yaygın olarak kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambalarıdır. İlk kez 1916 yılında Paschen tarafından tasarlanan lamba Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek atomik absorpsiyonda kullanılmıştır. Bu kaynaklar düşük basınçta neon ve argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik yapıdaki bir katot ve tungsten bir anottan ibaret lambalardır. Katot spektrumu istenen metalden ya da bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.



Şekil 2.1 Oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.

Elektrotlar arasına 300 Volt bir gerilim uygulandığında lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara doğru hareket ederken 5–15 mA’lik bir akım oluşur. Eğer potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomları koparıp gaz fazına geçirir. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katodun yapıldığı elemente özgü dalga boyundaki ışımayı yaparlar.

Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanına sahip olmalarına rağmen her element için ayrı bir lambanın kullanılmasının gerekliliği bu lambaların en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle çok elementli lambalar geliştirilmiştir. Fakat üçten fazla element içeren lambalarda emisyon şiddeti azalmakta ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırı büyümektedir.

2.2.1.2 Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Oyuk katot lambaları ile birlikte elektrosuz boşalım lambaları AAS’de kullanılan en önemli ışık kaynağı türleridir. Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik absorpsiyon ve atomik floresans spektrometride ışık kaynağı olarak kullanılan, çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahip lambalardır. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük avantajı ışığın şiddetini artırılmasıdır. Birkaç cm uzunluğunda ve yaklaşık 5–10 mm çapında, içerisinde birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadırlar. Bu tüpün içi birkaç yüz paskal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400 MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt’tan 200 watt’a kadar bir güç uygulanır. Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir.

Günümüzde elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve özellikle As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için oyuk katot lambalarının yerini almaktadır.

2.2.2 Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan tayin edilecek elementin emisyon spektrumu gaz halindeki tayin elementi atomlarının yer aldığı bir absorpsiyon ortamından geçer. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, bir örnekteki analiz edilecek elementin gaz halindeki atomlarını üretmektir. Bir analizde başarı ya da başarısızlık atomlaşmanın etkinliğıne ve örnek içindeki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğırudan bağılıdır.

Uzun yıllar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde incelenen elementin gaz halindeki atomlarını oluşturmak için zltnin aleve püskürtülmesi uygulanmıştır. 1970 yılından sonra grafit fırın tekniğı, hidrür tekniğı (As, Sb ve Se gibi yarı metal analizinde) ve soğıuk buhar tekniğı (Hg analizinde) nem kazanmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan en yaygın atomlaştırıcılar alev ve elektrotermal atomlaştırıcılarıdır.

2.2.2.1 Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek zltisi aleve bir sisleştirici (nebulizer) yardımıyla püskürtülür. zlti aleve pskrtldğı zaman ilk olay damlacıkların kuruması yani zcnn buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı damlacıkların büyüklüğüne ve üzücü türüne bağılıdır. Buharlaşama sonucu oluşan katı parçacıklar erir ve atomlaşır. Alevde organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleri ile ve alev gazları ile tepkimeye girerler. zltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla (doğıal gaz, propan, hidrojen, asetilen) 1700–2400 C arasında sıcaklıklar elde edilir ve bu sıcaklık sadece kolay atomlaşan elementler için kullanılır. Daha refrakter elementlerin atomlaştırılması için saf oksijen veya nitröz oksit kullanılması gerekir. Yanma hızları alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Genel olarak iki tür alev başlığı mevcuttur.

Ön-karıştırmasız (turbulent) alev başlıklarında örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleri ile temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın hemen çıkışında karşılaşırlar. Örnek çözeltisi dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir. AAS de kullanılmaz.

Ön-karıştırmalı (premix burner) alev başlıklarında ise ilk kısım sisleştiricidir. Sisleştiricide örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile kapiler bir boru tarafından emilip bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gaz ile karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol sisleştirici kabına yerleştirilen kuartz çubuk (impact bead) ve levhalara (flow spoiler) çarparak çeşitli büyüklükteki (5–25 μm) damlacıklara dönüştür. Damlacıklar sisleştiriciden sonra püskürtme hücreğine gelir. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Bir diğer görevi de damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır. Bundan sonra uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa alev bek içinde geriye ilerler.

2.2.2.2 Elektrotermal Atomlaştırma

Elektrotermal atomlaştırıcıda elektriksel olarak ısıtılmış bir grafit tüpte, numunenin uygun ısıtma programı ile kademeli olarak önce suyu buharlaştırılıp kurutulduktan sonra tayin elementi kaybının olmayacağı bir sıcaklıkta kül edilir ve elementin cinsine göre uygulanan akım artırılarak sıcaklık 2000–3000 °C'ye çıkartılıp atomlaşma sağlanır. Grafit tüp etrafı kapatılmış bir şekilde yerleştirilmiş ve atmosferdeki oksijenden N_2 , Ar gibi gaz akışı ile korunmuştur. Elektrotermal atomlaştırıcıların en büyük avantajı kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin aleve göre daha fazla olması nedeniyle duyarlılıkta artış sağlamasıdır. Numunede tayin elementi atomlaşır ve atomlaşan taneciklerin absorpsiyonları ölçülür. Grafit atomlaştırıcılarda tekrarlanabilirlik aleve göre daha azdır.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük numune hacimleri ile çok yüksek duyarlılıkta ölçüm yapılabilir. Genel olarak, numune eğer çözelti halinde ise, 5–10 μl örnek hacmi yeterli olacaktır. Ancak 50 μl ye kadar örnek enjekte etmek pratikçe mümkündür. Örnekler örnek verme oyugundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bu dedektörde, fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her elektron, dinot yüzeyinden bir elektron koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.3 AAS ile Analiz

AAS ile bir örnek içerisindeki eser element analizi iki metot kullanılarak yapılır. Bunlar; lineer kalibrasyon metodu ve standart ekleme metodudur.

2.3.1 Lineer Kalibrasyon Metodu

Bu metotta takip edilecek işlem sırası şu şekildedir.

- i. Bilinen miktarda örneğin çözülerek belli hacme seyreltilmesi.
- ii. Stok standartlardan konsantrasyonu bilinen çözeltilerin hazırlanması.
- iii. Blank (örnek çözümünde ve seyreltilmesinde örnek haricinde kullanılan her şey) absorpsiyonunun sıfır olarak ayarlanması, standartların ve örneğin absorpsiyonlarının ölçülmesi.
- iv. Elde edilen değerlerden absorpsiyona karşılık konsantrasyon grafiği çizilerek lineer çalışma aralığının belirlenmesi ve örnek konsantrasyonunun tayini.

Elde edilen ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi çok önemlidir. Standartlar için okunan değerlerin lineerlik bölgesinde olup olmadığı mutlaka kontrol edilmelidir. Çünkü çeşitli nedenlerden dolayı Lambert-Beer kanunundan sapmalar gerçekleşir. Bu sapmalardan en önemlisi olan tabii sapmalarda yüksek konsantrasyonda tanecikler arasında meydana gelen itme-çekme kuvvetleri nedeniyle enerji seviyelerinde değişiklik olur ve tanecikler gönderilen ışığı absorplayamazlar. Eğer ilk hazırlanan örnek çözeltisinin absorpsiyon değeri hazırlanan standartlardan daha yüksek çıkarsa örnek uygun oranlarda seyreltilerek lineerlik sınırına ulaşılır.

2.3.2 Standart Ekleme Metodu

Lineer kalibrasyonda standartların matriks (aranan element dışındaki her şey) ortamı ile örnek içindeki matriks ortamının aynı olmamasından dolayı tayin elementinin matriks bileşenleri ile farklı etkileşimleri sonucu bulunan konsantrasyonlarda belirli hata olması mümkündür. Standart ekleme metodu ile yapılan analizlerde bu problem ortadan kaldırılır. Şöyle ki standartlarda aynı matriks ortamına katılacağı için ayrı tür etkileşimler hem standartlara hem de aranan madde üzerinde etkili olacaktır. Bu yöntemde takip edilecek işlem sırası şu şekildedir;

- i. Bilinen miktarda örnek çözünürleştirilerek belli hacme seyreltilir
- ii. Eşit hacimli örnekler alınarak birincisine hiç standart katmadan belirli miktara seyreltilirken diğerlerine artan oranlarda standart katarak yine aynı hacme seyreltilir.
- iii. Bu çözeltilerin absorpsiyon değerleri okunarak eklenen standart konsantrasyonuna karşı ölçülen toplam absorbans grafiğe geçirilir.

Oluşturulan bu grafiğin x eksenine ekstrapolasyonu sonucu elde edilen konsantrasyon, seyreltilmiş örnek içerisindeki element konsantrasyonudur. Örnek ve standartlar aynı ortamda olduğundan tayin elementi ile matriks etkileşimlerinden doğan hatalar büyük ölçüde giderilir.

2.4 Girişimler

Bir element ya da molekülünün başka bir elementin tayinini bozmasına girişim (interference) denir. Girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki gruba ayrılır.

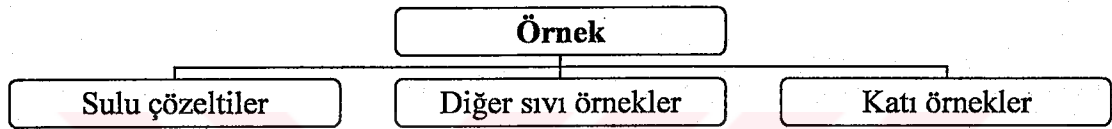
Spektral girişimler ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaştırıcıda var olan atom, molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olmasından kaynaklanır. Spektral girişimlerin düzeltilmesinde üç yöntem kullanılır; sürekli ışık kaynağının kullanılması, Zeeman hat yarılması ve self-reversal'a dayanan Smith-Hieftje teknikleridir.

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. AAS tekniği numune absorbansı ile referans absorbansının karşılaştırılması prensibine dayalı bir metot olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının

referanstakinden farklı olması girişim olduğunu gösterir. Girişimlerin sebebi her zaman kesinlikle belli değildir. Tayin elementinin ve matriksinin konsantrasyonuna ve cinsine göre değişir. Çözücünden gelen bir etki girişim olarak isimlendirilemez, çünkü örnekte ve referans çözeltide genel olarak aynı çözücü kullanılmaktadır. Bu tür girişimler fiziksel girişimler, kimyasal girişimler ve iyonlaşma girişimleri olarak sınıflandırılabilir.

2.5 Analiz, Analizin Temel Unsurları ve Katı Analiz

Bir örnek içerisindeki aranan maddenin varlığını ve miktarını belirlemek için yapılan her türlü fiziksel ve kimyasal işlemlerin toplamına analiz denir. Analiz edilen örnekler başlıca şu gruplara ayrılabilir.



Sulu çözeltiler (çeşitli su örnekleri, gazlı içecekler, kan, serum, idrar), diğer sıvı örnekler (yağlar, yakıtlar, organik çözücüler) veya katı halde (toprak, sediment, bitki, hayvan hücresi, metaller, plastikler). Atomik absorpsiyon ile sulu çözeltiler içerisindeki eser metal analizleri çok az bir ön işlemle veya hiçbir ön işleme gerek olmadan yapılabilmekte, diğer sıvı örnekler ise çeşitli işlemlerle muamele edilerek analize uygun hale getirdikten sonra içerdiği eser elementler belirlenebilmektedir. Katı örnekler içerisindeki eser element analizi ise genellikle uygun çözme, ayırma işlemlerinden sonra atomik absorpsiyonda yapılabilmektedir. Katıların doğrudan analizi işte bu aşamada çok önem kazanmaktadır. Çünkü çözme işlemi sırasında zaman kaybı, asit kullanımı ve örneğin kirlenme riski artmaktadır. Dolayısıyla analizin en önemli basamağını örnek alma ve örneği analize hazırlama oluşturmaktadır.

Bir katı örnek içerisindeki eser metal analizi Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GFAAS) ile farklı teknikler kullanılarak yapılabilir. Tablo 2.1 de her basamağın işlem sırası görülmektedir. Doğrudan katı analize doğru gidildikçe örneğin kirlenme riski ve analitik hatalar azalmakta, analiz süresi ise kısalmaktadır.

2.6 Katı Analizin Felsefesi

Bir analitik problemde katı örnekleme uygun bir seçenek olabileceğini düşünmek için her şeyden önce bu metoda karşı pozitif bir yaklaşıma gerek vardır. Katı analiz bir analitik işlemde mümkün olan en az adımda sonuca varmayı prensip edinir. Örneğin ön işlemlerinin azaltılması yapılacak çeşitli hataları önleyerek bu metod için farklı avantajlar sunmaktadır. Buna rağmen katı örnekleme daha iyi anlaşılabilmesi için analitik kimyacıların temel sorusu olan “ ne kadar var ?” sorusuna en kolay cevabı katı örnekleme sistemleri vermektedir. Bu sistemin gelişmesi yukarıdaki soruya cevap verilebilmesi çeşitli analitik teknik ve cihazların gelişmesiyle mümkün olabilmektedir (kıvılcım kaynaklı AAS, XRF, INAA). Özellikle fiziksel yönlendirmenin gerekli olduğu metalurji gibi çeşitli bilimsel alanlarda hala katı örnekleme sistemleri birinci tercih olmaktadır. Bağımsız bir analitik bilimi olarak bir örnek işlenmeye başlandığında yukarıdaki soru “.. içinde ne kadar...var ?” şeklini alır. Bu soruya en kolay cevabın örneğin sıvı olduğu durumlarda verilebileceği bulunmuştur. Kimyacıların büyük deneyimleri ve ortak kabullerinden dolayı çözeltiler içindeki eser element analiz metodları hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. Dolayısıyla bir kişi eğer katı bir örneği analiz etmek isterse “alışkanlık” olarak onu daha kullanışlı “sıvı” hale dönüştürür.

Kompleks matris içeriğine sahip bilinmeyen bir örneğin analizinde karşılaşılan çok sayıda problem nedeni ile doğru bir metodun seçilmesi çok büyük önem kazanmaktadır. Katı örneklerin analizi ile bu sistemin uygulandığı ilk yıllarda sıkça başarılı sonuçlar verilmesine rağmen çeşitli kaynaklardan dolayı meydana gelen girişimler katı örnekleme GFAAS'nin genel uygulamalar için başarılı olmasını engellemiştir. Bununla birlikte aynı yıllardaki analitikçiler doğrudan katı örnekleme tekniğinin çeşitli problemler nedeni ile analitik işlemlerde kullanılması için daha fazla çaba sarf etmenin denemeye değmeyeceği konusunda hemfikir oldiler. Bundan dolayı katı analiz için aletsel ve metodolojik gelişmeler çok hızlı bir şekilde gelişmemiştir. Bunun yerine farklı sahalarda çeşitli aletsel gelişmeler gösterilmiştir. Bunlar zemin absorpsiyon düzeltme teknikleri, fırın teknikleri, mikro tartım, elektronik sinyal işleme sistemleridir. Bu gelişmeler daha önce katı örnekleme uygulanmasına engel olan girişim etkilerini yok ederek veya azaltarak katı örnekleme önünü açmıştır.

Tablo 2.1 Bir katı örneğin farklı tekniklerle GFAAS de analiz basamakları

GFAAS (Çözerek)	GFAAS (Bulamaç)	Katı örnekleyici GFAAS (Doğrudan katı)
Kurutma Eleme Öğütme Çözünürleştirme Parçalama ekstraksiyon / özenleştirme Matriks modifikasyonu Aletsel Analiz	Kurutma Eleme Öğütme Bulamaç hazırlama Aletsel Analiz	Kurutma Eleme Öğütme Aletsel Analiz

Ayrıca katı örneklerin sıvılaştırılmasıyla elde edilen örneklerdeki analitlerin ayırma tekniklerinin hızla gelişmesiyle ve çalışılan analitik işlemin her safhasında girişim yapan etkilerin incelenmesi kimyada eser element analizinin daha iyi anlaşılmasına neden olmuştur. Dolayısıyla katı örnekleme tekniği klasik metotlardaki bu gelişmelerden ve sıvı örnek analizcilerinin tecrübelerinden de faydalanacaktır.

Katı örneklemenin analizlerde kullanılabileceği fikri 1980 yıllarının ortalarında oluşmaya başlamıştır. Bu durumu Retteberg ve Holcombe şu şekilde ifade etmişlerdir “Fırınlı atomik absorpsiyon tekniği ile katı örneklerde mikro analiz yapılabilirliğinin temelde hasta doğmuş bir teknik olduğunu gösterecek çok sayıda sonuç çıkarılabilir. Fakat örneklerin neden sıvı olması gerektiği konusunda da hiçbir doğal neden bulunmamaktadır ve GFAAS farklı karakteristik özelliklere sahip olduğu için gerçekte katıların doğrudan analizi için yüksek potansiyel sağlamaktadır”[6].

Katı örnekleme ile çözeltilerin kullanılması tekniklerinde benzer girişimlerin olması ve aynı tür metodolojik prensiplerin kullanılması nedeniyle bu teknikler tamamen farklı teknikler olarak kabul edilmeyeceklerdir. Gerçekte sıvı örnekler kullanıldığında da fırına verilen çözelti kurutma basamağından sonra katıya

dönüşmekte dolayısıyla sıvı örnekleme ile çözelti tekniğini birbirinden ayıran temel olay örnek içerisindeki yabancı maddelerin bulunup bulunmaması değil yalnızca var olan yabancı maddelerin karakter ve miktarından kaynaklanmaktadır.

Katı örnekleyici GFAAS diğer tekniklerle elde edilebilen doğruluk değerlerini geliştiren bir teknik değildir. Buna rağmen katı örnekleme için ön şartlar mevcut ise bu metoddan elde edilen sonuçlarda oldukça güvenilirdir.

Şu da akıldan çıkarılmamalıdır ki bir örnekteki bilinmeyenin analiz edilmesi kendi başına bir son değil, fakat bu olay sadece farklı bilimsel alanlar (jeoloji, metalürji, biyoloji, tıp) için temel problem teşkil eden bir sorunun açığa çıkarılması için gerekli olan ölçüm zincirlerinin bir parçasıdır. Bu nedenle bu alanda çalışan laboratuvarlar ve enstitüler için katı örnekleme sistemi birçok açıdan gittikçe artan bir öneme sahip olabilecek ve tercih edilen bir metot olacaktır çünkü şüphesiz katı örnekleme sistemi gerçek problemle daha yakından ilgilenen bir tekniktir.

2.7 AAS ile Katı Analizin Gelişimindeki Kilometre Taşları

Grafit fırın tekniğinin katı örneklerin doğrudan analizi için uygun olduğu bu tekniğin atomik spektrometri ile element analizini geliştiren L'vov tarafından [7] ilk kez ifade edilmiştir. L'vov yayınlamış olduğu bu makalede grafit fırının katı örneklerin doğrudan analizi için uygun bir atomlaştırıcı olabileceğini ileri sürmüştür. Bunu takip eden yıllarda L'vov ve çalışma grubu birçok deney yaparak grafit fırının katı örneklerin analizi için uygun olduğunu ispatlamışlardır [8].

Daha sonra başka bilimsel gruplarda çeşitli alanlarda çalışmalar yaparak başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Katı örneklerin doğrudan analizinin sistematik gelişiminin ve temel metodolojik temellerinin atılması Oslo üniversitesindeki Langmyhr ve arkadaşları tarafından jeolojik örneklerin analizi sırasında şekillenmiştir [9].

Bu zamanlarda zemin absorpsiyon düzeltme tekniklerindeki sınırlamalar doğrudan katı analizin çeşitli örneklerde uygulanmasını engellemiştir. Bu nedenle yüksek zemin absorpsiyonu vermeyen örneklerin analizi yapılabilmektedir. Zemin absorpsiyonunu düzeltici tekniklerin gelişimi ve Zeeman etkisinin kullanımı ile bu tür örneklerin doğrudan analizi de gerçekleştirilebilmiştir. 1971 yılında Lawrence Berkeley laboratuvarında çalışan Hadeishi, McLaughlin ve çalışma arkadaşları

geliştirmiş oldukları Zeeman AAS cihazının yüksek zemin absorpsiyonu veren biyolojik örneklerin doğrudan katı analizi için uygun olduğunu ispatlamışlardır [10].

Hadeishi'nin bu buluşu Zeeman etkili zemin düzelticiye sahip atomik absorpsiyon cihazlarının geliştirilmesine neden olmuş ve ilk cihaz Grün-Optik şirketi tarafından üretilmiştir. Bu cihaz doğrudan katı örneklerin analizi için özel olarak dizayn edilmiş ve katı örneğin fırına verilebilmesi için platform bot tekniği kullanılmıştır. Bunu takip eden yıllarda bu cihaz çeşitli araştırmacılar tarafından çok farklı örneklerin analizi için kullanılmıştır (biyolojik ve çevresel kökenli plastikler, endüstriyel ham maddeler). Katı analizin geniş uygulama alanları ve bunların sistematik gelişimi Grobecker ve çalışma arkadaşları tarafından katı analizinin ilk metodolojisi olarak yayınlanmıştır [11].

Aynı yıllarda Kitami enstitüsünde Atsuya ve çalışma arkadaşları ticari grafit fırınlı AAS cihazını modifiye ederek katı örneklerin analizini gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları bu cihazda (Hitachi) ters Zeeman etkisi kullanılmış (manyetik alan atomlaştırıcıya uygulanmakta) ve örnek taşıyıcı olarak ta grafit kap başarı ile uygulanmıştır. Bu grubun yapmış olduğu biyolojik örneklerdeki analizlerin sistemin gelişmesi için büyük katkıları olmuştur [12].

Örneğin heterojen olmasının etkisi Kurfürst ve grubu tarafından uzun yıllar çalışılmış ve katı örneklerin doğrudan analizinde örnek heterojenliğinin belirleyici bir etken olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalar sonucunda “heterojenlik kontrolü” katı örnekleme sistemleri içinde yeni bir çalışma alanı haline dönüşmüştür [13].

Çeşitli cihaz üreticileri yeni “katı örnek verici sistemler” geliştirerek kendi metodlarını ortaya çıkarmışlardır. Fakat sıvı örneklerin analizi için geliştirilmiş olan modern cihazlar bu sistemlerin geniş ölçüde kullanımını ve hızlı bir şekilde kabul görmesini engellemiştir. Bunun en önemli nedeni yeni cihazlarda grafit tüpün boyutunun oldukça küçültülmesi sonucu yüksek hassasiyetler elde edilmesine karşılık katı örneklerin fırına verilmesinin engellenmesidir. Bu şartlar altında katıların doğrudan analizine alternatif olarak öğütülmüş örneklerin bulamaç (slurry) halinde fırına verilmesi önem kazanmıştır. Çünkü bu teknik sıvı analiz için geliştirilen sistemleri herhangi bir değişikliğe gerek duymadan kullanabilmektedir. Miller-Ihli “ultrasonic agitation” uygulamasıyla bulamaç tekniğini geliştirmiş ve bu

5konuda karşılaştırmalı çalışmalar yaparak bu tekniğin metodolojisini ve çeşitli uygulamalarını bilim dünyasına kazandırmıştır [14].

2.8 Doğrudan Katı Analizin Avantajları

Katı analizle ilgili yayınların giriş kısımları incelendiğinde bu metodun diğer çözme gerektiren metotlara karşı avantajları ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak anlatılmaktadır. Çok çeşitli avantajlarının içinde en önemlisi az işlem gerektiren bir teknik olmasıdır. Katı örnekleme avantaj ve dezavantajları bu metodun herhangi bir laboratuarda kullanılmasına karar verilmeden önce detaylı olarak incelenmelidir. Aşağıdaki bölümlerde katı analizin avantajları sıralanmıştır.

Doğrudan Katı Analiz Hızlıdır: Katı örnekleyici sistemlerle elde edilen sonuçlar hiç şüphesiz diğer yöntemlerle elde edilen sonuçlardan daha hızlıdır. Uygun test örneğinin alınması için çok az ön işlem gerekiyor ise, ufak parça alınması ve örneğin laboratuara ulaşması hemen olduğu takdirde 30 dk'dan daha az bir sürede sonuç elde etmek mümkündür. Katı örnek analizinde zaman alıcı tek basamak fırın ısıtma programıdır ve bu basamak analiz süresini belirler. Göreceli analitik hız, elde edilen kalibrasyon grafiği kullanılarak incelenen örnek sayısının artmasıyla birlikte artar. “Cihazın ölçüme hazır olduğu varsayıldığında ve örnek analiz için hazırlanmışsa yaklaşık olarak 10 katı örnek 1 saat içinde analiz edilebilir” [15]. Bu denli yüksek hız örnekte birden fazla element analiz edilmek istendiğinde mümkün olmayabilir. Çünkü her element için örnek alma işlemi tekrar edilmek zorunda ve sıvı örneklerden farklı olarak örneğin tartılması pipetle verilmesinden daha uzun sürer ve tekrar edilebilir ölçümler için daha fazla örneğe ihtiyaç vardır. Katı örnek analizinin süresi incelenecek örnek sayısına ve element sayısına bağlıdır. Katı örnekleme ile sıvı hale getirilen örneğin element analizi karşılaştırıldığında bir örnekteki tek elementin analiz süresinin katı örnekleyici sistemde 70 dk , sıvılaştırılmış sistemde ise 440 dk dır. Bir örnekteki 7 elementin analizi direkt katıdan analizde 360 dk, sıvılaştırılmış sistemde ise 960 dk dır. 50 örnek içindeki tek elementin analizi 810 dk karşılık 2600 dk ve 50 örnekteki 7 elementin analizi 4200 dk karşılık 7200 dakikadır [16]. Bu veriler sadece bir yayındaki özel bir örnekteki çalışmalar için olup, örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, homojenliğine bağlı olarak değişebilir.

Doğrudan Katı Analiz Ekonomiktir: Farklı metotların ekonomikliğini karşılaştırabilmek için gerekli olan harcamaları (personel sayısı, gerekli parasal kaynak ve tüketilebilir malzemeler) göz önünde bulundurmak gerekir. Örneğin kimyasal işlemler sonucunda analize hazırlanma işlemi zor bir iş olmanın yanında ek cihaz ve malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu da yeni oda veya laboratuvarların kullanımı demektir. Fakat katı örnekleme sistemi için daha az harcama ve daha az yere ihtiyaç vardır. Katı örnekleme sistemi için sadece spektrometre çalışma sahası (bilgisayar ve otomatik örnekleme sistemi dahil) ve bir mikro teraziye ihtiyaç vardır. Katı örnekleyici sistem için sarf malzemeler sınırlıdır. Bu malzemeler spektral lambalar, grafit kısımlar, enerji ve soğutma suyudur. Kimyasal örnek hazırlama için gerekli olan saf ve ultra saf reaktiflerin kullanılmaması bir analizin parasal değerini oldukça düşürmektedir. Buna ilaveten günümüzde bir analizin fiyatı analitik kalite kontrolü nedeniyle gitgide artmaktadır. Standart referans maddelerin (Certified Reference Materials, CRM) fiyatlarının oldukça yüksek olması katı analiz için dezavantaj teşkil etmektedir. Fakat bir katı standart referans madde uygun saklama şartlarında bekletildiğinde uzun yıllar dayanabilmekte ve 50–100 g arasındaki standart katı referans madde uzun yıllar bir araştırmacı için yetmektedir.

Doğrudan Katı Analiz Basittir: Doğrudan katı analizinin analitik işlem sırası kısaca şöyledir: Spektrometrenin ayarlanması, ayırma, tartma ve katı test örneğinin kalibrasyon için fırına verilmesi, bilinmeyen örneğin analizi ve sonunda elde edilen verilerin işlenmesi. Eğer katı standart tam olarak biliniyorsa ve sonuçların doğruluğuna etki eden faktörler kontrol altına alınmış ise yukarıda sözü edilen sıra bir gerçek analiz için uygun olabilir.

Doğrudan Katı Analiz Güçlü Dedeksiyona Sahiptir: Analitik kimyada sürekli olarak daha iyi dedeksiyon limiti elde edebilmek için çaba sarf edilmektedir (daha küçük analit miktarlarının tayin edebilmek için). Bununla birlikte katı örneklerin parçalanması ve daha sonra elde edilen çözeltinin seyreltilmesi gerekmektedir. Seyreltme faktörü çözülen örnek kütlesinin toplama hacme oranı şeklinde verilir (1 g katı örnek 100 ml çözelti içinde). Cihaza verilen sıvı örnek içindeki azaltılmış analit miktarını karşılayabilmek için bir veya iki kat daha iyi dedeksiyon limitine gerek duyulmaktadır. Sonuç olarak, kullanılan cihazın bir element ve bilinen bir dalga boyu için karakteristik özelliği olan ve grafit fırın tekniğinde analit kütlesi olarak (ör:1pg) verilen dedeksiyon limiti ile kullanılan cihazda analiz edilen örneğin karakteristik

özelliği olan ve orijinal katı örnekteki analit miktarını gösteren (ör: 1pg/g) analiz limiti birbirinden çok iyi ayrılmalıdır. “Doğrudan katıların atomlaştırılmasından elde edilen kadar küçük dedeksiyon limiti olan çok az teknik bulunmaktadır”[17]. Backman ve Karlsson’un bu ifadesi günümüzdeki gelişmiş kütle spektrometrelerinin çok iyi dedeksiyon limitlerine rağmen hala geçerlidir. Doğrudan katı örnekleme sistemi başka tekniklerle birleştirildiğinde (ETV-ICP-MS) günümüzün en düşük analiz limitlerine ulaşmak mümkündür.

Doğrudan Katı Analiz Analitik Hataları Önler: Katı örnekleyici sistemler ile analiz gerçekleştirildiğinde kirlenme riski oldukça azalmakta ve blank değerlerinin etkisi ortadan kalkmaktadır. Çünkü laboratuarda örnek üzerine herhangi bir kimyasal madde eklenmesi söz konusu olmadığı gibi katının temas yüzeyi de oldukça küçük (bir spatülün ucu) ve kolaylıkla temizlenebilecek durumda ve ayrıca örneğin alınıp fırına verilmesi de çok kısa zaman almaktadır. Bunların dışında insanların yapmış olduğu groos hatalar (yanlış hesaplama, doğru olmayan birimlerin kullanımı, yanlış tanımlama gibi) katı örnekleyici sistemler için oldukça düşüktür. Şüphesiz ki bu tür hatalar analitik işlemlerin oldukça karmaşık olduğu rutin analiz sonuçları için potansiyel tehlikelerdir. Katı örnekleyici sistemlerde ise son bulunan sonucun nasıl elde edildiğini göz önünde bulundurmak ve yeniden hesaplamak oldukça kolaydır. Çalışmakta olan analizci hiçbir durumda gerçek analitik işlemi denetlemek zorunda kalmaz ve bu katı örnekleyici sistemlerin en önemli avantajlarından biridir.

Doğrudan Katı Analiz Zararlı Kimyasal Kullanımını ve Çevre Kirliliğini Azaltır: Örneklerin parçalanmasında kullanılan kimyasalların (saf veya çok saf) üretimi, kullanımı ve atıkları yüksek enerji tüketimi gerektirmekle birlikte bu tür atıklar ne kadar iyi şartlarda saklanırsa saklansın çevreye oldukça zarar vermektedir. Ayrıca laboratuarlarda çalışma alanları bu tür zararlı kimyasal maddelerce kirlenmekte ve burada çalışan kişilere geçerek potansiyel sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Bu nedenle çok geniş önlemler alınarak bu tür kimyasallar kullanılmalıdır. Elden gelen en büyük gayret gösterilmesine rağmen analitik laboratuvarlarında değişen çalışma şartları ve karmaşık işlemler nedeniyle kazalar tamamen önlenememektedir. Katı örnekleyici sistemler kullanıldığında yukarıda bahsedilen problemler zararlı ve tehlikeli kimyasalların kullanılmaması ile oldukça azalacak veya bulamaç tekniğinde olduğu gibi daha az zararlı kimyasallarla çalışılacaktır.

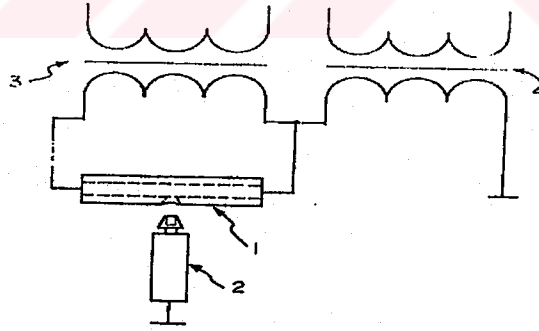
2.9 Katı Örnekler İçin Atomlaştırıcı Sistemler

Katı örneklerden doğrudan eser metal analizi yapılırken çeşitli atomlaştırma yöntemleri kullanılmıştır. Bu sistemler zaman içerisinde gelişerek günümüzde kullanılan modern katı örnekleyici sistemlerin oluşmasını sağlamıştır.

2.9.1 Alev Kullanılarak Atomlaştırma

Alevli atomlaştırıcılar ile öğütülmüş örneklerin analizi çeşitli sistemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar katı örneklerin öğütülüp katı seyrelticilerle aleve verilmesi, katı tozların yanma bölgesine mini bir taşıyıcı ile verilmesi, süspansiyonların sisleştiriciye verilmesi denenmiş fakat başarılı sonuçlar alınamamıştır. Katı örneklerin aleve verilerek tayinin yetersiz kalacağını L'vov iki temel nedenden dolayı (elementlerin tayin sınırı engellemesi ve aerosollerin buharlaşma zorluğu) mümkün olamayacağını belirttikten sonra katıları doğrudan değil de bir kap içerisinde aleve verilmesi için çeşitli teknikler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunun üzerine grafit fırınlı ilk bağımsız ısıtılabilen örnek koyma kısmı olan elektrot sistemi (grafit küvet) tasarlanmıştır.

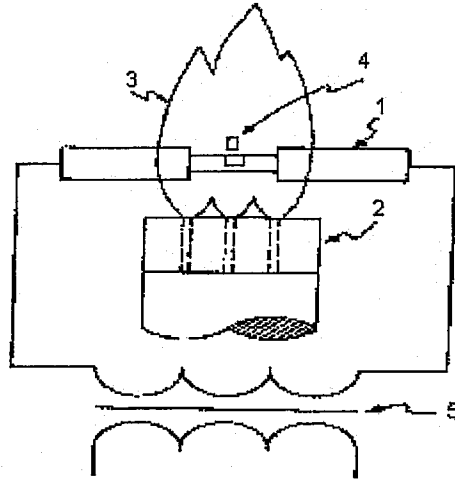
2.9.1.1 Grafit Küvet- L'vov 1959-1967



1. Grafit tüp fırın 2. Örnek içeren grafit elektrot 3,4. Transformer

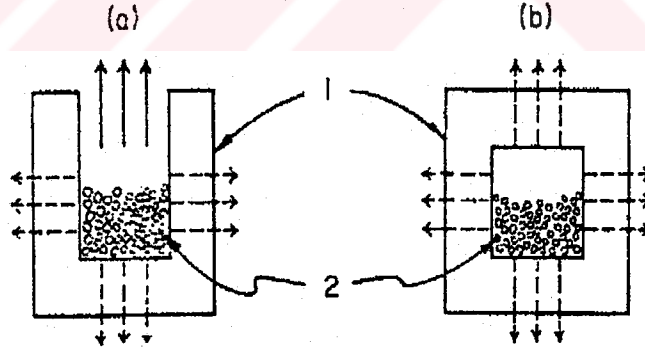
1959 daki ilk versiyonunda d.c. ark ile ısıtma yerine 1967 de daha basit a.c. ark ile ısıtma yapılmıştır. 1969 yılında ise grafit çubuğun Meker yanıcısı ile kombinasyonu olan model tasarlanmıştır. Bu sistemde $N_2O-C_2H_2$ alevi kullanılarak düşük ve orta seviyede buharlaşmaya sahip elementlerin analizi gerçekleştirilmiştir.

2.9.1.2 Alev İçinde Grafit Çubuk-L'vov 1969



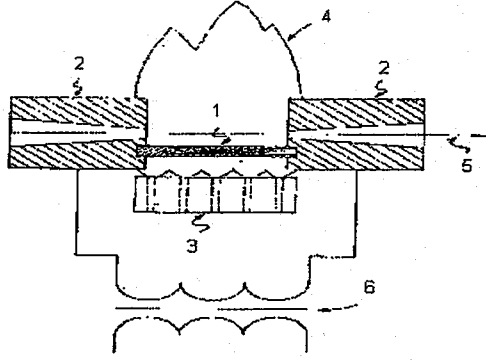
1.Örnek içeren grafit çubuk 2. Meker yanıcı 3.Alev 4. Işığın kesiti 5.Transformer

Daha sonraki yıllarda yukarıdaki modellerin çok değişik modifikasyonları tanımlanmıştır. Aynı yıllarda Katskov ve Kruglikova öğütülmüş örneklerin buharlaştırılması için kapalı grafit oyuğu olan ve gaz geçişine imkan veren duvarlar olan bir sistem önermişlerdir.



Bu sistemde oyuk bir silindir (capsule) cihazın ışık boyunca monte edilmiştir. Bu boşluğun hacmi kapsül çapını ayarlanması ile 45–60 mm³ arasında değişmektedir.

2.9.1.3 Alev İçinde Kapsül - Katskov, Kruglikova , L'vov 1974

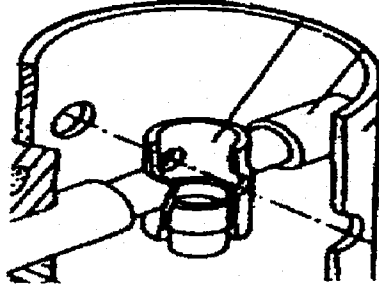


1.Kapsül 2. Grafit tutucu 3. Meker yanıcı 4. Alev 5. Işık demeti 6.Transformer

2.9.2 Elektrikle Isıtılmış Hücrelerde Atomlaştırma

Günümüzde AAS ile doğrudan katıların analizi çoğunlukla elektrikle ısıtılmış grafit veya metal hücrelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ticari elektrotermal sistemlerin çoğunda kullanılan hücreler grafitten yapılmıştır. Grafit yükseltgenlerin bulunmadığı bir ortamda 3000 °C ye kadar ısıtılabilir. Grafit tüp yüzeyinin özelliklerinin kullanım sırasında aşınarak zamanla değişimi nedeniyle pirolitik kaplı fırınlar kullanılır. Ancak yine de matriksin doğasına bağlı olarak pirolitik kaplama zamanla aşınır. Bu etkiyi azaltmak için grafit tüpün yüzeyi koruyucu bir metal tabaka ile kaplanır. Bu amaçla çeşitli metallerin (bor, hafniyum, molibden, niyobyum, tantal, titan, tungsten, silisyum, vanadyum, zirkonyum) tuzları tüpe enjekte edilip ısıtıldığında bu elementlerin karbürleri oluşarak tüpün daha uzun süreli kullanımı sağlanmış olur. Metal atomlaştırıcı hücreler genellikle tungsten ve tantal kullanılarak bot veya tüp şeklinde üretilir. Bu hücrelerin; üretimleri kolay, kütleleri küçük, çabuk ısıtılıp soğutulabilme özelliğine sahip ve enerji tüketimleri de oldukça azdır. Bu tür hücrelerin ince duvarları gerektiğinde Zeeman etkisi oluşturmak için örneğe daha yakın bir bölgeye mıknatıs konulmasına olanak sağlar. Katıların doğrudan analizi için çeşitli firmalar tarafından değişik şekillerde atomlaştırıcılar tasarlanmıştır:

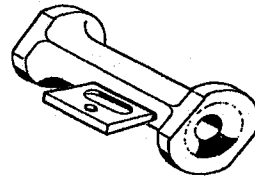
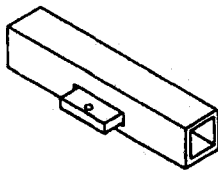
2.9.2.1 Mini Massman Grafit Kap



Alet Cinsi	Varian – Siemer 1973 [18]
Yükleme	Küçük dehliz boyutu (4,5 mm)
Örnek miktarı	5 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel aletler, grafit tutucu
Temizleme	Kabının içerisine girebilmek mümkün
Atomlaşma	Örnek buharlaşmasının geciktirilmesi

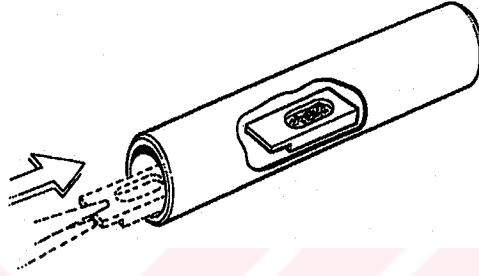
2.9.2.2 Mikrobotlar

Alet Cinsi	Instrumentation Laboratory [19]
Yükleme	Kolay, geniş bir depolama alanı(4x6 mm)
Örnek miktarı	10 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel aletlerle, grafit tutucu
Temizleme	Kolay (açık ve geniş bir depolama alanı)
Atomlaşma	Kare tüp kesiti boyunca indirgenmiş platform etkisi



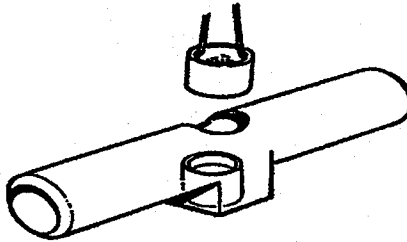
2.9.2.3 Platform Bot

Alet Cinsi	Grün Optik – 1980 Price [20]
Yükleme	Kolay, geniş bir depolama alanı(4x7 mm)
Örnek miktarı	10 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel cımbızlarla çok kolay, grafit tutucu
Temizleme	Kolay (açık ve geniş bir depolama alanı)
Atomlaşma	L'vov platform etkisi



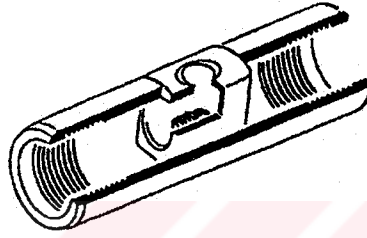
2.9.2.4 Minyatür Kap

Alet Cinsi	Hitachi – 1983 Atsuya[12]
Yükleme	Küçük kap boşluğu (2,5 - 4 mm)
Örnek miktarı	2 - 5 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel cımbızlar, grafit tutucu
Temizleme	Özel aletlere ihtiyaç vardır
Atomlaşma	Atomlaşmanın/buharlaşmanın geciktirilmesi



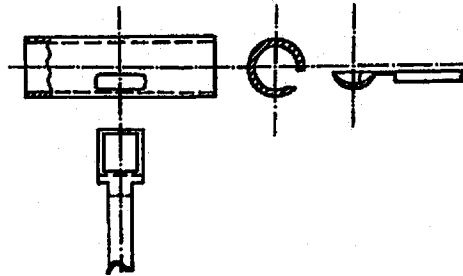
2.9.2.5 Tüp İçinde Kap

Alet Cinsi	Perkin Elmer - 1985 Voellkopf [21]
Yükleme	Küçük yan delikleri(3,4x4,2mm),kapalı depolama alanı nedeniyle zahmetli
Örnek miktarı	2 - 4 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel aletler, grafit tutucu,
Temizleme	Depolama alanına ulaşamıyor,özel aletlere ihtiyacı vardır
Atomlaşma	Kısmi izotermal şartlar



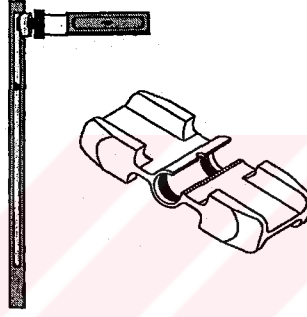
2.9.2.6 Katı Örnek Probu

Alet Cinsi	Philips - 1987 Brown [22]
Yükleme	Basit, geniş depolama alanı
Örnek miktarı	10 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Botun ucundaki kuyruk yardımı ile
Temizleme	Kolay (açık ve geniş bir depolama alanı)
Atomlaşma	L'vov platform etkisi



2.9.2.7 Örnekleyici Platform

Alet Cinsi	Analytik Jena – Kurfüst 1990 [23]
Yükleme	Dar fakat açık depolama alanı(3x12 mm)
Örnek miktarı	6 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel cımbız ile çok kolay, platformda grafit tutucu
Temizleme	Kabın dış yüzey kabının içerisine girebilmek mümkün
Atomlaşma	Örnek buharlaşmasının geciktirilmesi



2.9.3 DC veya AC Ark ya da DC veya AC Plazma Kullanılarak Atomlaştırma

Emisyon spektroskopisinin geleneksel ve çok iyi bilinen uyarma (excitation) metodlarının atomlaşma amaçlı kullanılması beklenilmeyen bir durum değildir. Çeşitli gruplar doğrudan katı analizi DC veya AC ark kullanarak gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir [24,25]. DC ve AC arklar katı örnekleri buharlaştıracak kadar güçlü sistemlerdir. Bununla birlikte oluşan arkın sıcaklığı normal alev ve hücre sıcaklığına göre oldukça yüksek olduğundan özellikle alkali ve toprak alkali elementlerin nötral atomların uyarılmış ya da iyonlaşmış atomlarına oranı oldukça düşüktür. Bu nedenle bu tür elementlerin ölçümü ark kullanılarak yapılıyorsa emisyon tekniğinde absorpsiyon tekniğine göre daha yüksek hassasiyetler elde edilir. Günümüzde bu teknikle örneklerin atomlaştırılması pek kullanılmamaktadır. Son yıllardaki emisyon tekniklerindeki göz kamaştırıcı gelişmeler sonucu plazmada yüksek sıcaklıklara erişilmesi burada katıların atomlaştırılmasının da mümkün olduğunu göstermekte

fakat plazmaya gönderilen süspansiyon halinde gönderilen katı maddelerin absorpsiyonları henüz elde edilmiş değildir.

2.9.4 Lazer Kullanılarak Atomlaştırma

Bir lazer ışık demeti bir katının üzerine odaklandığında katı, sıvı parçacıkların ve atomlaşmış maddelerin beraber bulunduğu bir bulut oluşur. Lazer ile buharlaştırmayı takip eden alevde absorpsiyonun ölçülmesi mümkün olduğu gibi lazer ile buharlaştırılan örneğin önceden ısıtılmış bir hücrede absorpsiyonunda ölçülebilir [26,27]. Doğrudan lazer atomlaştırmasıyla analiz edilen örnekler başlıca katı metal veya alaşımlar, inorganik maddelerin palet veya preslenmiş öğütülmüş tozlarından oluşmaktadır. Biyolojik esaslı bitki, karaciğer, kan ve dokularda bu sistemlerle analiz edilebilmiştir. Bu tekniğin önemli avantajları; tekniğin hızlı olması, her tür katı örneğe uygulanabilir olması, çok sayıda elementin analizine imkan vermesi ve örneğe minimum miktarda ön işlem gerektirmesidir. Bu avantajlarına rağmen, elektrotermal hücrelerde elde edilen dedeksiyon sınırlarına ulaşamama, cihaz tasarımının çok karışık olması, lazer elde etmek için yüksek enerjiye ihtiyaç gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

2.9.5 Katodik Tozlaşma İle Atomlaştırma

Katodik tozlaştırma tekniğinin metal ve alaşımlardan atom buharı oluşturmak için uygun bir teknik olduğu belirlenmiştir [28,29]. Bu metot ayrıca iletken olmayan maden ve kayalar içinde uygulanabilir. Fakat bu uygulama için örneğin bir metal tozu ile (ör: bakır) karıştırılarak iletkenlik sağlanmalıdır. Daha önce temizlenmiş katot yüzeyinden ayrılan parçacıklar genellikle nötral haldeki atomlardır ve bunlar yüzeyi yüksek enerji ile terk ederler. Termal denge doldurucu gaz ile sağlanarak tozlaşma ve difüzyon hızının eşit olduğu bir denge haline ulaşılır. Bu sistemin uygulanması ve sistem için gerekli cihazlar oldukça basit ve tozlaştırılan miktarda birkaç mg mertebesinde olduğu için örnekleme hatalarını engelleyici özelliğe de sahiptir. Bu avantajlarına rağmen sistemin çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin tozlaştırılma işlemi için hazırlanmasının uzun sürmesi, katot yüzeyinin temizliği, doldurucu gazın saflığı ve katottan yayılan taneciklerin mekanizmasının bilinmemesi bunlardan birkaçıdır.

2.9.6 Diğer Metotlarla Atomlaştırma

Yukarıda anlatılan metotların dışında bazı özel hücreler kullanılarak ta atomlaşma gerçekleştirilebilir. Örneğin; boşalım lambaları katıların atomlaştırılması için kullanılabilir. Bununla birlikte sürekli ışık kaynağı ile elde edilen düşük hassasiyet nedeniyle daha az ilgi çekici bir sistem olmuştur. Bu tekniğin özel bir uygulamasında lambanın ince bir oksit tabakası ile kaplanarak katı örneklerin atomlaştırılmasında kullanılmasıdır [30]. Dielektrik kanallarında elektrik deşarjı ile oluşan plazma yüksek sıcaklık ve basınca sahiptir. Bu nedenle katı örneklerin atomlaştırılması için kullanılabileceği gibi sürekli ışık kaynağı olarak ta kullanılabilir. Atomlaştırılması oldukça güç olan silisyum, alüminyum ve titanın bu kaynak ile kolaylıkla buharlaştırılabildikleri ifade edilmiştir [31].

2.10 Doğrudan Katıların Analizinde Kalibrasyon

Karşılaştırmalı tüm analitik tekniklerde kalibrasyon bir analizin doğruluğunun kilit noktasını oluşturmaktadır. Dolayısıyla bir analizcinin ilk önce ilgileneceği konu uygun bir kalibrasyon maddesi ve uygun bir kalibrasyon metodu seçmek olmalıdır. Bu tüm atomik absorpsiyon teknikleri için geçerli olmasına rağmen matriksin analit üzerine etkisinin kuvvetli olması nedeniyle katı örnekleme sistemlerinde kalibrasyon oldukça önemlidir. Bir analizci amaca yönelik uygun kalibrasyon sistemini seçmekle analiz sonuçlarının doğruluğunu arttırabilir.

2.10.1 Referans Maddelerin Kullanımı

Elde edilen sonuçların doğruluğu, analitik işlem sırasında standart ve örnek matriksinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının karşılıklı uyumu ile belirlenir. İdeal olan davranış kalibrasyon için kullanılan madde ile örnek kompozisyonunun aynı olmasıdır. Bu şartları ancak çok az örnekte görebiliriz. Gerçek örnekler (ekosistemden, çevreden, insan veya hayvan vücudundan alınan) için yukarıdaki şartları sağlayacak bir kalibrasyon maddesinin bulunması mümkün değildir. Öte yandan matriksin analit sinyalinin üzerine olan kuvvetli etkisi grafit fırın tekniğinin karakteristik bir özelliğidir. Son zamanlardaki cihazsal ve metodolojik gelişmeler kalibrasyon maddesi ve metodu seçerken daha geniş bir özgürlük alanı oluşturmuştur.

2.10.1.1 Referans Çözeltilerin Kullanımı ile Kalibrasyon

Kalibrasyon maddesi olarak sulu çözeltilerin kullanımının birçok avantajı vardır. Bunlardan en önemlisi referans çözelti hazırlamak için kullanılan maddelerin kolaylıkla bulunabilen ve pahalı olmayan maddeler olmasıdır. Kalibrasyon işlemi hızlı ve kolay bir şekilde gerçekleştirilir. Heterojenlik problemi ortaya çıkmaz. Katı örneklerin analizinde kullanılabilecek uygun kalibrasyon çözeltisinin seçimi konusunda Styris ve grubu iki temel kriter belirlemiştir [32]. Birincisi katı örnek ve sulu çözeltideki analitin tek basamaklı atomlaşmada tamamen açığa çıkması diğeri ve en önemli kriter ise atomlaşma basamağında analitik hacme giren serbest atomların sayısını her örnekteki analit miktarı ile orantılı olması aynı derecededir. Tabii ki sıvı ve katı örnek için aynı tür atomlaşma mekanizmasının geçerli olması gerekir.

Katı örneklerin içerisindeki matriksin incelenen analitin buharlaşma/atomlaşma işlemlerini kuvvetlice etkilemesine rağmen sıvı referans maddelerle elde edilen kalibrasyon grafiklerinden sıkça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Atomlaşma basamağında açığa çıkan analitin en iyi ölçümü pik alanı olduğu için bunun kullanımı buharlaşma/atomlaşma mekanizması farkından kaynaklanan problemi giderir. Literatürde pik alanı ile yapılan kalibrasyon sonucunda kuvvetli matriks etkisi olduğunda bile doğru sonuçlar elde edildiği gösterilmiştir. Genellikle analitin kararsızlık problemi referans çözelti %1'lik HNO_3 ile asitlendirilince giderilmiş olur. Kullanılan kapların yüzeylerindeki kirlilikler ve blank problemi ise çift distillenmiş seyrelticilerin (genellikle su) kullanılmasıyla, yüksek saflıktaki reaktiflerle, temiz bench ve temiz oda şartları ile giderilebilir. Referans çözeltilerle yapılmış olan kalibrasyon grafiği kullanıldığında katı örneklerin nem içeriği problem oluşturabilir.

2.10.1.2 Standart Referans Madde (CRM) Kullanımı ile Kalibrasyon

Doğal katı standart referans maddeleri kalibrasyon grafiklerinde kullanılma fikri buharlaşma/atomlaşma basamağına etki eden kalibrant ve örnek maddesi için aynı derecede etki eden potansiyel matriks etkisini azaltabilme amaçlıdır. Eğer örneğe matriks kompozisyonu ve analit içeriği bakımından benzer bir standart referans madde bulunmuş ise ideal analitik şartlar yerine getirilmiş olur. Standart referans maddelerin kalibrasyon grafiğinde kullanımı sonucunda başarılı olarak doğru

sonuçların elde edildiğini gösteren çok sayıda çalışma mevcuttur. Dolayısıyla bu yöntem rutin analizlerde mümkün olduğu kadar kullanılmalıdır.

Katı referans maddelerin kullanımı ile analitik işleme örnekleme hatalarından doğan bir belirsizlik gelmiş olur. Kullanılan örnek kütlesinin çok küçük olması ve analitin bu örnekte heterojen olarak dağılmış olması kesinliğin azalmasına sebebiyet verir. Dolayısıyla kalibrasyon eğrisinde yeteri kadar küçük belirsizlik aralığı elde edebilmek için daha fazla sayıda örneğin ölçümüne gerek vardır. Elde edilen analitik sinyali sadece matriks kompozisyonu değil fırına verilen matriks miktarı da etkiler. Dolayısıyla kullanılan kalibrasyon maddesindeki ve örnekteki analit miktarlarının aynı oranda (en azından aynı birimle ifade edilmelidir) olduğundan emin olunmalıdır.

2.10.1.3 Sentetik Referans Madde Oluşturarak Kalibrasyon

Sentetik referansların hazırlanması ancak örneğin kompozisyonun basit ve çok iyi bilindiği durumlarda uygun olmaktadır (en azından örneğin spektroanalitik özelliklerini belirleyen bileşenlerin). Buna en iyi örnek gümüş içindeki Au ve Pd analizinde standart çözeltilere çözülmüş gümüş ekleyerek (400 µg) aynı tür matriks ortamı oluşturulmuş ve sinyalin azaltılmasının önüne geçilmiştir [33]. Bununla birlikte katı sentetik referans maddelerin hazırlanma işlemi sıvı sentetik referans maddelerin hazırlanmasına göre daha fazla emek gerektirir. Bu zorluklara rağmen sentetik katı referans maddelerin hazırlanması ve uygulaması konusunda çeşitli özel teknikler bildirilmiştir.

Sülfid filizi analizi için Langmyhr ve grubu sentetik katı referans maddeyi matriks kompozisyonunu oluşturan maddelerin (ZnS, FeS, PbS, CuS, S) çok iyi öğütülüp karıştırılmasıyla elde edip içerisine analit olarak kadmiyum sülfürü iki seyreltme basamağıyla ilave edip hazırlamış olduğu sentetik katı referansı kullanarak sülfür filizi içerisindeki Cd analizini gerçekleştirmiştir. Bu metotla elde edilen sonuçlar diğer metotlarla elde edilen sonuçlarla oldukça yüksek oranda uyum göstermektedir [34]. Yukarıdaki işlemlere benzer çeşitli uygulamalar literatürde bulunmaktadır.

2.10.2 Standart Ekleme Metodu

Standart ekleme metodunda bilinen miktardaki analit bilinmeyen örnekle birleştirilir. İncelenen katı test örneği üzerine bir miktar bilinen analit çözeltisi eklendiğinde ancak çok özel şartlar altında eklenen analitin buharlaşma/atomlaşma kinetiğinin örnek matriksi tarafından eşit oranda etkileneceğini varsayabiliriz. Klasik standart ekleme metodunda değişken oranlarda analit içeren referans çözeltiler sabit miktardaki (sabit hacim) test örneğine eklenir. Lineer regresyon işlemleri ile “sıfır cevap” noktası yardımıyla örnek içindeki analit miktarı bulunmuş olur. Katı örneklemede sürekli aynı örnek miktarını almak mümkün olmadığı için farklı standart ekleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerden birincisi “değişken örnekli standart ekleme metodu”dur. Bu yöntemde eklenen analit miktarı sabit tutularak örnek miktarı değiştirilmektedir. Klasik standart ekleme yöntemindeki işlem basamakları ile örnek içerisindeki analit konsantrasyonu bulunabilir. Eğer hem örnek miktarı hem de eklenen analit miktarı aynı anda değiştirilir ise bu yöntem “değişken örnekli ve standartlı standart ekleme metodu” denir. Bu durumda üç boyutlu grafik elde edilir ve buradan örnek içerisindeki analit konsantrasyonuna geçilir.

2.11 Doğrudan Katı Örnek Analizinin Uygulandığı Alanlar

2.11.1 Çeşitli Örneklerde Çok Sayıda Elementin Analizleri: Bio-monitoring ve çevresel etkilerin incelenmesi, element dağılım analizleri, doğada element transfer zincirinin belirlenmesi gibi alanlarda katı örnekleme oldukça sık kullanılmıştır. Örneğin;

- Çimento fabrikasının yaymış olduğu toksik Tl elementinin analizi
- Nehirlerin kirlenmesiyle çok sayıda örnekte Hg analizi hızlı bir şekilde katı örnekleyici ile gerçekleştirilmiştir.
- Mantarlardaki ağır metal kirliliği
- Nehir canlılarında ve balçıklarda Cu kirliliği
- Kuş kanatlarında metal analizi
- Biyolojik örneklerde metal analiz dağılımı (domuz karaciğerinde Pb, boğa kaslarında Pb)

2.11.2 Kontrol Analizleri: Endüstriyel ürünlerin kontrolü, gıda ürünlerinin analizleri.

Örneğin;

-Çimento fabrikalarında Pb, Zn ve Tl dengesinin belirlenmesi

-Plastik fabrikalarında Cd belirlenmesi

-Yapıştırıcı endüstrisindeki ham maddelerin Cu, Mn, Fe, Cd ve Pb kontrolü.

Bu metaller eser miktarda bulunduğu katalitik etki yoluyla “plastik zehir” etkisi gösterirler.

-Çeşitli gıda ürünlerinde eser element analizi (süt ürünleri, un, çikolata, et ve çeşitli tohumlar) uygulamaları yapılmıştır.

2.11.3 Çok Düşük İçeriklerin Belirlenmesi: Çok az kirlenme riski ile biyolojik örneklerin analizi, teknolojik kullanımı olan yüksek saflıkta metallerin analizleri.

-Süt tozunda, unlarda toksik metallerin miktarı çok düşüktür fakat bunların belirlenmesi gerekmektedir bu da ancak katı örneklerin doğrudan analizi ile mümkündür.

-Yarıiletken ve süper iletken teknolojisinde kullanılan yapılardaki safsızlıkların tayini (GaAs kristalinde Mn, Ag tayini)

2.11.4 Filtrelenmiş Ortamlarda Analizler: Yüklü filtrelerin analizi. Hava ve sudaki asılı maddelerin bir filtrede toplanarak buradan doğrudan analizi için çok çeşitli denemeler yapılmıştır. Aynı zamanda bu tür örneklerin alınması içinde teknikler geliştirilmiştir.

2.11.5 Homojenlik Testi: Referans maddelerin üretim kontrol analizleri. Analiz edilen elementin örnek içinde homojen olarak dağılmaması sonucu açığa çıkan örnekleme hataları literatürde bu sistemin dezavantajı ve metodun sınırlayıcısı olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle analizlerde kalibrasyon için kullanılan referans maddelerin üretiminde homojenliğin sağlanabilmesi için katı analiz en çok kullanılan metottur.

2.11.6 Klinik ve Tıbbi Uygulamalar: Otopsi ve biyopsi örneklerinde metal zehirlenmelerinin belirlenmesinde SS-GFAAS nin en etkili ve hızlı teknik olduğu uzun araştırmalar sonucu kanıtlanmıştır. Saç, tırnak, deri, diş, kemik ve çeşitli

organlar hatta kurutulmuş vücut sıvılarında çeşitli metal analizleri gerçekleştirilmiştir.

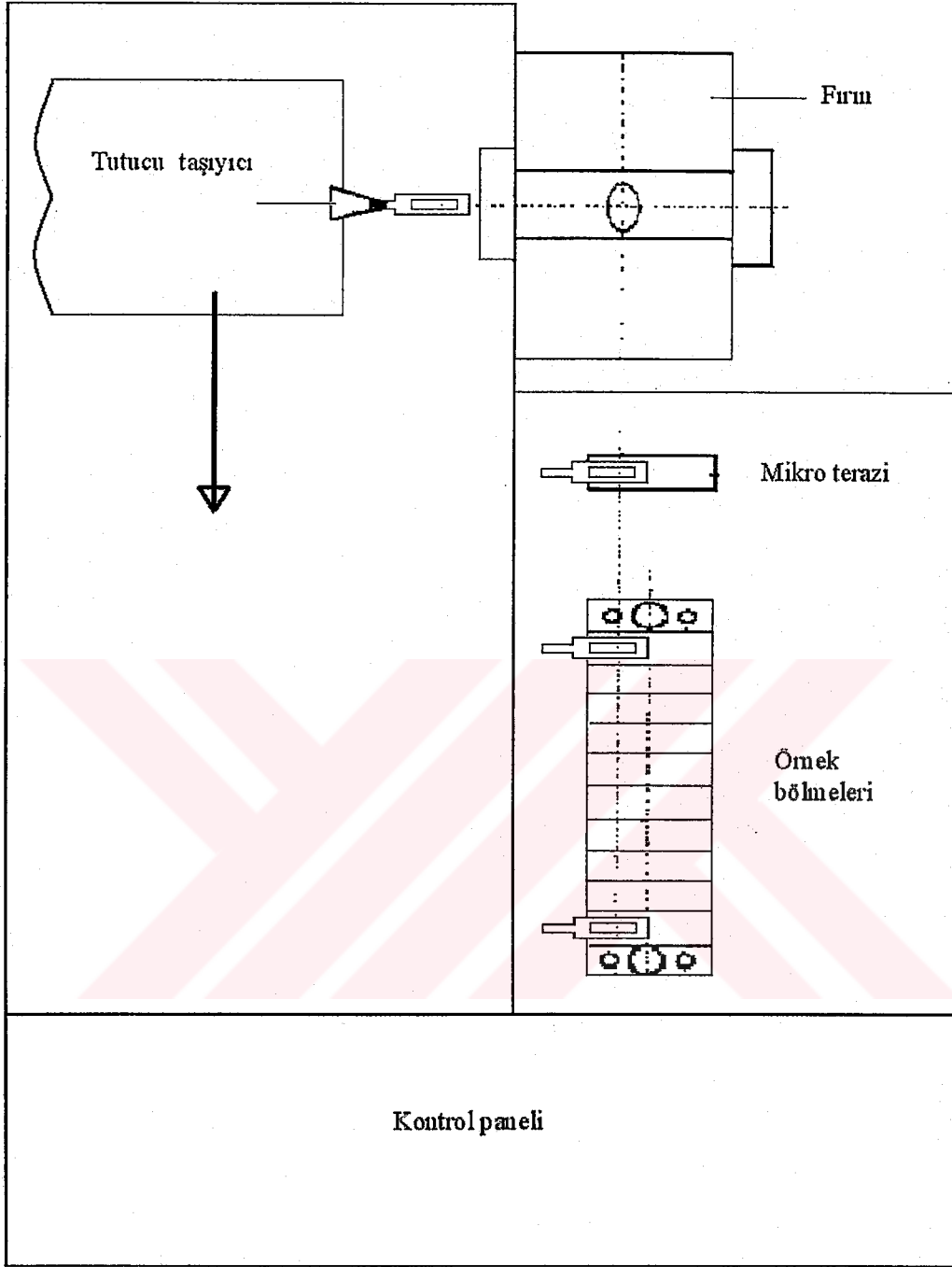
2.11.7 Katı Zenginleştirme Metodu İle Suların Analizi:

- Su örneğinin buharlaştırılması ve kalan atığın katı analizle incelenmesi
- Reçinede tutulmuş olan metallerin reçinenin kurutulup doğrudan analizinin yapılması
- Metalleri beraber çöktürerek çökeltiden metal analizi

2.11.8 Kriminal Analizler: Silahlardan çıkan atıklardan eser element analizi sonucu çeşitli olayların aydınlatılması mümkün olmuştur. Silah ateş alınca yüksek sıcaklık sonucu açığa çıkan duman (GSR:Gunshot residues, silah üretici firmaya bağlı olarak Pb, Sb ve Ba bu dumanın temel elementleridir) ateşleyenin ellerinde metal kalıntılar bırakır.

3 DENEYSEL KOŞULLAR

Bu çalışma Analitik-Jena Vario 6 Katı Örnekleyici GFAAS cihazı ile gerçekleştirildi. Cihazın en önemli avantajlarından biri grafit tüpün boyuna ısıtılmasıdır. Bu sistem ile grafit tüpteki sıcaklık farklılıklarının önüne geçilmiş olur. Zemin absorpsiyon düzeltmesi D₂ lambası ile sağlanmaktadır. Cihaza monte edilebilen bilgisayar kontrollü otomatik katı örnekleyici (Solid Sampling, SSA 61) kullanılarak katı örneklerin mikro terazide tartımları, modifier eklenmesi ve grafit fırına verilmesi otomatik olarak sağlanmaktadır. Katı örnekleyici boyuna ısıtmalı atomlaştırıcısı olan bu sistemin katı örneklerin analizlerinde kullanılmasına 1997 yılından itibaren başlanmıştır[23]. Pirolitik kaplı grafit tüpler (Analytik Jena, Part No. 07-8101225) ve katı örneklerin fırına verilmesi için özel olarak üretilmiş pirolitik grafit kaplı platformlar (Analytik Jena, Part No. 07-8131225) deneyler süresince kullanılmıştır. Örnekler fırına otomatik katı örnekleyici sistem kullanılarak verilmiştir. Özel olarak üretilen grafit platform üzerine konulan örnekler mikro terazide 0,001 mg mertebesindeki hassasiyette otomatik olarak tartılır. Ölçülen bu değer kullanılan bilgisayar yazılımı sayesinde otomatik olarak ana işlemciye gönderildikten sonra, örnek hareketli cımbız tarafından alınır ve fırına verilmeden önce bekletilerek gerektiğinde örnek üzerine standart çözelti veya modifier eklenmesi sağlanır. Gerektiğinde sıvı çözeltilerde bu botlara Eppendorf pipet yardımıyla enjekte edilmiştir. Işık kaynağı olarak Mn ve P, Pb ve Cr oyuk katot lambaları kullanılmıştır (Unicam Analytical Systems). Mangan analizleri için Titrisol konsantresi (Merck) kullanılarak 1000 mg L⁻¹ mangan içeren stok çözelti hazırlanmıştır. P analizleri için Na₂HPO₄ ile hazırlanmış 1000 mgL⁻¹ fosfor çözeltisi kullanılmıştır. Pb ve Cr analizleri için içerisinde 1000 mgL⁻¹ metal bulunan hazır standart referans çözeltiler kullanılmıştır. Tüm çalışma çözeltileri günlük olarak, destillenmiş deiyonize su kullanılarak uygun seyreltme işlemleri ile hazırlanmıştır. Sürükleyici gaz olarak argon (99.99%; Habaş) kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda pik alanı değerleri kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Otomatik katı örnekleyici sistemin şematik gösterimi

Bir seri tablette metal analizi yapılmak istendiğinde, 10 adet çekirdek (1,45g) veya 10 adet tablet (6,00 g) 15 ml $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (2+1) karışımı ile ısıtıcıda çözüldükten sonra bilinen bir hacme seyreltilmeli ve hazırlanan çözeltideki Mn miktarı alevli AAS ile tespit edilmelidir. Katı örnekleyici sistemde ise mikrogram mertebesinde toz haline getirilen örneğin içerdiği Mn miktarını otomatik katı örnekleyici yardımıyla bütün bu çözme işlemlerine gerek kalmadan yapabilmek mümkün olmuştur.

Yaş haldeki muzdan fosforun doğrudan analizi yapılırken örneğe herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. Örnekler muzun yenilebilir kısmından özel bir spatül yardımıyla alınıp otomatik katı örnekleyici sistem kullanılarak fırına verilmiştir. Kurutulmuş muzun analizi için önce muz 150 °C sıcaklıkta 16 saat süreyle kurutulup elde edilen katı örnek parçalandıktan ve 53 mikronluk elekten geçirildikten sonra çok küçük miktarları fırına verilerek analizi gerçekleştirildi. Çözelti analizleri için katı örnekler derişik HNO₃ ile Mars 5 mikro dalga fırınında çözülerek analizler gerçekleştirildi. Süt tozu analizi de örneğe herhangi bir işlem yapmadan aynı şekilde gerçekleştirildi.

Çalışma şartlarının optimize edilmesinden sonra deneylerde kullanılan elementlerinin çalışma koşulları ve fırın programları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.1 Vitamin-mineral tabletlerdeki doğrudan Mn analizinde kullanılan deneysel şartlar

Dalga boyu		403,1 nm	
Slit genişliği		0,8 nm	
Lamba akımı		5 mA	
Basamak	Sıcaklık (°C)	Kalış süresi (s)	Çıkış hızı (°C/s)
Kurutma	120	20	25
Kül etme	900	20	300
Atomlaştırma	1700	10	2000
Temizleme	2500	5	1000

Tablo 3.2 Katı örnekler ve referans maddelerde doğrudan P analizi için kullanılan fırın programı ve aletsel şartlar

Dalga boyu	213,6 nm
Slit aralığı	0,8 nm
Lamba akımı	10 mA

Basamak	Sıcaklık(°C)	Kalış süresi(s)	Çıkış hızı(°C/s)
Kurutma	120	20	25
Kül etme	1100	20	300
Soğutma	300	5	NP*
Atomlaştırma	2500	5	FP**
Temizleme	2600	7	1000

Atomlaşma basamağında gaz akışı kesilmiştir. *NP: Güç yok **FP: Tam güç (>2500 °C/s)

Tablo 3.3 Toprak örneğinde ve katı referans maddelerdeki Pb analizlerinde kullanılan fırın programı ve aletsel şartlar

Dalga boyu	217 nm
Slit genişliği	0,8 nm
Lamba akımı	5 mA

Basamak	Sıcaklık (°C)	Kalış süresi (s)	Çıkış hızı (°C/s)
Kurutma	120	15	25
Kül etme	600	20	200
Atomlaştırma	1350	10	1500
Temizleme	2500	5	1000

Tablo 3.4 Toprak örneğinde ve katı referans maddelerdeki Cr analizlerinde kullanılan fırın programı

Dalga boyu		357,9 nm	
Slit genişliği		0,8 nm	
Lamba akımı		4 mA	
Basamak	Sıcaklık (°C)	Kalış süresi (s)	Çıkış hızı (°C/s)
Kurutma	120	15	25
Kül etme	1100	20	200
Atomlaştırma	2300	4	2000
Temizleme	2500	5	1000

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Mangan Analizleri

Çalışma örneği olarak seçilen vitamin-mineral tabletlerin modern hayatta kullanımı ve dolayısıyla bunların analizi de büyük önem kazanmıştır. Geleneksel olarak vitamin-mineral tabletlerdeki metal miktarlarının tespit edilmesi için bunların çözüldükten sonra ilgili elementin çeşitli yöntemlerle analizi yapılmaktadır. Burada temel sıkıntı, çözme işlemi ve bu sırada örneğin kirlenme riskinin veya analit kaybının olmasıdır. Ayrıca çözme işlemi sırasında kullanılan reaktifler ve zaman işin daha da uzamasına sebep olmaktadır. Yaptığımız bu çalışmanın amacı çözme işlemi gerektirmeden vitamin-mineral tabletlerindeki Mn miktarını katı örnekleyici ile doğrudan analizini yapmaktır.

Vitamin ve mineral tabletler iki kısımdan oluşmaktadır: çekirdek ve üzerindeki kaplama. Çekirdek bütün metal ve mineralleri içermektedir. Kaplama ise ilaca albeni katmak için kullanılan tatlandırıcı türü zararsız maddeler içermektedir. Daha iyi bir homojenlik elde edebilmek için deney boyunca tabletlerin çekirdeklerinin öğütülmesi sonucu elde edilen toz numunede tüm analizler gerçekleştirildi. Eğer tablet ve kaplaması beraber öğütülse idi katı örnekler için çok önemli olan analitin örnek içinde homojen dağılmama riski artacaktı. Bu nedenle metal analizleri çekirdek kullanılarak gerçekleştirildi. Ancak kaplama ve çekirdeğin homojen olarak karıştırılması bilyeli değirmenlerle sağlandığı takdirde tüm tablet analizi katı örnekleme ile yapılabilir. Diğer bir yol ise kaplama ve çekirdekte ayrı ayrı analiz yapılarak toplam metal konsantrasyonuna geçiş yapılabilir.

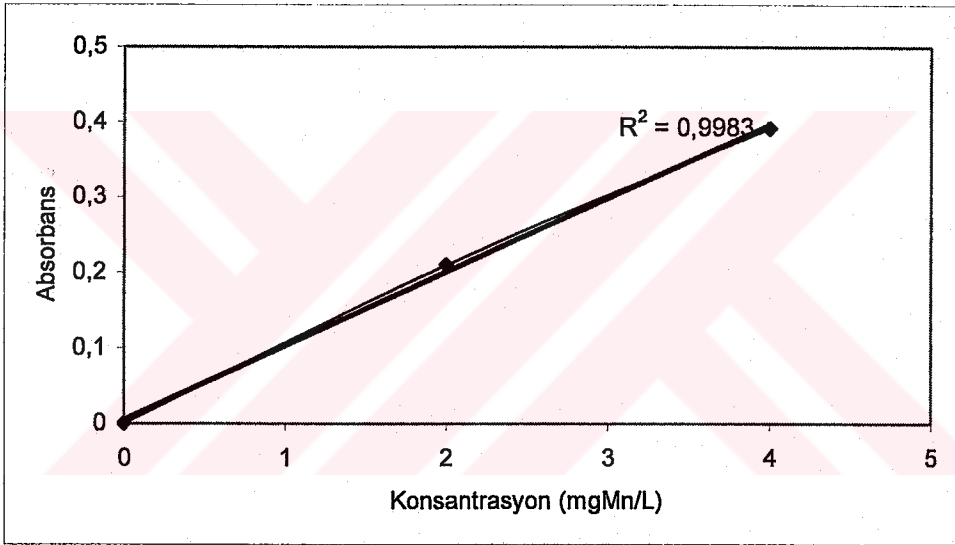
AAS de katıların analizinde matriks girişimleri, atomlaşma kinetiği, sinyal şekli ve analitin hassasiyeti; katı örneğin miktarına, parçacık büyüklüğüne, analitin kimyasal formuna ve matriks kompozisyonu bağlı olarak değişmektedir. Buna ilaveten örneğin tam ve homojen olarak seyreltilmesi mümkün değildir. Her zaman örnek ve standart içerik olarak, tanecik boyutu olarak ve analitin örnekteki kimyasal yapısı bakımından tam olarak örtüşmeyebilir. Bu nedenle katı analizlerde her zaman için hata riski bulunmaktadır. Uygun modifier kullanarak ve STPF şartları sağlamakla yukarıdaki

problemler sıvı örneklerin analizinde çoğunlukla halledilebilir. Bu nedenden dolayı katı analizlerde en önemli basamak kalibrasyon basamağıdır.

Bu çalışmada bir karşılaştırma unsuru olabilmesi için tabletler önce çözülerek analiz edilip elde edilen sonuçlar katı analiz sonuçların değerlendirilmesi için kullanılmıştır.

4.1.1 Çözelti Tekniği

Tabletler 3.Bölümde anlatıldığı gibi çözülüp sıvı standartlarla karşı elde edilen kalibrasyon grafiği kullanarak içerisindeki metal miktarları bulunmuştur. Farklı zamanlarda ve farklı örneklerle yapılan 10 analizin sonucu tabletlerde ki Mn miktarı 193 ± 5 mg/kg olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Alevli AAS de Mn için elde edilen kalibrasyon eğrisi

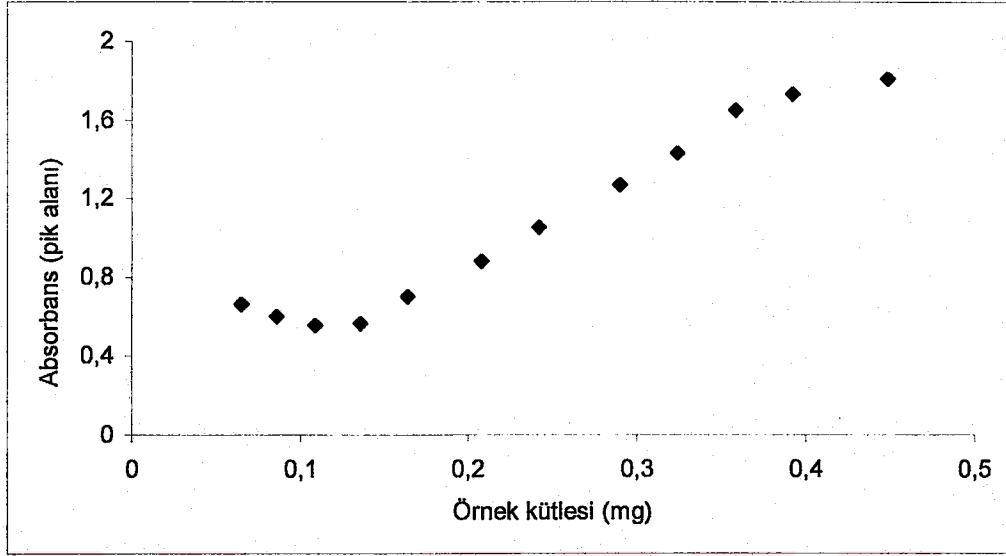
Bu sonuç üretici firmanın ürün içindeki Mn miktarıyla tam olarak örtüşmektedir. Örnekteki Mn miktarı herhangi bir zenginleştirme işlemi gerektirmeyecek kadar yüksek olmasına rağmen analiz süresi katı örnek analizinde gerek duyulmayan çözme işlemi nedeniyle 1 saati almaktadır. Eğer analiz öncesi bir ön-zenginleştirme ve ayırma işlemi gerekseydi analiz süresi daha da uzayacaktı. Çünkü çözme sonucu elde edilen çözelti oldukça asidik olacaktı ve gerektiğinde metallerin ayrılması genellikle bu kadar yüksek asidik ortamlarda gerçekleştirilemez ve ortamın pH değerini ayarlamak için çok miktarda baz kullanmak gerekecekti. Bu da pratik olmayan bir işlemdir. Bu durumlarda asidik çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılıp daha sonra kalıntı az miktarda asitte çözülüp gerekli pH ayarlaması yapılır. Tüm bu

işlemler zaman alıcı ve analit kayıplarına neden olabileceği gibi çeşitli kirlenmeler nedeniyle hatalar oluşur.

4.1.2 Katı Örneklem Tekniği

Katı örneklerin analizinde analit ile beraber fırına verilen maddelerin analitin atomlaşma sinyallerine olan etkisinin sıvı örnekler göre daha etkin olduğu söylenebilir [35]. Bu nedenle öncelikle fırına verilen örnek miktarıyla elde edilen absorbans değerleri arasındaki değişim belirlendi. Lineerlik bölgesinde analit içeren katı örnek miktarının hassasiyet (birim kütle başına absorpsiyon) üzerine etkisi incelendi. Vitamin örnek kütlelerinin hassasiyete etkisi Şekil 4.1 de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 0,15 ile 0,4 mg arası eğrinin eğimi sabit kalmaktadır. Hassasiyet bu sınır değerlerinin altında artarken üzerinde örnek miktarlarında ise azalmaktadır. Gerçekte 0,4 mg örnekteki Mn miktarı (77 ng Mn) 403,1 nm için sıvı standart çözeltilerle elde edilen lineerlik sınırları içerisinde ve hassasiyetin azalması Beer kanunundaki sapmalardan meydana gelmemektedir. Örnek miktarı artıkça hassasiyet belirli bir değerden sonra düşmektedir. Bu etki Beer kanunundan sapma sonucu değildir. Bu azalma örnek matriksine, tanecik boyutuna ve örnek ve standarttaki analit elementin homojenliği ile ilgilidir. Buradan analit elementinin kurutma ve piroliz basamağında matriks tanecikleri içine daha iyi gömülerek bir kısmının serbest analit vermeden tüpü terk ettikleri sonucu çıkarılabilir. Diğer bir yandan hassasiyet belirli bir örnek miktarının altında da artmaktadır. Literatürde çeşitli katı örneklerin analizinde elde edilen hassasiyetin fırına verilen örnek miktarına bağlı olduğu görülmüştür. Çok az veya çok fazla örnek kütlesi fırına verildiğinde beklenmeyen hatalı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir [36]. Bu beklenmeyen durum sadece Beer kanununda ki lineerlikten sapmadan dolayı oluşmamakta ayrıca verilen katıların boyutları, örnek veya standart maddenin içindeki analit elementinin homojenliği de etkili olmaktadır [37]. Çok az örneğin verilmesiyle elde edilen beklenenden yüksek absorpsiyon değeri çabuk buharlaşan elementlerin taneciklerin yüzeyinde yoğunlaşması [38], yanlış zemin düzeltme [39] ve örneğin su içeriği gibi faktörlerle açıklanmaya çalışılmıştır [40]. Dolayısıyla birim kütle başına düşen absorbansın kütle değişimi ile farklılıklar göstermesi beklenilmeyecek bir durum olmaktan çıkmaktadır. Buna ilaveten örnek kütlesi ile hassasiyetin değişimi tam olarak orantılı olmadığı için çeşitli katı örnekler için

uygulanan “zero matrix extrapolation” tekniği bu örnek için kullanılamamıştır [39]. Bu durumda uygun bir kalibrasyon tekniğinin seçimi ve örnek için çalışılabilecek ktle aralığının belirlenmesi çok önemli bir basamak haline gelmektedir.



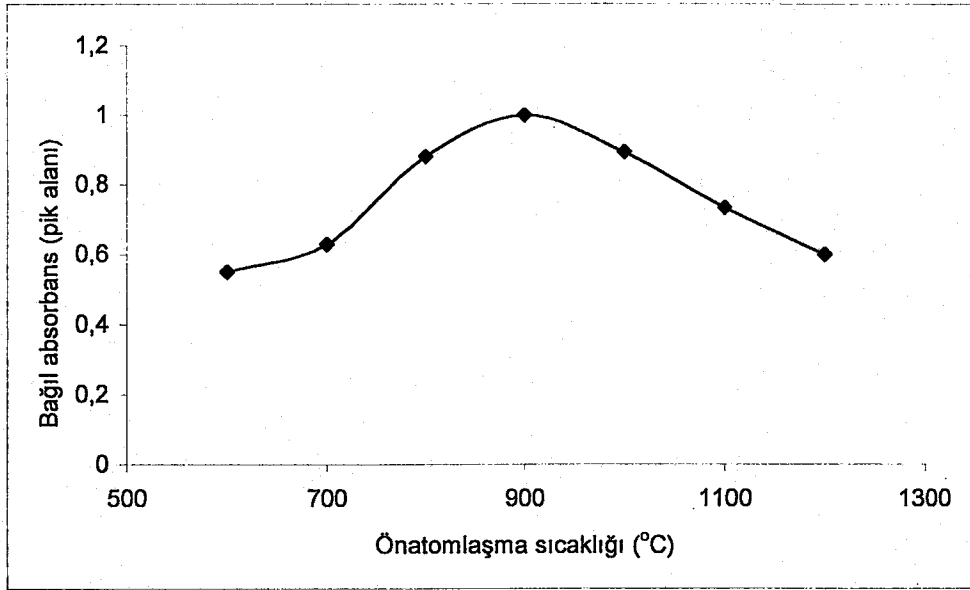
şekil 4.2 Vitamin-mineral tablet kütlesinin absorbans üzerine etkisi.

Katı örneklerin analizinde üç farklı kalibrasyon yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar çözme işlemi ile elde edilen sonuçlarla arşılaştırılmıştır. i. Sıvı standartlar ile lineer kalibrasyon. ii. Sıvı standart kullanılarak standart ekleme metodu. iii. Katı referans maddeler kullanarak kalibrasyon.

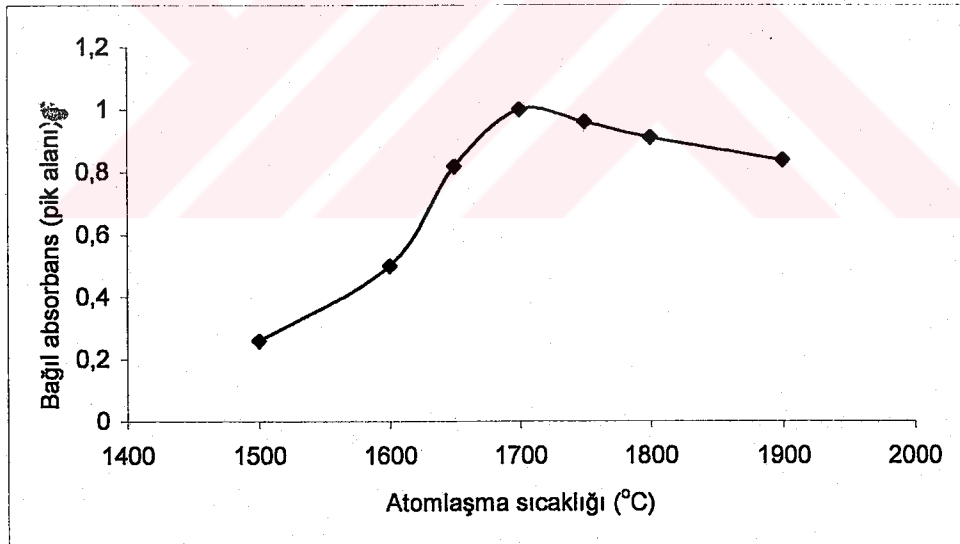
4.1.2.1 Sıvı Standartlar İle Lineer Kalibrasyon

Sıvı standartlar kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisinden katı örneklerde doğrudan Mn analizi yapıldı. şekil 4.2 den yararlanılarak fırına verilen örnek kütleleri lineer aralığın sağlandığı 0,150 – 0,300 mg arasında seçildi. Elde edilen absorpsiyon değerlerinin lineer kalibrasyon eğrisinden arşılığı olan Mn miktarı bulundu. Bu değer ve fırına verilen ktle kullanılarak tablet içerisindeki Mn konsantrasyonu belirlendi. Bu miktarlardaki örneklerde bulunan Mn değerleri 28,8 – 58,0 ng aralığındadır (bu değerler 10 l 2,88–5,8 ppm Mn sıvı çözeltilerine arşılık gelmektedir). Katı rneklerdeki Mn konsantrasyonu en hassas rezonans dalga boyunun (279,5 nm) kullanılması halinde Beer grafiğindeki lineerlik bölgesi dışında kalmaktadır. Dolayısıyla Mn için rezonans dalga boyu yerine bu dalga boyundan 9 kat daha az hassas olan 403,1 nm seçilerek ölçümler gerçekleştirildi. Sıvı standartlar

kullanarak piroliz ve atomlaşma sıcaklıklarının absorbans üzerine etkileri Şekil 4.3 ve 4.4 te gösterilmiştir.



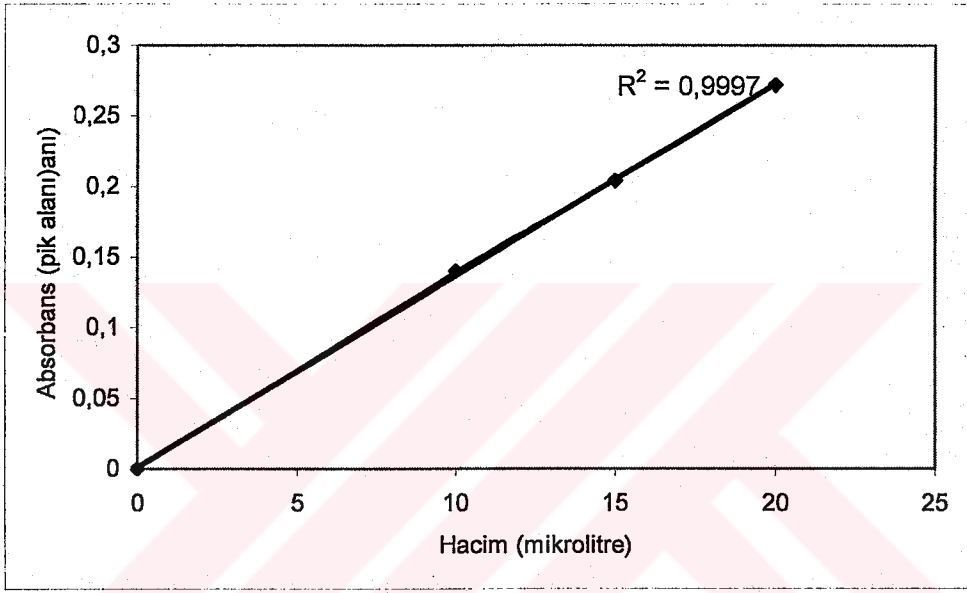
Şekil 4.3 Önatomlaşma sıcaklığının Mn absorbansı üzerine etkisi



Şekil 4.4 Atomlaşma sıcaklığının Mn absorbansı üzerine etkisi

Katı halde verilen örneklerin piroliz ve atomlaşma eğrileri sıvıdan çok fazla farklılık göstermemektedir. Sadece sıvı standartlar için optimum atomlaşma sıcaklığı 1700 °C iken katılar için bu değer 1800 °C dir. Eğer standartlar ve örnekler 1700 °C de atomlaştırılır ise vitamin tabletteki Mn konsantrasyonu 170 ± 12 mg/kg (N=10)

bulunmakta ve elde edilen sonuç 193 mg/kg ile karşılaştırıldığında önemli bir hata oluşturmaktadır. Bu hatanın kaynağı standart ve örnek için farklı optimum atomlaşma sıcaklıklarıdır. Bu problemle karşılaşmamak için bundan sonra hem örnek hem de sıvı standartlar için atomlaşma sıcaklığı olarak 1800 °C kullanıldı. Bu sıcaklık ve 403,1 nm dalga boyunda 1 mg Mn/L sıvı standart ile kalibrasyon grafiği elde edildi (Şekil 4.5). Bu durumda 10 farklı analiz sonucunda Mn konsantrasyonu 198 ± 10 mg/kg olarak bulundu. Bu değer %95 güven aralığı içinde kalmaktadır. Mangan analizleri için uygun çalışma şartları Tablo 3.1 de görülmektedir.

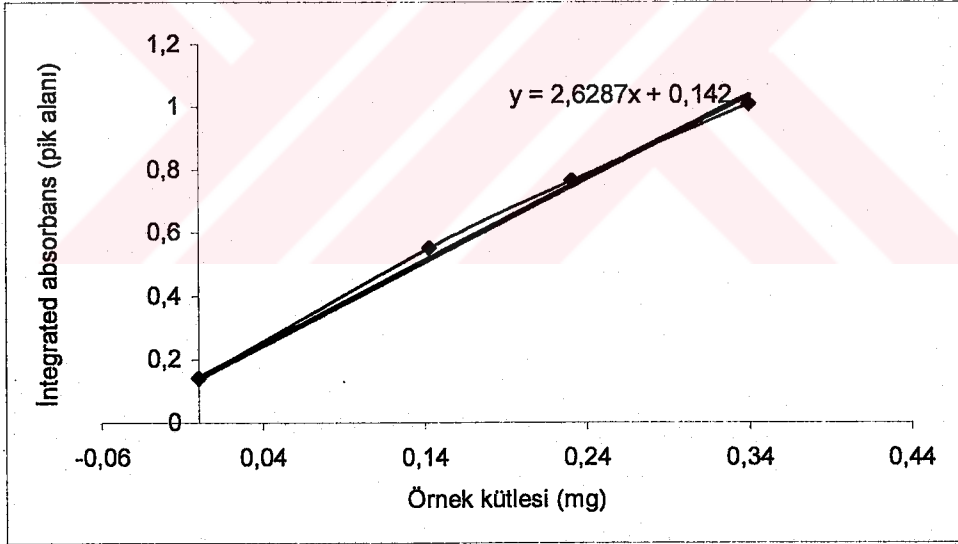


Şekil 4.5 1 mg Mn/L çözelti ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

4.1.2.2 Sıvı Standart Kullanılarak Standart Ekleme Metodu

Katı örnekler platforma konulup otomatik olarak tartımları alındıktan sonra sıvı standart çözeltiler örnek üzerine fırın programı çalıştırılmadan eklenip örnekler fırına verilir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında tartılan örnek miktarları her zaman eşit alınamadığından farklı miktar örneklerin üzerine farklı miktarda standart eklenince üç boyutlu bir grafik elde edilmiş olur. Cihazın yazılımı bu grafiği otomatik olarak oluşturmaktadır. Bu grafikten örnek içerisindeki Mn konsantrasyonu 164 ± 18 mg/kg (N=8) olarak bulundu. Ancak cihazın yazılımındaki problemlerden dolayı grafiğin çıktısı alınamamıştır. Bu sonuç ile gerçek sonuç arasında oldukça büyük bir fark bulunmaktadır. Bunun nedenini açıklamak için ölçüm sonuçları incelendiğinde katı üzerine sıvı standart eklendiğinde elde edilen absorbans artışının

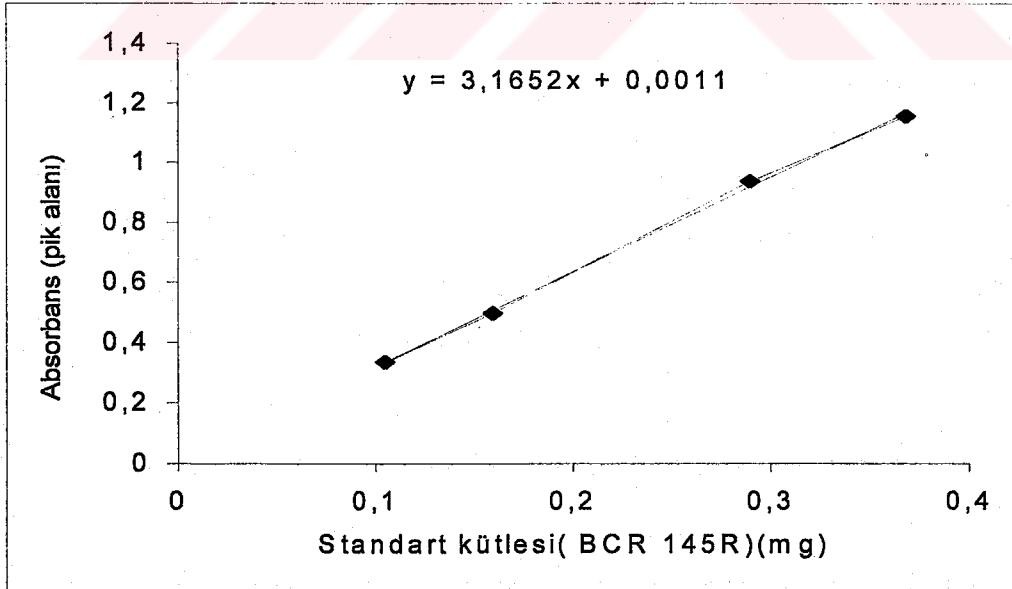
beklenenden daha düşük çıktığı belirlendi. Ortamda katının olması eklenen sıvı standardın absorbansını % 20 oranında azaltmaktadır. Dolayısıyla bulunan Mn konsantrasyonu da daha az olmaktadır. Bu hata standart ve örneğin farklı fazlarda bulunmalarından kaynaklanmış olabilir. Bu problemi aşmak için 10 µl 1 ppm sıvı standart platformlar üzerine konulup fırına verilerek kurutulduktan sonra bunların üzerine farklı miktarlarda katı örnek vererek analiz gerçekleştirildi. Her analizde eklenen Mn miktarı 10 ng fakat örnek miktarı değişken olmaktadır. Bu şartlar altında elde edilen grafikten (Şekil 4.6) Mn konsantrasyonu 185 ± 15 mg/kg (N=8) bulunmuştur. Buradaki standart ekleme metodunda sabit miktarda örnek üzerine değişen miktarlarda standart eklemek mümkün olmadığından aynı prensibe dayanan ve bu işlemin tersi olan sabit miktarda standart üzerine değişen miktarlarda örnek eklenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu grafikten mangan konsantrasyonu bulmak için elde edilen denklemin x eksenini kestiği nokta bulunur. Bu bulunan kütle 10 ng Mn içeren örnek kütesidir. Bu değerlerden mg Mn / kg tablet değerine geçilebilir.



Şekil 4.6 10 ng Mn üzerine farklı örnek kütleleri eklenerek elde edilen standart ekleme eğrisi.

4.1.2.3 Katı Referans Maddeler Kullanarak Kalibrasyon

Vitamin tabletler için onaylanmış katı referans maddeler olmadığından BCR145R(sewage sludge) referans maddesinden elde edilen kalibrasyon eğrisi (Şekil 4.7) kullanılarak örnekler içerisindeki Mn konsantrasyonu tespit edildi. Bu referans maddenin Mn konsantrasyonu 156 ± 4 mg/kg dır. Tabletlerin çözülerek analizi ile ve diğer kalibrasyon yöntemleri ile de içerdiği Mn konsantrasyonu 190 mg/ kg tablet civarında belirlendiği için bu değere yakın Mn konsantrasyonuna sahip standart referans maddenin kullanılması uygun olmaktadır. Bu değer daha önce vitamin tabletlerinde elde edilen değerlere oldukça yakındır ve her ikisi içinde aynı dalga boyunda ölçüm yapmak mümkündür. Elde edilen grafikten Mn konsantrasyonu 201 ± 8 mg/kg (N=10) olarak bulunmuştur. Bu sonuç örneğin çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen değere oldukça yakındır. Kullanılan katı maddenin matriksi örneğinkinden farklı olmasına rağmen katı referans madde kullanılarak elde edilen sonuç diğer katı sonuçlarına göre daha doğru sonuç vermektedir. Bu durum katı analizinde standart ve örneğin fiziksel olarak uyumlarının önemini ortaya koymakla birlikte pahalı katı referans maddelere ihtiyaç duyulmasından dolayı ekonomik değildir.



Şekil 4.7 BCR 145R kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi

Buna göre ideal olarak katı analizinde analitin sadece örnek ve standartta aynı ortamda olması yeterli olmayıp örnek ve standardın aynı zamanda fiziksel olarak benzemeleri önem taşımaktadır. Dolayısıyla kimyasal girişimlerin yanında fiziksel girişimler önem kazanmaktadır.

4.1.3 Mangan Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

-GFAAS ile katıların doğrudan analizi vitamin tabletlerdeki (daha doğrusu minerallerin ve vitamin içeriğinin yer aldığı çekirdek kısmında) mangan analizleri için başarıyla uygulanmıştır.

-Katı referans madde kullanıldığında elde edilen sonuçlar örnekle standart maddenin matriksi farklı olmasına rağmen oldukça güvenilirdir. Kompozisyonlarının tam olarak benzemese bile içerdikleri Mn miktarları yakın olduğu için BCR 145 R kalibrasyon grafiğinde kullanılabilir.

-Buna göre örnek ile standart arasındaki fiziksel hal farkının önemli bir kriter olduğu ortaya çıkmıştır.

- Sıvı standartları kullanarak yapılacak doğrudan katı analizi ekonomik ve pratiklik açısından katı standart kullanımına göre daha avantajlı olup çalışmaların bu yönde yapılması yararlı olacaktır.

- Katı analizlerinde örneklerin homojen olmamasından kaynaklanan çok fazla analiz tekrarı örneği analize hazırlama için kullanılan az efor ile dengelenmektedir.

4.2 Fosfor Analizleri

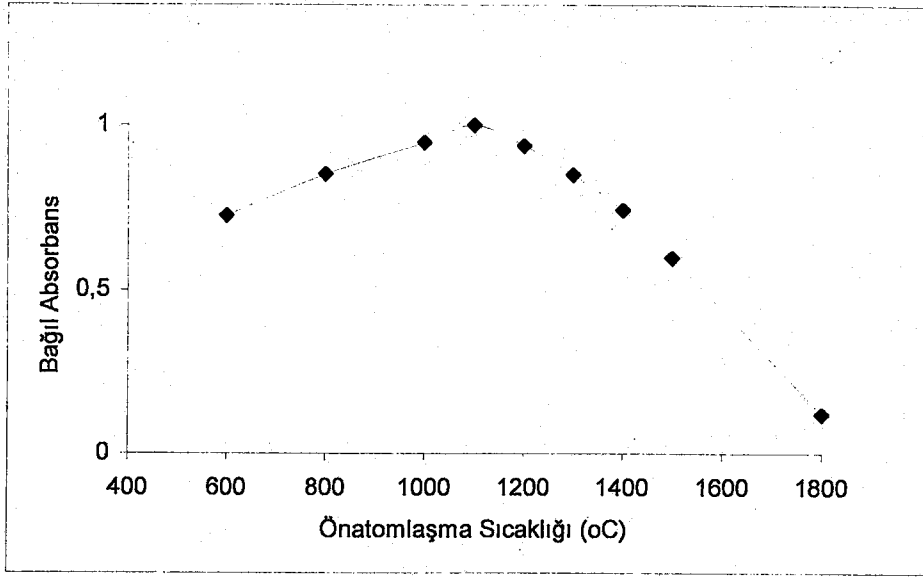
Fosfor bileşikleri hayatın tüm formlarında çok önemli fonksiyonlara sahiptir. İnorganik fosfor DNA ve RNA gibi biyolojik moleküllerde anahtar görevi olan bir elementtir. DNA ve RNA ların yapısı incelendiğinde her ikisinin de fosfor bağları ile bir arada olduğu görülmektedir. Canlı hücreler inorganik fosforu hücresel enerjiyi saklama ve taşıma amaçlı olarak Adenozintrifosfat (ATP) yardımıyla kullanırlar. Fosfor insan beslenmesinde vücudun yapısı ve fonksiyonunda önemli görevleri olan çok gerekli bir mikro mineraldir.

Başlıca fosfat bileşikleri olarak fosfor çeşitli gıda maddelerinde bulunmakta ve günlük olarak vücudun alması gereken fosfor miktarı normal bir diyetle alınan gıdalar tarafından sağlanabilmektedir. Süt ve süt ürünleri fosfor bakımından oldukça zengindir. Bir yetişkin insanın günlük olarak alması gereken fosfor miktarı 630–1600 mg arasındadır[41]. Biyolojik işlemlerdeki önemli rolü nedeniyle fosfor doğada en çok dağınık olarak bulunan bir elementlerden biridir. Serbest element halinde bulunmaz genellikle fosfatları halinde bulunur ve yerkabuğunu yaklaşık kütlece % 0,10'unu oluşturmaktadır. Hemen hemen tüm volkanik ve çökelti kayalarında en çok bulunan 11. elementtir.

Fosfor (P), atomik absorpsiyonla tipik olarak analizi yapılan bir element değildir. Çünkü fosforun temel $^4S_{3/2}$ seviyesinden geçişlere ait dalga boyları vakum UV bölgesinde 167,2 ile 178,8 nm arasındadır ve bu dalga boylarında kullanılan atomik absorpsiyon cihazları ile çalışmak mümkün değildir. Bu nedenle L'vov ve Khartsyzov [42] fosforun $^2D_{3/2}$ ve $^2D_{5/2}$ terim sembollerinden geçişlere karşı gelen sırasıyla 213,5 ve 213,6 nm dalga boylarını kullanmayı önermişlerdir. Fakat bu uyarılmış seviyelerde yeteri kadar atomun bulunması ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Fosfor elementinin analizinde karşılaşılan başlıca iki problem fosforun ön atomlaşma basamaklarında suboksit ve dimer molekül olarak kaybolması ve rezonans olmayan dubletlerde analiz yapılma zorunluluğudur.

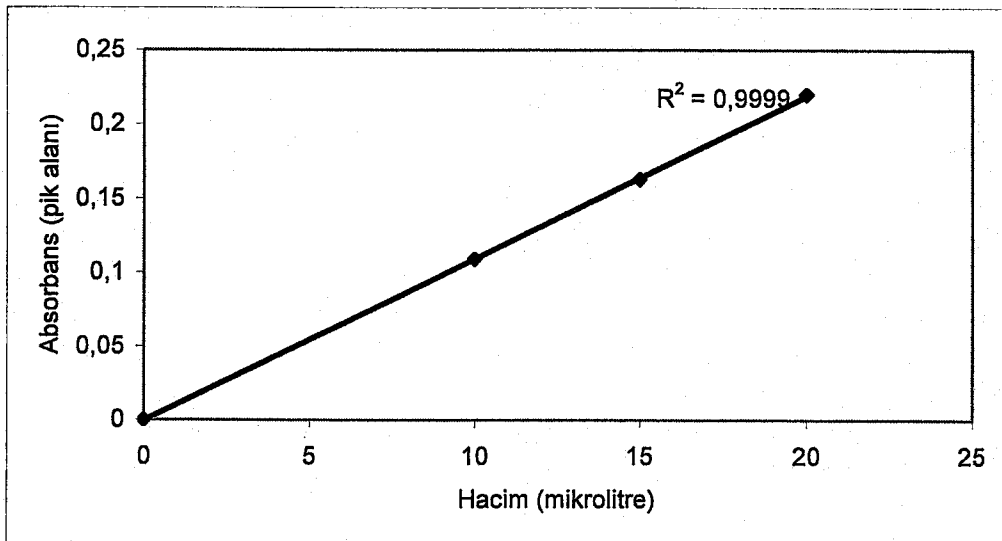
4.2.1 Çözelti Tekniği

Katı örnekleyici GFAAS ile Na_2HPO_4 çözeltisinden hazırlanan farklı fosfor konsantrasyonları kullanılarak (sabit piroliz ve atomlaşma sıcaklığı) uygun çalışma aralığı tespit edildi. Bundan sonraki çalışmalarda lineer bölgede 100 mg/L konsantrasyonlu sıvı P standartları kullanıldı. Bu çalışmada Welz ve arkadaşları tarafından önerilen Pd+Ca karışımı modifier olarak başarıyla kullanılmıştır [43]. Kalsiyum ve paladyum modifierlerinin değişik konsantrasyonları kullanılıp piroliz sıcaklığındaki değişimin absorbans üzerine etkisi incelendi. Aletsel çalışma koşulları optimize edildi. Önatomlaşma sıcaklığının sıvı standart kullanıldığında absorbans üzerine etkisi Şekil 4.8 de görülmektedir.



Şekil 4.8 5 µg Pd + 5 µg Ca modifier karışımı varlığında önatomlaşma sıcaklığının 0.1 µg P absorbansı üzerine etkisi ($T_{at}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Önatomlaşma sıcaklığı eğrisi sıcaklığa bağımlıdır ve modifier varlığında maksimum hassasiyet $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında kalsiyum ve paladyum modifier karışımı (5 µg Pd + 5 µg Ca) kullanarak elde edilmiştir. Atomlaşma sıcaklığının etkisi incelendiğinde $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ nin optimum sıcaklık olduğu bulunmuş ve bundan sonraki deneylerde bu sıcaklıklar kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan fırın programı ve aletsel parametreler Tablo 3.2 de verilmiştir.



Şekil 4.9 100 mg P/L çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

Farklı kütlelerde örnekler (süt tozu, yaş muz) HNO_3 kullanılarak Mars 5 mikrodalga fırında çözüldükten sonra sıvı standartlarla elde edilen kalibrasyon eğrisinin (Şekil 4.9) kullanılmasıyla içerdikleri fosfor miktarları tespit edildi. Bu çalışma doğrudan katıların analiziyle elde edilen sonuçların tutarlılığının karşılaştırılması için yapıldı. Tüm deneylerde Pd+Ca modifier karışımı kullanılmıştır. Sonuçların bulunmasında 10 µl örnek çözeltiler modifier karışımları eklenerek fırına verilmiş ve elde edilen absorbans değerleri kalibrasyon eğrisindeki değerlerle karşılaştırılarak fırına verilen 10 µl örnekteki P miktarları bulunmuştur. Bu değerler daha sonra uygun işlemler sonucunda µg P/g örnek şekline çevrilmiştir.

4.2.2 Katı Örneklememe Tekniği

Uygun bir kalibrasyon tekniğinin ve iyi bir çalışma aralığının seçilmesi analizin en önemli basamağını teşkil etmektedir. Mangan analizlerinde olduğu gibi öncelikle fırına verilen örnek miktarının değişimi ile absorbanstaki değişim incelendi. Çalışılan örneklerin (süt tozu ve kurutulmuş muz) örnek miktarının elde edilen hassasiyete (birim kütle başına düşen pik alanı) etkisi incelendi. Elde edilen eğrinin hassasiyetinin vitamin tabletlerinde mangan çalışmasında olduğu gibi yaklaşık 0,15 – 0,4 mg örnekler arasında sabit olduğu fakat bu değerlerin dışında değiştiği gözlemlendi. Bu aralık dışında verilen örnek miktarlarının vereceği absorpsiyon miktarı beklenenden farklı olacağından hatalı sonuçlar elde edilebilir. Yaş muz örnekleri kullanıldığında ise çalışma aralığı 2–6 mg arasında değişmektedir. Verilen örneğin çoğunu su oluşturduğu için kuru şartlarda yukarıdaki kütlelere karşılık gelmektedir.

4.2.3 Katı Örneklememe İle Fosfor Analizi

Katı örneklerin doğrudan analizi için sıvı standartlarla elde edilen kalibrasyon tekniği kullanılmış ve elde edilen fosfor sonuçları daha önce çözelti tekniği ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Fırına verilen örnek kütleleri 0,15–0,40 mg arasında değişmektedir. Katı örnekler için elde edilen önatomlaşma ve atomlaşma sıcaklıkları eğrisi matriks ortamı olmadan sıvı standartlarla elde edilen eğrilerden çok fazla farklı değildir. Uygun deneysel koşullarda farklı 10 ölçüm sonucunda sıvı kalibrasyon grafiği (Şekil 4.9) kullanılarak süt tozundaki P miktarı 4012 ± 106 µg P/ g olarak

bulunmuştur. Mikrodalga fırında örneğin çözülmesini takiben bulunan değer ise $3860 \pm 96 \mu\text{g P/g}$ şeklindedir.

Yaş muzun yenilebilen kısımlarından örnekler hiçbir ön işleme tutulmadan doğrudan katı örnekleyici yardımıyla fırına verilerek sıvı standartlara karşı elde edilen kalibrasyon eğrisi (Şekil 4.9) kullanıldığında P içeriği $260 \pm 16 \mu\text{gP /g}$ yaş muz olarak bulunmuştur. Mikrodalga fırında örneğin çözülmesini takiben bulunan değer ise $272 \pm 11 \mu\text{g P /g}$ yaş muz şeklindedir. % 95 güven aralığı içinde katı örnekleme ve çözelti tekniği ile bulunan sonuçlar arasında anlamlı fark bulunmamaktadır.

Katı örnekleme tekniğinde çok az örnek miktarı fırına verildiği ve aranılan analitin örnek içerisinde homojen dağılmamış olma ihtimali ve alınan bu küçük miktarın tüm örneği tam olarak temsil etmemesi nedenleriyle ortalama bir sonucu güvenilebilir RSD değerleri elde edebilmek için çok fazla sayıda örnek ile çalışılmalıdır.

Fırına verilen az miktardaki örneğin daha fazla muz örneğini temsil edebilmesini sağlayabilmek için muz; 150°C de bir gece (16 saat süreyle) kurutuldu. Elde edilen katı parçalanıp dövüldükten sonra 53 mikronluk elekten geçirilerek oluşturulan yeni örnekten ya doğrudan katı örnekleme yöntemi ile ya da HNO_3 le çözme işlemi sonrasında P analizleri gerçekleştirildi. Öncelikle elde edilen öğütülmüş örneğin analizi soğutma basamaklı fırın programı ile sıvı standartlara karşı gerçekleştirildi ve $2511 \pm 178 \mu\text{g P /g}$ kuru muz şeklinde bulundu. (N=10) . Katı örnekleme sonuçları ile karşılaştırma yapabilmek için kurutulmuş muz örneği mikrodalga fırında asitte çözülerek içerdiği P miktarı çözelti tekniği ile $2533 \pm 152 \mu\text{g P /g}$ kuru muz şeklinde bulundu. (N=10). Bu sonuçlar muz içerisindeki P miktarının yaş örnekten herhangi bir ön işleme gerek kalmadan katı örnekleme ile kolaylıkla yapılabileceğini göstermiştir. Tablo 4.1’de çalışma süresince farklı örneklerde belirlenen P konsantrasyonları toplu halde görülmektedir.

Tablo 4.1 Farklı örneklerde bulunan P konsantrasyonlarının karşılaştırılması.

Örnek cinsi	Çözme tekniği ile bulunan P konsantrasyonu ($\mu\text{g/g}$)*	Katı örnekleme ile bulunan P konsantrasyonu ($\mu\text{g/g}$)*
Süt tozu	3860 $\pm$ 96	4012 $\pm$ 106
Muz (yaş)	272 $\pm$ 11	260 $\pm$ 16
Muz (kurutulmuş)	2533 $\pm$ 152	2511 $\pm$ 178

* Ortalama $\pm$ % 95 güven sınırları

4.2.4 Validasyon Analizleri

Süt tozu ve muz analizlerinde kullanılan fırın programı ile doğrudan katı örnekleyici sistemle sıvı standartlara karşı elde edilen kalibrasyon yardımıyla çeşitli referans standart maddelerde bulunan P miktarları tespit edildi. Sonuçlar Tablo 4.2 de görülmektedir. % 95 güven aralığında sonuçlar arasında fark bulunmamaktadır. Bu değerlerin uygun çıkması kullanılan yöntemin doğruluğunu da göstermektedir.

Tablo 4.2 Referans standart maddelerde (CRM) P tayini

Örnek cinsi	Referans değer ($\mu\text{g/g}$)*	Bulunan ($\mu\text{g/g}$)*
CRM 1515 Elma yaprakları	1590 $\pm$ 110	1740 $\pm$ 184
CRM 1575 Çam yaprakları	1200 $\pm$ 200	1300 $\pm$ 146
CRM 1577 Dana karaciğeri	11000 $\pm$ 300	10250 $\pm$ 412

* Ortalama $\pm$ % 95 güven sınırları

4.2.5 Fosfor Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

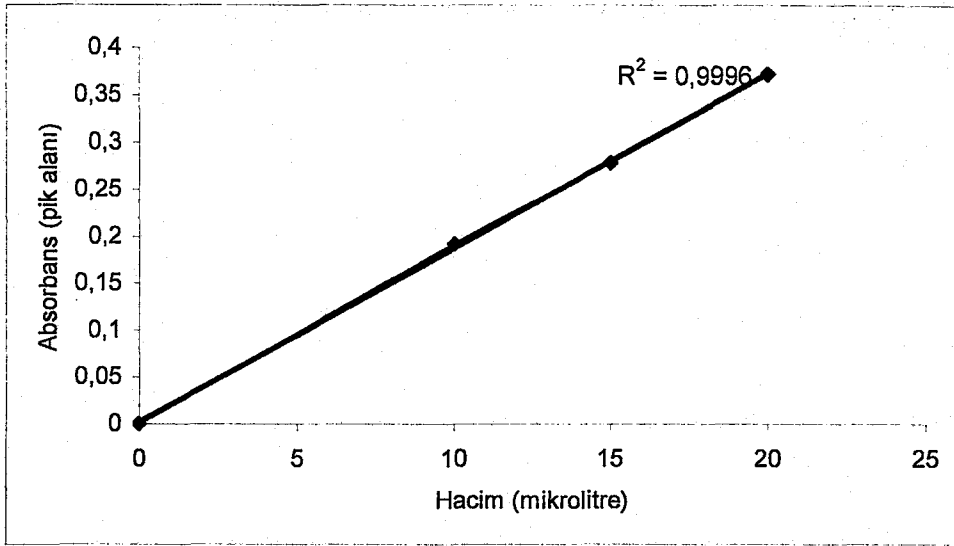
- Katıların GFAAS ile doğrudan analizi çeşitli gıda örneklerindeki P analizleri için başarıyla uygulanmıştır.
- Sıvı standartlar kullanarak yapılan doğrudan katı analizi sonuçları çözme tekniği ile yapılan analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir. Bu veriler gıda ürünlerinde doğrudan katı örnekleme tekniği ile P analizlerinin uygun CRM olmadığında bile başarıyla uygulanabilirliğini göstermiştir.
- Atomik absorpsiyonda analizi oldukça güç olan P için uygun bir yöntem geliştirilmiştir.

4.3 Toprak Örneğinde Metal Analizler

Standart referans maddelerimizde toprak standartlarımız mevcut olduğu için katı örnekler ile analiz yapılması için gerekli koşullar incelendi. Öncelikle toprak örnekleri İTÜ gölet yamaçlarında 20 cm derinlikten kazarak elde edildi. Kaba bir elemenden geçirilip 24 saat süreyle 120 °C lik etüvde kurutuldu. Agatta öğütülerek 178 mikronluk elekten geçirildi., büyük tanecikler atıldı. Tekrar 5 saat kurutulduktan sonra yeniden dövülüp 53 mikron elekten geçirilip saklama kaplarına alındı. Hazırlanan toprak örneklerindeki metal analizleri üç farklı işlem sonucu belirlendi. HNO₃ ile normal çözünürleştirme ve mikrodalga fırında çözünürleştirme sonrası elde edilen çözeltilerden analiz sıvı standart kalibrasyon yöntemi ile belirlendi. Diğer yöntem de ise katı standart referans madde ile hazırlanan kalibrasyon grafiği yardımıyla metal analizleri gerçekleştirildi.

4.3.1 Kurşun Analizleri

Öncelikle sıvı standartlar kullanarak katı örnekleyici sistemde düzgün pik şekillerinin elde edilmesi için gerekli parametreler (ön atomlaşma sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığı, kalış süreleri, gaz akışının etkisi) incelendi. Bu çalışmalar sonucunda Tablo 3.3 teki optimum çalışma şartlarına ulaşıldı. Katı örnekler analiz edildiği zaman Pb için atomlaşma sıcaklığındaki kalış süresi normal süreden daha fazladır. Çünkü grafit tüp ile katı örnek botu arasındaki ısı transfer hızına bağlı olarak katının yerleştirildiği platform (veya bot) sıcaklığı daha geç 1350 °C çıktığı için platformsuz (duvardan) atomlaşmaya göre daha uzun bir süreye ihtiyaç vardır. Bu şartlar altında 0,02 ppm Pb ile kalibrasyon grafiği elde edildi (Şekil 4.10). Bu kalibrasyon grafiği ile toprak örneklerinin analizinden önce laboratuvarımızda bulunan diğer katı standart maddelerin analizleri gerçekleştirilmeye başlandı.



Şekil 4.10 0,02 mg Pb/L çözeltisi ile elde edilen sıvı kalibrasyon eğrisi

Yapılan analizlerin doğruluğunu belirlemenin en kolay yöntemlerinden biri olan standart katı referans maddelerindeki Pb miktarı tayini gerçekleştirildi. Laboratuvarımızda bulunan standart referans maddelerin içerdikleri Pb konsantrasyonları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Çeşitli standart katı referans maddelerinin Pb içerikleri

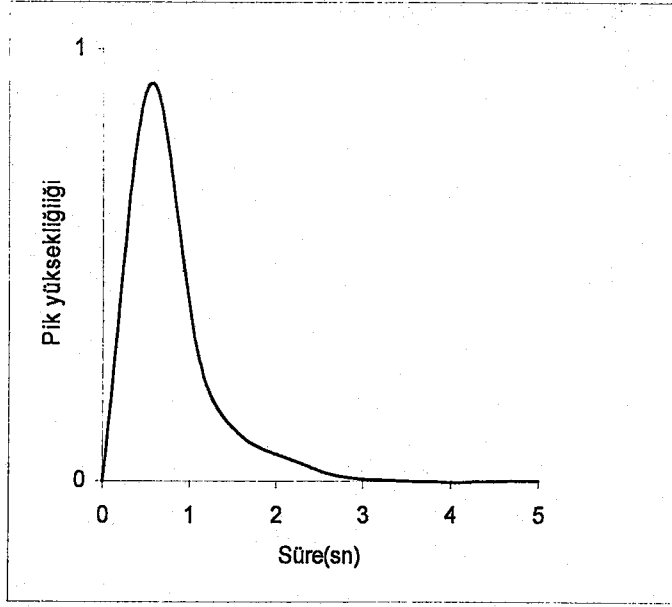
Örnek	Pb ($\mu\text{g/g}$)	(0,2 mg katı örnekte bulunan Pb (ng))
Elma yaprakları	0,470 $\pm$ 0,024	0,094
Çam iğne yaprağı	10,8 $\pm$ 0,5	2,16
Dana karaciğeri	0,129 $\pm$ 0,004	0,0258
Kömür	3,67 $\pm$ 0,26	0,734
San Juagin toprağı	18,9 $\pm$ 0,5	3,78
Montana toprağı I	5532 $\pm$ 80	1106,4
Montana toprağı II	1162 $\pm$ 31	232,4
Nehir birikintisi	150 $\pm$ 17	30

Analizler sırasında sıvı standartla kalibrasyon eğrisi elde edildiğinden (0,02 ppm Pb) kullanılan hacimdeki (10 μl) Pb miktarı (0,2 ng Pb) ile karşılaştırma yapabilmek için kullanacağımız katı referans içinde de bu mertebede ve daha az Pb bulunursa lineerlik sınırları içinde sonuçlar elde edilebilecektir.

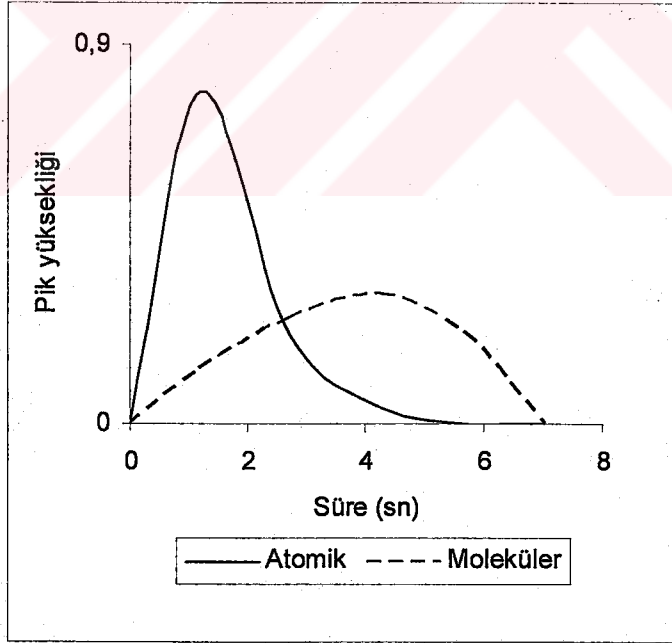
Bu çalışmada 0,5 mg üzeri örneklerde daha düşük absorpsiyon değerleri elde edilmektedir. Katı örnekleyici ile fırına verilen madde miktarları literatürde çeşitli referans maddeleri için incelenmiş ve en doğru sonuçların 0,1 – 0,8 mg arası elde edildiği tespit edilmiştir [36]. Daha önceki çalışmalarımızın ışığında çalışılabilecek optimum örnek kütlesi olarak belirlediğimiz 0,2 mg katı referans maddelerinin içerdiği Pb miktarları Tablo 4.3 te görülmektedir. Bu değerler incelendiğinde lineerlik kısıtlaması nedeniyle sadece elma yaprağı 0,02 ppm Pb ile hazırlanacak olan kalibrasyon grafiği ile tespit edilebilecek düzeyde Pb içermektedir.

% 0,5 (v/v) HNO₃ içeren 0,02 ppm Pb standardı kullanılarak Tablo 3.3'deki fırın programı ile sıvı standartla kalibrasyon eğrisi elde edilerek (Şekil 4.10) standart katı referans maddelerin analizleri gerçekleştirildi. Fırın programındaki AZ (auto zero) basamağında cihaz atomlaşma basamağı öncesi sıfırlama yapmaktadır. Sıvı standart ile herhangi bir problem çıkmazken farklı miktarlarda (0,090 mg, 0,215 mg, 0,580 mg) elma yaprağı (Apple Leaves) verildiğinde AZ yapamamaktadır. Bunun nedeni bu basamaktaki toplam absorbansın fazlalığıdır. Bu problemin giderilmesi için gaz akışı kullanıldı. Gaz akışı kullanılınca 0,2 ppm Pb standardı kullanılır hale geldi. Gaz akışı problemi giderdi fakat örneğin verebileceği absorbans değerlerini (hassasiyeti) düşürdü. Buna göre elma yaprağındaki Pb konsantrasyonu $0,488 \pm 0,016 \mu\text{gPb/g}$ olarak bulundu. Elde edilen sonuç standarttaki gerçek değere oldukça yakındır. Diğer katı standartlar için (toprak ve nehir birikintisi) Pb konsantrasyonu yüksek olduğu için aynı kalibrasyon eğrisi kullanılarak ne kadar az örnek fırına verilirse verilsin fırın programının AZ basamağında hata mesajı ile karşılaşıldı.

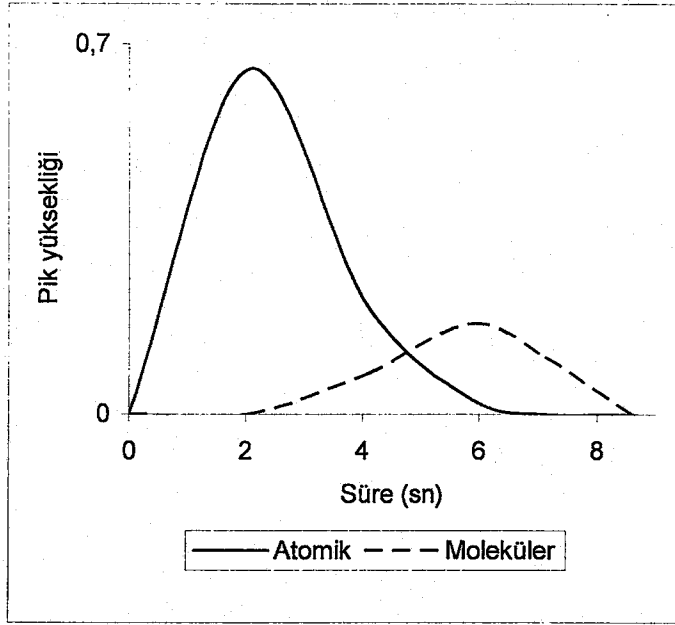
0,2 ppm Pb standardı ile gaz akışı kullanılarak Pb grafikleri düzgün olarak elde edilebilmektedir. Sıvı standarttan 10 µl kullanıldığı için içerdiği Pb miktarı 2 ng a karşılık gelmektedir. 0,2 mg çam iğne yaprağı 2,16 ng Pb içerdiği için bu örnekten de Pb sinyali elde edilebileceği düşünüldü. Fakat 0,132 mg örnek fırına verilince okuma gerçekleşmedi (AZ problemi) Aynı miktar üzerine 10 µl su veya 10 µl derişik HNO₃ eklendiğinde yine bir değer okunamadı. Toplam absorbans hiçbir şekilde AZ olmadı. Bu sonuçlar acaba cihaz zemin absorpsiyon düzeltilmesi yapamıyor mu sorusunu akla getirdi. Bunu test etmek için aynı şartlar altında 10 µl 0,2 ppm Pb (Şekil 4.11) çözeltisine 10 µl 10 000 ppm NaCl (Şekil 4.12) veya 10 000 ppm CaCl₂ (Şekil 4.13) katılınca düzgün pikler ve matriksiz kurşun ile aynı absorbanslar elde edildi. Yani bir girişim gözlenmedi.



Şekil 4.11 10 µl 0,2 ppm (2 ng) kurşunun absorpsiyon eğrisi



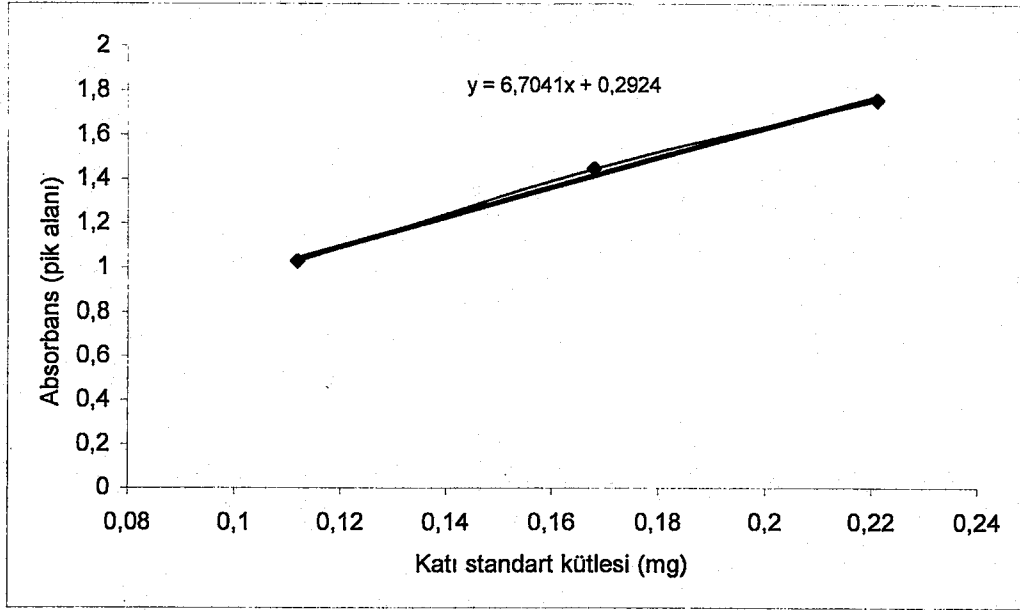
Şekil 4.12 10 µl 0,2 ppm (2 ng) kurşunun 10 µl 10.000 ppm (100.000 ng) NaCl varlığında absorpsiyon eğrisi



Şekil 4.13 10 µl 0,2 ppm (2 ng) kurşunun 10 µl 10 000 ppm (100 000 ng) CaCl₂ varlığında absorpsiyon eğrisi

Katı örnek içerisinde çok yüksek konsantrasyonlarda (lineer bölge dışında) analitin bulunması durumunda daha az hassas dalga boylarında çalışmak olumlu sonuçlar vermektedir. Buna göre kurşun içeriği yüksek toprak örneklerinde rezonans hattı (217 nm) yerine daha az hassas dalga boyu olan 283,3 nm dalga boyu kullanılarak kurşun analizi gerçekleştirildi. Öncelikle SO-2 toprak standardından (21 ± 4 µg Pb /g standart) alınan 0,2 mg toprak örneğinin absorpsiyon pik şeklinin düzeltilmesi için atomlaşma süresi değiştirilerek düzgün pikler elde edildi.

Bu düzeltme işlemlerinden sonra katı standart kullanılarak kalibrasyon grafiği elde edildi ve bu grafiğin kullanılması ile çalışılan toprak numunesindeki Pb miktarı tespit edildi. Toprak örneğinde $29,7 \pm 5$ µg Pb /g tespit edildi. Karşılaştırma yapabilmek toprak örneklerinin katı örnekleme tekniği ile içerdikleri Pb değerleri sıvı standartlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği yardımıyla bulundu. Bu teknik ile $35,1 \pm 3$ µg Pb /g örnek tespit edildi.

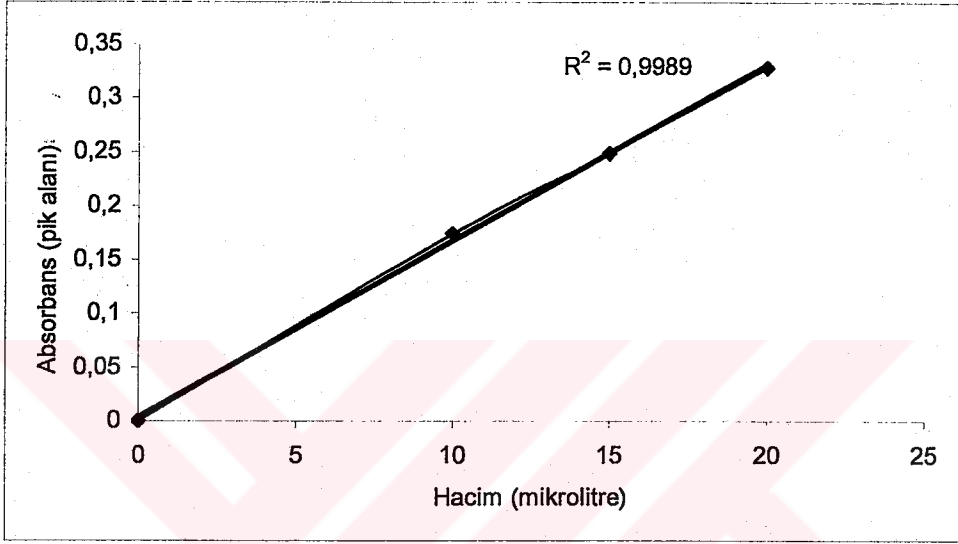


Şekil 4.14 Pb için SO-2 katı standart referans maddesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

Toprak örneği çözülerek içerisindeki Pb miktarı tespit edilmeye çalışıldı. Bu amaçla 2 g toprak alınıp 10 ml HNO₃ ile çeker ocakta karıştırılarak çözüldü. Çözünmeyen kısımlar süzülerek hacim 50 ml ye seyreltildi. Katı üzerinden elde edilen sonuçlar temel alınarak bu çözeltinin sıvı standarda karşılık yüksek oranda Pb içerdiğini varsayıp 80 kat seyreltme gerçekleştirildi. Buna göre hazırlanan seyreltilmiş toprak çözeltisindeki Pb, sıvı standarda karşı yapılan kalibrasyon grafiği (Şekil 4.10) kullanılarak belirlendi. Elde edilen Pb sonuçlarından katıdaki Pb miktarına uygun çevirim faktörleri ile dönüşüm yapılırca 11±2 µg Pb/g değerine ulaşıldı. Direkt toprak sonuçlarından daha düşük olan bu değer toprakta çözünmeyen kısımların varlığına bağlandı. Bunu test etmek için aynı oranda toprak mikrodalga çözünürleştiricide çözülüp içerdiği Pb miktarları katı örnekleyici sistem yardımıyla yeniden analiz edildi. Elde edilen yeni çözeltilerden sıvı standartlara karşı yapılan analiz sonucunda kurşun konsantrasyonu 17,8±3 µg Pb /g olarak bulundu. Bu sonuç başta varsaydığımız örneğin iyi çözülemediği fikrinin doğru olduğunu göstermektedir. Fakat, toprak örneğinde doğrudan katı örnekleme yöntemiyle sertifikalı standart maddeyle elde edilen kalibrasyon eğrisi sonucu daha yüksek konsantrasyonların bulunması örnekte çözünmeyen kısımların hala olduğu ihtimali ve çözme işlemleri sırasında incelenen elementin uçucu bileşikleri halinde ortamdan uzaklaşması nedenleri ile açıklamak mümkündür.

4.3.2 Krom Analizleri

Toprak örneklerinde Cr analizlerine, Pb analizlerinde olduğu gibi öncelikle çalışma şartlarının belirlenmesi ile başlandı. Krom analizlerinde kullanılan deneysel şartlar ve fırın programı Tablo 3.4'te görülmektedir. Çözme ve mikrodalga çözünürleştirme sonucu çözelti haline getirilmiş olan toprak numunesindeki Cr analizi 0,02 ppm Cr standardına (Şekil 4.15) karşı seyreltilmiş toprak örnekleri kullanılarak belirlendi.

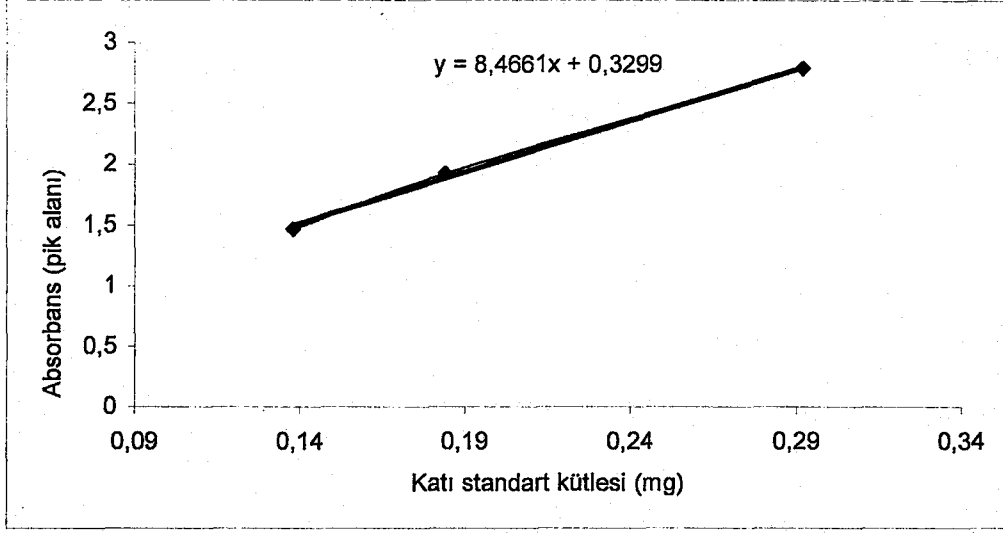


Şekil 4.15 0,02 mg Cr/L çözeltisi ile elde edilen sıvı kalibrasyon eğrisi

Elde edilen sonuçlardan katı topraktaki Cr değerine dönüştürme yapıldığında normal çözme işlemiyle örnekte $48,8 \pm 6 \mu\text{g Cr/g}$, mikrodalga çözünürleştirme sonuçlarına göre $68,7 \pm 8 \mu\text{g Cr/g}$ tespit edildi.

SO-2 standart referans toprak örneği ($16 \pm 2 \mu\text{g Cr/g}$ standart) kullanarak elde edilen katı standart kalibrasyon grafiğine (Şekil 4.14) göre yapılan ölçümlerde $130 \pm 15 \mu\text{g Cr/g}$ bulundu. Pb analizinde olduğu gibi çözeltide bulunan değer katı ile bulunan değer yaklaşık 1/3 ü olduğu için bu bize çözünmenin tam olmadığını göstermektedir. Mikrodalga çözünürleştiricide çözülerek elde edilen çözeltiye yeniden Cr miktarları tespit edildi. Pb analizinde olduğu gibi elde edilen yeni çözeltiden yapılan analizler sonucu Cr değeri $68,7 \pm 8 \mu\text{g Cr/g}$ olarak bulundu. Bu sonuç başta varsayılan iyi çözünememe fikrinin doğru olduğunu göstermektedir.

Toprak örneklerinde yapılan farklı çözme ve kalibrasyon teknikleri ile elde edilen Pb ve Cr analiz sonuçları toplu olarak Tablo 4.4 te verilmiştir.



Şekil 4.16 Cr için SO-2 katı standart referans maddesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

Tablo 4.4 Farklı çözme ve kalibrasyon teknikleri ile toprak örneğindeki Pb ve Cr analiz sonuçlarının karşılaştırılması

İşlem	Pb (µg/g)	Cr (µg/g)
SO-2 katı standart ile kalibrasyon grafiğinden	29,7±5	130±15
Sıvı standart çözeltiler ile kalibrasyon grafiğinden	35,1±3	106,6±11
Normal çözünürleştirme sonucu sıvı kalibrasyon	11±2	48,8 ±6
Mikrodalga çözünürleştirme sonucu sıvı kalibrasyon	17,8±3	68,7 ±8

4.3.3- Toprak Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

- Doğrudan katıların GFAAS ile analizi toprak örneklerindeki eser metal analizleri için başarıyla uygulanmıştır.
- Katı referans madde kullanıldığında elde edilen sonuçlar kullanılan standart maddenin (SO-2 toprak standardı) matriksi ile kısmen incelenen örneğe benzediğinde daha güvenilirdir.

- Çözme teknikleri ile bulunan sonuçlar çeşitli hata kaynakları nedeniyle (tam çözünmeme, uçucu bileşik olarak uzaklaşma) katı standart ile elde edilen kalibrasyon grafiğinden bulunan sonuçlardan oldukça farklıdır. Bu sonuçlar katı örnekleme nin çözme gerektiren işlemlerde ne denli avantajlı bir teknik olduğunu göstermektedir.

4.4 Genel Değerlendirme

Katı örneklerin çözülmeden GFAAS ile doğrudan analizinin ülkemizde ilk örneği olan bu tez çalışmasında yöntemin farklı alanlarda uygulamalarına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yeni bir teknik ile ilk kez çalışıyor olmanın çeşitli sıkıntılarını yaşamamıza rağmen elde edilen başarılı sonuçlar bundan sonra yapılacak katı analiz çalışmalarına bir basamak teşkil edecektir. Kuşkusuz çözelti tekniği atomik absorpsiyon spektrometride yine önemini koruyacak ve başlıca kullanılan metot olmaya devam edecektir. Ancak katı yöntemin tezde ifade edilen avantajlarından dolayı bazı analizlerde kullanılmasının getireceği yararlar yadsınamaz.

KAYNAKLAR

- [1] **Berglund, M., Baxter, D.C.**, 1992. Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **47**, 1567-1586.
- [2] **Kurfürst, U.**, 1998. Solid Sample Analysis, Springer-Verlag, Berlin, Germany
- [3] **Miller-Ihli, N.J.**, 1992. Solid analysis by GFAAS, *Anal. Chem.*, **64**, 964-968.
- [4] **Alkemade, C.T.J., Milatz, J.M.W.**, 1955. Double beam method of spectral selection with flames, *Appl.Sci.REs.*, **B4**, 288-289.
- [5] **Walsh, A.**, 1955. Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, *Spectrochimica Acta.*, **7**, 108-117.
- [6] **Rettberg, T.M., Holcombe, J.A.**, 1986. Direct analysis of solids by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a second surface atomizer, *Anal. Chem.*, **58**, 1462-1467.
- [7] **L'vov, B.V.**, 1959. An investigation of atomic absorption spectra by complete vaporization of a substance in a graphite cell, *Inzh. Fiz. Zh.*, **2**, 44-52.
- [8] **L'vov, B.V.**, 1970. Atomic absorption spectrochemical analysis, Adam Hilger, London.
- [9] **Langmyhr, F.J.**, 1977. Direct Atomic Absorption Spectrometric Analysis of Jeological Materials; A Review, *Talanta*, **24**, 277-282.
- [10] **Hadeishi, T., McLaughlin, R.**, 1985. Direct ZAAS analysis of solid samples: Early development, *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **322**, 657-659.
- [11] **Kurfürst, U., Grobecker, K.H.**, 1981. Feststoffanalytik mit der Zeeman-AAS, *Laborpraxis.*, **5**, 28-31.
- [12] **Atsuya, I., Itoh, K.**, 1983. The use of an inner miniature cup for direct determination of powdered biological samples by atomic absorption spectrometry, *Spectrochim.Acta B*, **38**, :1259-1264.
- [13] **Kurfürst, U., Pauwels, J., Grobecker, K.H., Stoeppler, M., Muntau, H.**, 1993. Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials- determination and statistical evaluation, *Fresenius J.Anal.Chem.*, **345**, 112-120.

- [14] **Miller-Ihli, N.J.**, 1992. A systematic approach to ultrasonic slurry GFAAS, *At. Spectrosc.*, **13**, 1-6.
- [15] **Langmyhr, F.J.**, 1979. Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrometry, *Analyst*, **104**, 993-1016.
- [16] **Kurfüst, U., Grobecker, K.H.**, 1982. Automatisierte Schwermetallanalyse mit der AAS-naBchemisch oder direkt aus dem Feststoff?, *GIT Fachz. Lab.*, **26**, 825-830.
- [17] **Backmann, F., Karlsson, R.W.**, 1979. Determination of lead, bismuth, zinc, and antimony in steel and nickel-base alloys by atomic absorption spectrometry using direct atomization of solid samples in a graphite furnace, *Analyst*, **104**, 1017-1029.
- [18] **Dolinsek, F., Stupar, J., Vrscaj, V.**, 1991. Direct determination of cadmium and lead in geological and plant materials by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 653-660.
- [19] **Hwang, J.Y., Thomas, G.P.**, 1974. New generation flameless AA atomizer, *Am. Lab.*, **6**, 42-45
- [20] **Kurfürst, U.**, 1983. Investigation on the analysis of heavy metals in solids by direct Zeeman atomic absorption spectroscopy 3. Importance of the graphite boat technique for the analysis of solids, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **316**, 1-7
- [21] **Voelkopf, U., Grobowski, Z., Tamm, R., Welz, B.**, 1985. Solid sampling in graphite furnace AAS using the central probe technique, *Analyst*, **110**, 573-577
- [22] **Lucker, E., Kreuzer, W., Busche, C.**, 1989. Solid sampling analysis and autoprobe-GFAAS. 1. Certified and lab-internal standardized references, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 176-188
- [23] **Nowka, R., Müller, H.**, 1997. Direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a transversely heated graphite atomizer and D₂ background correction system (SS-GFAAS), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**, 533-540
- [24] **Belyaev, Y.I., Ivantsov, L.M., Karyakin, A.V., Pham Hung Phi, Shemet, V.V.**, 1968. The use of a d.c. arc for trace analysis by atomic absorption, *Zh. Anal. Khim.*, **23**, 508-514.

- [25] Malykh, V.D., Menshiov, V.J., Morozov, V.N., Shipiysyn, S.A., 1972. Possible use of an a.c arc in atomic absorption analysis, *Zh. Prikl.Spektrosk.*, **16**, 12-16.
- [26] Wennrich, R., Dittrich, K., 1982. Simultaneous determination of traces in solid samples with laser AAS, *Spectrochim. Acta B*, **37**, 913 .
- [27].Schrön, W., Bombach, G., Beuge, P., 1983. Rapid method for determination of trace elements in geological samples by flameless atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **39**, 1269.
- [28] Russell, B.J., Walsh, A., 1959. Resonance radiation from hollow cathode, *Spectrochim. Acta* , **15**, 883-885.
- [29] Walsh, A., 1973. Atomic absorption methods for direct analysis of metals and alloys, *Appl.Spectrosc. Acta.*, **27**, 335-341.
- [30] Kaigorodov, V.A., 1975. Use of absorption analysis to study transparent conducting and light-filtering coatings on covers of pulsed lamps, *Zh.Prikl.Spektrosk.*, **23**, 389-392.
- [31] Kaigorodov, V.A., Grishko, G.A., 1977. Atomic absorption gun, *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 205-211.
- [32] Brown, G.N., Styris, D.L., Hinds, M.W., 1995. Mechanisms controlling direct solid sampling of silicon from gold samples by electrothermal atomic absorption spectrometry.-Part 2.Atomization from aqueous and solid samples, *J.Anal.At.Spectrom.*, **10**, 527-530.
- [33] Hinds, M.W., 1993. Determination of gold , palladium and platinum in high purity silver by different solid sampling GFAAS methods, *Spectrochimica Acta B*, **48**, 435-445.
- [34] Langmyhr, F.J., Solberg, R., Wold, L.T., 1974. Atomic absorption determination of silver, bismuth and cadmium in sulfide ores by direct atomization from the solid state, *Anal. Chim. Acta.*, **69**, 267-273.
- [35] Welz, B., Sperling, M., 1999. Atomic Absorption Spectrometry, Wiley, Weinheim
- [36] Belarra, M.A., Crespo, C., Martinez-Garbayo , M.P., Castillo, J.R., 1997. Direct determination of metals by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Does sample mass influence the analytical results, *Spectrochim. Acta B*, **52**, 1855-1860.

- [37] **Bagschik, U., Quack, D., Stoeppler, M.**, 1990. Homogeneity studies in variety of reference materials using solid sampling Zeeman graphite-furnace AAS, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **338**, 386–389.
- [38] **Holcombe, J.A., Wang, P.**, 1993. Direct solid sample analysis using pressure regulated electrothermal atomization with atomic absorption spectrometry, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **346**, 1047–1053.
- [39] **Pauwels, J., Hoffmann, C., Vandecasteele, C.**, 1994. Calibration of solid sampling Zeeman atomic absorption spectrophotometer by extrapolation to zero matrix, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **348**, 411–417.
- [40] **Lucker, E., Schuirer, O.**, 1996. Sources of error in direct solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry analysis of biological samples with high water content, *Spectrochim. Acta B*, **51**, 201–208.
- [41] **World Health Organization**, 1996. *Trace elements in human nutrition and health*, Geneva
- [42] **L'vov, B.V., Khartsyzov, A.D.**, 1969. Atomic absorption determination of phosphorus in a graphite cuvette, *Zh.Prikl.Spektrosk.*, **11**, 9.
- [43] **Curtius, A.J., Schlemmer, G., Welz, B.**, 1987. Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry. 2. Comparisons of different modifiers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2**, 115–124

ÖZGEÇMİŞ

Nihat COŞKUN 1967 yılında Posof'ta (Ardahan) doğdu. 1984 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden 1989 yılında mezun oldu. Askerlik görevi öncesi bir özel eğitim kurumunda bir yıl süreyle Kimya Öğretmenliği yaptı. 1990–1991 yılları arasında Levazım Asteğmen olarak askerlik görevini tamamladı. 1991–1996 yılları arasında Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesinde Kimya Öğretmeni olarak çalıştı. Öğretmenlik yaparken yüksek lisans eğitimine başlayarak 1996 yılında İTÜ Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalından yüksek lisan derecesini aldı. Aynı yılın Eylül ayında İTÜ Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Doktora programına başlayıp kurumlar arası nakil yaptırarak öğretmenlikten ayrıldı ve İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya ABD araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı.