

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN KATI ÖRNEKLEMELİ YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ
SÜREKLİ IŞIK KAYNAKLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE CAMLARDA KURŞUN ANALİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seda DEMİR**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUDAN KATI ÖRNEKLEMELİ YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ
SÜREKLİ IŞIK KAYNAKLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE CAMLARDA KURŞUN ANALİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seda DEMİR
(509081229)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 MAYIS 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 HAZİRAN 2011**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa Özcan (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Süleyman Akman (İTÜ)
Yar. Doç. Dr. Nihat Coşkun (GÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca beni yönlendiren, destek veren çok değerli hocam Doç.Dr. Mustafa Özcan'a, saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Süleyman Akman ve Prof. Dr. Mustafa Çulha'ya sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca her zaman yanımda olup bana destek veren, ilgi ve sevgilerini esirgemeyen babam Sadri Demir'e, annem Şermin Demir'e, kardeşim Yasin Demir'e ve Taha Keleştemur'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran 2011

Seda DEMİR
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. CAM HAKKINDA GENEL BİLGİ	3
2.1 Camın Tarihi	3
2.2 Camın Özellikleri	4
2.2.1 Optik özellikler	4
2.2.2 Elektriksel özellikler	4
2.2.3 Kimyasal özellikler	4
2.2.4 Isıl özellikler	4
2.2.5 Mekanik özellikler	4
2.3 Cam Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	5
2.3.1 Düz cam	5
2.3.2 Şişe/Sınai kap	5
2.3.3 Züccaciye ürünleri.....	5
2.3.4 Kristal	6
2.4 Camda Renk Oluşumu	6
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	7
3.1 Tarihçe.....	7
3.2 Absorpsiyonun Temel Kuralları	7
3.3 Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi.....	8
3.3.1 Tabii hat genişlemesi	9
3.3.2 Doppler genişlemesi.....	9
3.3.3 Basınç genişlemesi	10
3.3.4 İnce yapı genişlemesi	10
3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS).....	11
3.4.1 Işın kaynakları.....	12
3.4.1.1 Sürekli ışın kaynakları	12
3.5 Katı Örnekler İçin Atomlaştırıcı Sistemler	12
3.5.1 Alev kullanılarak atomlaştırma	13
3.5.1.1 Grafit küvet- L'vov 1959-1967	13
3.5.1.2 Alev içinde grafit çubuk-L'vov 1969	13
3.5.1.3 Alev içinde kapsül - Katskov, Kruglikova , L'vov 1974	14
3.5.2 Elektrikle ısıtılmış hücrelerde atomlaştırma	14
3.5.2.1 Mini massman grafit kap	15
3.5.2.2 Mikrobotlar	16
3.5.2.3 Platform bot	16

3.5.2.4 Minyatür kap	17
3.5.2.5 Tüp içinde kap	17
3.5.2.6 Katı örnek probu	18
3.5.2.7 Örnekleyici platform	18
3.5.3 DC veya AC Ark ya da DC veya AC plazma kullanılarak atomlaştırma .	19
3.5.4 Lazer kullanılarak atomlaştırma.....	19
3.5.5 Katodik tozlaşma ile atomlaştırma.....	19
3.5.6 Diğer metotlarla atomlaştırma.....	20
3.6 Monokromatörler.....	20
3.7 Dedektörler.....	20
3.8 Doğrudan Katıların Analizinde Kalibrasyon.....	21
3.8.1 Referans maddelerin kullanımı	21
3.8.1.1 Referans çözeltilerin kullanımı ile kalibrasyon	21
3.8.1.2 Standart referans madde (CRM) kullanımı ile kalibrasyon	22
3.8.1.3 Sentetik referans madde oluşturarak kalibrasyon	22
3.8.2 Standart ekleme metodu	23
3.9 Girişimler.....	23
3.9.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri	23
3.9.1.1 Çift hat yöntemi	25
3.9.1.2 Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi	25
3.9.1.3 Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi	25
3.9.1.4 Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi	26
3.9.2 Spektral olmayan girişimler	30
3.10 Modifier Kullanımı.....	31
4. KATILARIN DOĞRUDAN ANALİZİ	33
4.1 Analiz ve Katıların Doğrudan Analizi.....	33
4.2 AAS ile Katı Analizin Gelişimi.....	34
4.3 Doğrudan Katı Analizin Avantajları	36
5. DENEYSEL KISIM	37
5.1 Kullanılan Kimyasallar.....	37
5.2 Kullanılan Cihazlar.....	37
5.3 Deneyin Yapılışı.....	38
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	39
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
XRF	: X Işınları Floresansı
IR	: Infrared Spektrofotometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SS-GFAAS	: Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CRM	: Sertifikalı Referans Madde
CCD	: Charge Coupled Device

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Bir katı örneğin farklı tekniklerle GFAAS de analiz basamakları	34
Çizelge 5.1 : SSA600 katı örnekleyicili ContrAA 700 Analytik Jena AAS’de kullanılan grafit fırın programı.....	37
Çizelge 5.2 : Cam örneklerinin çözünürleştirilmesi için Analytik-Jena AG mikrodalga fırında kullanılan çözünürleştirme programı.....	38
Çizelge 6.1 : 283,306 nm’de NIST SRM 612 cam standart maddesinin içerdiği kurşun konsantrasyonun sıvı kurşun standardına karşı ppm cinsinden 6 farklı günde tayin sonuçları	47
Çizelge 6.2 : NIST SRM 612 cam referans maddesinin farklı analizler sonucu hesaplanan konsantrasyonları.....	47
Çizelge 6.3 : 1. Cam örneği ve 2. Cam örneğinin içerdikleri Pb konsantrasyonu tayin sonuçları	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi	11
Şekil 3.2 : Grafit küvet; 1.Grafit tüp fırın 2. Örnek içeren grafit elektrot 3,4. Transformer.....	13
Şekil 3.3 : Alev içinde grafit çubuk; 1.Örnek içeren grafit çubuk 2. Meker yanıcı 3. Alev 4. Işığın kesiti 5.Transformer	13
Şekil 3.4 : Öğütülmüş örneklerin buharlaştırılması için tasarlanmış bir sistem.....	14
Şekil 3.5 : Alev içinde kapsül; 1.Kapsül 2. Grafit tutucu 3. Meker yanıcı 4. Alev 5. Işık demeti 6.Transformer	14
Şekil 3.6 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması	15
Şekil 3.7 : Mini massman grafit kap	15
Şekil 3.8 : Mikrobotlar.....	16
Şekil 3.9 : Platform bot.....	16
Şekil 3.10 : Minyatür kap	17
Şekil 3.11 : Tüp içinde kap	17
Şekil 3.12 : Katı örnek probu.....	18
Şekil 3.13 : Örnekleyici platform	18
Şekil 3.14 : Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.15 : Döteryum lambası (D ₂) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi	26
Şekil 3.16 : Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması	27
Şekil 3.17 : Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği.....	28
Şekil 3.18 : Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı (b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı	29
Şekil 6.1 : NIST SRM 612 katı cam standardının içerdiği kurşun elementinin farklı dalga boylarında (205,328 nm, 217,0005 nm, 283,306 nm) çeşitli ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklık programlarında, absorbans-zaman grafiklerinde verdiği pikler.....	39
Şekil 6.2 : NIST SRM 612 katı cam standardının içerdiği kurşun elementinin üç farklı dalga boyunda (205,328 nm, 217,0005 nm, 283,306 nm), modifierlı ortamda çeşitli ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklık programları uygulanarak, absorbans-zaman grafiklerinde verdikleri pikler.....	40
Şekil 6.3 : Modifierlı NIST SRM 612 cam standardı için 283,306 nm’de ön atomlaşma (A) ve atomlaşma sıcaklığı (B) taraması yapılmış sıcaklık-absorbans grafikleri.....	41
Şekil 6.4 : Modifierlı NIST SRM 612 cam standardının 283,306 nm’de farklı ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklıklarında, absorbans-zaman grafiklerinde verdikleri pikler.....	42

Şekil 6.5 : 283,306 nm’de sıvı kurşun standartları için modifierlı ortamda ön atomlaşma (A) ve atomlaşma sıcaklığı (B) taraması absorbands-sıcaklık grafikleri.....	43
Şekil 6.6 : 283,306 nm’de sıvı kurşun standartları için modifierlı ortamda farklı ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklıklarında absorbands-zaman grafiğindeki pik şekilleri.....	44
Şekil 6.7 : Farklı dalga boylarında (205,328 nm, 283,306 nm, 217,0005 nm) çeşitli konsantrasyonlarda sıvı kurşun standart çözeltilerinin absorbands-konsantras- yon grafiği.....	45
Şekil 6.8 : NIST SRM 612 referans maddesinin 217,0005 nm (A), 283,306 nm (B) ve 205,328 nm (C) dalga boylarında tartım taramaları.....	45
Şekil 6.9 : 1. ve 2. Cam örnekleri için 205,328 nm ve 283,306 nm’de modifierlı ve modifiersız okumalarda elde edilen pik şekilleri.....	48
Şekil 6.10 : 1. ve 2. Cam örneği için 283,306 nm’de modifierlı okumalarda elde edilen pik şekillerinin 3D görüntüleri.....	49
Şekil 6. 11 : 283,306 nm’de cam örneği-1 (A) ve cam örneği-2 (C) ve 205.328 nm’de cam örneği-1 (B) ve cam örneği-2 (D) için tartım miktarı taramalarını gösteren grafikler.....	50

DOĞRUDAN KATI ÖRNEKLEMELİ YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ SÜREKLİ IŞIK KAYNAKLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE CAMLARDA KURŞUN ANALİZİ

ÖZET

Günlük hayatta çok sıkça kullanılan cam, amorf yapılı, genellikle kristalleşmeden katılaştıran inorganik bir çözüldür. Kimyasal formül olarak SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , PbO , B_2O_3 gibi çeşitli oksitlerin belirli oranlarda karışımıdır. Camların özellikleri bileşimlerine göre farklılıklar gösterir. Borosilikat camları ısıya karşı dayanıklı iken PbO camın kırılma indisini artırır ve kristal camlarda ışığın renklerine ayrılmasını sağlar. Bazı metal oksitleri cama renk verir. Renklendirici oksitler karıştırılarak farklı renk ve tonlar elde diledilir. Örneğin demir oksit yeşil veya sarımsı renk verirken manganez oksit mor renk sağlar.

Cam analizleri Atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS), X ışınları difraksiyonu (XRD), X ışınları Floresansı (XRF), UV-Vis Moleküler absorpsiyon spektrofotometresi, Infrared Spektrofotometre (IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi çeşitli analitik yöntem ve cihazlar kullanılarak yapılabilir.

AAS ile element analizlerinde örnekler bir çözünürleştirme işlemi sonrasında cihaza sıvı olarak verilir. Ancak son yıllarda doğrudan katı örneklemeli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi de geliştirilmiştir. Katı örneklemeli AAS örnekleri çözünürleştirmeye gerek duymadan örneğin cihaza doğrudan katı olarak verilmesine uygun yeni bir tekniktir. Böylece örneğin kirlenme riski ve analitik hatalar azalmakta, analiz süresi kısalmaktadır.

Cam oldukça zor çözünebilen, çözme işlemi için kuvvetli ve zararlı asitlerin kullanılmasını gerektiren bir maddedir. Bu çalışmada camda element analizlerinde, mevcut analiz yöntemlerine alternatif olarak, doğrudan katı örneklemeli AAS'nin kullanımı araştırılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, element içeriği bilinen NIST SRM 612 cam standart referans maddesi kullanarak Doğrudan katı örneklemeli AAS de Pb elementi analizleri için uygun dalga boyu, uygulanan sıcaklık programı-ölçüm süresi, numune tartım aralığı, modifier kullanımı gibi çeşitli aletsel parametreler belirlenerek, sıvı standartlara kalibrasyon grafiği gibi sonuçların doğruluğuna etki eden faktörler araştırılmıştır. Yöntem geliştirilmesi sonrası iki adet cam örneğinde Pb konsantrasyonu Doğrudan katı örneklemeli AAS ile tayin edilerek, sonuçlar cam örneklerinin çözünürleştirilmesi sonucu okunan Pb konsantrasyonları ile karşılaştırılmıştır.

LEAD ANALYSIS IN GLASS BY DIRECT SOLID SAMPLING HIGH RESOLUTION CONTINUOUS SOURCE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER

SUMMARY

Glass is used more frequently in daily life, and it is an inorganic amorphous solution. It is a chemical mixture of some oxides like SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , PbO , B_2O_3 . Glasses differ from each other depending on their components. Glasses containing borosilicate are resistant to heat. PbO gives high refractive index and provide the diffraction of light in crystals. Some metal oxides give colors. Different colors can be obtained by mixing these oxides. For example iron oxide gives green-yellow color and manganese oxide gives violet.

Glasses can be analyzed by atomic absorption spectrophotometer, (AAS), X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), UV-Vis molecular absorption spectrophotometer, Infrared spectrophotometer and Scanning electron microscope (SEM).

In the analysis of the elements by AAS, samples generally must be in a solution but Direct Solid Sampling Atomic absorption spectrometer (SS-GFAAS) has developed recently, and samples can be introduced as a solid without dissolving in to graphite furnace directly in this technique. Thus dissolving step of the sample is avoided, the contamination risk, errors and analysis time are reduced.

In this study a new method for the determination of Pb in glass samples with solid sampling atomic absorption spectrometry was developed. For this purpose different experimental parameters such as sample weight which introduced to SS-GFAAS, pyrolysis temperatures, using modifier, using liquid Standard calibration and also wavelength were investigated in the analysis of Pb in NIST SRM 612 Glass Reference Materials by SS-GFAAS and the optimum conditions were determined. After development the method, 2 glass samples were analyzed and results are compared with the dissolved glass samples' Pb concentrations.

1. GİRİŞ

Cam günlük hayatta oldukça sık kullandığımız malzemelerden biridir. Camın bileşimi onun orijini hakkında bize oldukça önemli bilgiler verir. Cam örneklerinin analizleri arkeolojide [1], adli olayların aydınlatılmasında çok önemli bir yere sahiptir. Olay yeri incelemede en önemli fiziksel delillerden birisidir. Cam şişe, yaralama veya cinayet silahı olarak kullanıldığında, olay yerinde bulunan cam parçaları kurbanın vücudundan çıkarılan cam parçaları ile karşılaştırılmalıdır. Eğer iki örnek karşılaştırıldığında aynı kaynaklı oldukları tespit edilirse kurban ile zanlı arasındaki ilişkiyi açıklayan kullanılabilir fiziksel delillerden biri olarak dosyaya geçmektedir [2, 3]. Cam parçalarının adli olarak incelenmesi genel olarak renk ve kalınlıklarının karşılaştırılması ve fiziksel özelliklerinin hesaplanması (refraktif indeks, yoğunluk ve orijinal yüzeyinin mikroskop altında incelenmesi [4]) ile yapılmaktadır [5-8]. Camların elementel analizleri çok farklı tekniklerle yapılabilmektedir. ICP-MS ile yapılan analizler, özellikle arkeolojik kazılar sonucu bulunan maddelerin incelenmesi açısından, gittikçe yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [9-13]. Genel olarak tüm elementlerin analizlerinde düşük tayin sınırına sahip olan LA-ICP-MS, adli cam örneklerinin incelenmesinde de kullanılması uygun olan bir metoddur [14]. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin (FAAS) cam analizlerindeki ilk uygulamaları yaklaşık olarak 1960'ların ortalarında araştırılmıştır [15-17]. Bu araştırma demir, nikel, kobalt, bakır [18] ve kurşun [19, 20] gibi eser elementlerin analizini de içermektedir. Camlarda eser element analizleri Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinin de (GFAAS) çalışma alanına girmektedir. GFAAS'de camlarda eser element analizlerinde ön zenginleştirme yöntemi kullanılmıştır [21-23], fakat yüksek saflıktaki camlarda bile girişimler gözlenmiştir [24, 25]. Camlarda kurşun, bizmut, gümüş gibi eser elementlerin doğrudan katı örneklemeli AAS ile analizleri ilk defa 1984 rapor edilmiştir [26]. Cam analizleri slurry tekniği ile yapılmaya da uygundur. Camlarda kurşunun bu şekilde başarılı tayinleri mevcuttur [27].

Bu çalışmada camda element analizlerinde herhangi bir çözünürleştirme işlemi uygulanmadan Doğrudan katı örneklemeli GFAAS kullanımı araştırılmıştır. Camın çözünürleştirilmesi işlemi birçok dezavantaj içermektedir; çözünürleştirme işlemi için zararlı kimyasal kullanımı gerekmektedir ve bu işlemler zaman kaybına sebep olmaktadır. Doğrudan katı örneklemeli teknik ile numuneyi analize hazırlamak için gerekli olan tüm bu ön muamele işlemlerine gerek kalmadan, cam örnekleri sadece öğütme işlemi gerçekleştirilerek analiz yapılabilir. Bunların yanı sıra doğrudan katı örneklemeli analiz yöntemi yüksek hassasiyet, kolay örnek hazırlama, düşük kontaminasyon riski gibi avantajlar içermektedir. Yaş analiz metodunda örneği çözmek için kullanılan asitler, eser elementlerin analizi sırasında girişimlere sebep olabilmektedir, doğrudan katı örneklemeli analizde örnekler asitle muamele edilmediğinden dolayı girişimler en aza indirilmiş olmaktadır. Doğrudan katı örneklemeli analiz yönteminin diğer avantajları ise düşük dedeksiyon limitleri ve küçük örnek hacminde çalışabilme ihtimalidir [28-30].

Bu çalışmada Doğrudan katı örneklemeli GFAAS ile camda kurşun analizleri için yöntem geliştirilmesi araştırılmıştır.

Kurşun içerikli camlar kristal yapımında kullanılmaktadır, üstün optik özelliklere sahip olduklarından kaliteli ayna yapımında kullanılır. PbO camın kırılma indisini arttırmak amacıyla camların içerisine katılmaktadır bu sayede kristal camlarda ışığın renklere ayrılması sağlanmaktadır. Kurşun katkılı camlar mora dönük bir renktedirler, tamamlayıcı renklerle birlikte kristal cam en beyaz cam olma özelliğini kazanmaktadır [31].

Kurşun analizi yapmak için NIST SRM 612 cam referansı ve 2 farklı cam örneği kullanılmıştır. Katı örneklemeli GFAAS de kurşun analizlerinde farklı dalga boyları (283.306 nm, 205.328 nm ve 217.0005 nm) ve çeşitli aletsel parametreler denenmiş, doğru sonuçlar alabilmek için en uygun aletsel koşullar bulunmaya çalışılmıştır. Her bir cam örneği ve dalga boyu için, ön atomlaşma sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığı, cam örneğin tartım miktarı taramaları yapılmış, modifier kullanımı denenmiştir. Gerekli tüm ön çalışmalar yapıldıktan sonra uygun koşullar belirlenmiş ve camda kurşunun kantitatif analizine geçilmiştir. Kantitatif analizde cam örnekleri hem sıvı standartlara, hem de NIST SRM 612 referans maddesine göre okunmuş ve içerdikleri kurşun konsantrasyonları belirlenmiştir.

2. CAM HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Camın Tarihi [32]

Cam, doğal hammaddelerin ergitilmesi ile elde edilmektedir. İçeriğindeki en önemli hammadde silikadır (SiO_2). Camın içerdığı diğer hammaddeler; sodyum karbonat, soda (NaCO_3) ve deniz organizmalarının kalıntılarının fosilleşmesi ile oluşmuş kireçtaşıdır (CaCO_3).

İnsanların cam yapmayı ne zaman keşfettiği tam olarak bilinmemektedir. Arkeolojik kazılardan elde edilen bilgilere dayanılarak, insanların cam üretimini keşfetmeden önce doğanın kendisi tarafından oluşturulan camları kendi ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla balta, bıçak ve ok olarak kullandığı ortaya çıkarılmıştır.

M. ve G. Payton 1976'da, camın ilk olarak M.Ö. 3000 yıllarında Anadolu'da yapılmış olabileceğini belirtmektedirler, fakat en eski cam kırıntıları Mısır'da bulunmuş ve bunların 4000 yıl önce yapıldığı tahmin edilmektedir.

İlk cam eserleri Mısır'da 18. Firavunlar döneminde (M.Ö. 1570-1370) yapılmıştır. Mısır'dan sonra cam üretimi Roma İmparatorluğu döneminde Avrupa'ya yayılmıştır. İlk düz camda Roma döneminde üretilmiştir. Doğu'da 10.y.y.'a kadar camcılığın merkezi İskenderiye, 15. y.y.'da Şam olmuştur, ayrıca İslamiyet'ten sonra camcılık İran'da da gelişmiştir.

Cam teknolojisinin 16.y.y.'dan sonra camcılığın Avrupa'ya yayılmasından sonra gelişmiştir. Sanayinin gelişmesi ile birlikte 18.y.y.'ın sonlarında Avrupa'da şişe üretimi yaygınlaşmıştır ve 1825 yılında cam presi geliştirilmiştir. Cam fırını teknolojisindeki gelişmelerde cam üretiminin hızla artmasında çok önemli bir rol üstlenmiştir. Cam üretiminde günümüzde kullandığımız teknolojiler özellikle 1820-1920 yılları arasında geliştirilmiştir.

2.2 Camın Özellikleri [33]

2.2.1 Optik özellikler

Geçirgenlik, ışığın camın içerisinden geçmesidir. Bu özellik özellikle pencere camlarında görülmektedir. Yansıma, ışığın bir yüzeye çarpıp geri dönmesidir. Yansıma özelliği aynalar için önemlidir. Yansıma olmadığı durumlarda camın diğer bir optik özelliği olan soğurma gerçekleşir. Işık demetinin bir kısmı camdan geçerken bir kısmı da cam tarafından soğurulur ve cam soğurulan renkte algılanır.

Camın diğer bir optik özelliği olan kırılma, ışığın sapma miktarı, kullanılan prizma ya da merceklerin şeklinin değişmesiyle veya camın kimyasal bileşimlerinin değiştirilmesiyle kırılma indisinde meydana gelen fark aracılığıyla değiştirilebilir.

2.2.2 Elektriksel özellikler

Cam yüksek elektrik direncine sahiptir ve elektrik geçirmez, bu özelliği ile izolatör olarak kullanılabilir.

2.2.3 Kimyasal özellikler

Cam başka maddelerle reaksiyona girmemektedir ve bu özelliğine “Kimyasal Dayanıklılık” denilmektedir. Laboratuarlarda ve kimyasal işlemler sırasında kullanılan camların bu özelliğe sahip olması beklenmektedir.

2.2.4 Isıl özellikler

Isıl Genleşme madde ısıtıldığında boyutunda meydana gelen artıştır. Camda bölgesel olarak ısı değişiminde farklılıklar gözlemlendiğinde gerilme meydana gelir ve bu gerilme camın kırılmasına sebep olmaktadır. Kırılmaya karşı gösterilen dirence “Termik Şok” denilmektedir.

2.2.5 Mekanik özellikler

Mekanik dayanıklılık, aşınmaya karşı direnç ve rijidlik camın mekanik özellikleridir. Camın kırılmaya karşı göstereceği dirence mekanik dayanıklılık, esnemeye karşı göstereceği dirence ise rijidlik denilmektedir.

2.3 Cam Üretiminde Kullanılan Hammaddeler [34]

2.3.1 Düz cam

Temel kullanım alanını pencere camlarının oluşturduğu bu gruba, düzcam, buzlu cam ve telli cam dahildir. Düz cam üretiminde kullanılan hammaddeler (Kg/100 Kg cam için(cam kırığı hariç); kum (68-74), feldspat (0-0.50), kalker (2,5-7,5), dolomit (17,5-21,5), soda (21,5-24), sodyum sülfat (1,5-3,5). buna göre harman randımanı yaklaşık %80-84'tür. Ayrıca harman % 20-35 arasında cam kırığı ilave edilir.

Renkli buzlu cam üretiminde istenilen renge göre kromit, demir oksit, kükürt, kömür, kobalt oksit, bakır oksit, nikel oksit, çinko selenit, titanyum oksit, mangan oksit, kadmiyum sülfür, çinko oksit, seryum oksit, arsenik oksit, sodyum nitrat ilave edilir.

2.3.2 Şişe/Sıai kap

Her türlü gıda, ilaç, kozmetik ve benzeri ürünlerin muhafazasında kullanılan cam ürünleri bu gruba girmektedir. Kullanılan hammaddeler (Kg/100 Kg cam için(cam kırığı hariç); kum (68-75), feldspat (0-6), kalker (4-11), dolomit (12-19), soda (20,5-19), sodyum sülfat (1-2). Ayrıca üretilen mamülün rengine göre renk giderici veya renklendirici niteliinde; kg/100 kg cam için; nitrat; 2, arsenik oksit; 0,06, çinko selenit; 0,006, kobalt oksit; 0,00015, demir oksit; 0,20, pirit; 0,60, kömür; 0,30, kükürt; 0,30, kromit; 0,20, krom oksit; 0,20, kalsiyum florür; 0,50.

2.3.3 Züccaciye ürünleri

Züccaciye ürünleri, soda-kireç camından ve kurşunlu kristal camdan imal edilir. Kullanılan hammaddeler (Kg/100 Kg cam için(cam kırığı hariç); kum (67-72), feldspat (0-0,7), aluminyum oksit (0-0,1), kalker (5,5-15), dolomit (0-17), potasyum karbonat (0-13), baryum karbonat (0-5,5), sülfat (0-1,0), nitrat (1-3), boraks (0-3), arsenik oksit (0,040-0,25), soda (15-23). Ayrıca renk giderici maddeler olarak çinko selenit, kobalt oksit ve nikel oksit gibi maddeler kullanılır. Ürün kalitesine bağlı olarak kurşun oksit, kalsiyum florür, çinko oksit gibi hammaddeler kullanılabilir. Renkli züccaciye ürünlerde ise kobalt oksit, bakır oksit, nikel oksit, mangan oksit, krom oksit, demir oksit, seryum oksit, selentum oksit gibi renk verici maddeler kullanılır.

2.3.4 Kristal

Kristal ürünler için kullanılan hammaddeler (Kg/100 Kg cam için(cam kırığı hariç); kuvarsit (56-65), sülyen (18,5-32,5), soda (0-0,2), potasyum karbonat (17-21,5), boraks (0-1,5), sodyum nitrat (0-0,4), arsenik oksit (0-0,3).

2.4 Camda Renk Oluşumu [35]

Işık demetinin cam yüzeyine düşüp cam ile etkileşmesi sonucu renk oluşmaktadır. Işık demeti cam yüzeyine gönderildiğinde bir kısmı cam tarafından emilir, bir kısmı geri yansır, kalan kısım ise camdan geçer. Görünür bölgenin belli bir kısmında cam tarafından ışık daha çok absorbe edilir ya da dağıtılırsa, geri kalan kısımdaki ışık geçirimi daha fazla olur ve cam bu bölgeye tekabül eden renkte görünür. Görünür bölgenin tüm dalga boylarında ışık geçirimi aynı olduğunda camda renk oluşumu görünmez. Beyaz, siyah ve gri camdan geçen ışığın seviyesini belirtmektedir, renk olarak adlandırılmamaktadır.

Elektronların, iyonların ve iyon gruplarının farklı düzenlenmesi sonucu renk oluşumunda farklılıklar görülebilir. Örneğin SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ve GeO camları içindeki renkler birbirinden farklı olabilmektedir. Işığın cam tarafından absorbe edilmesini sağlayan iyon grupları, atomlar ve elektronlar “Renk Merkezi” olarak adlandırılmaktadır. Elektron, renk merkezinde, düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine geçiş yapması için gereken enerjiyi bir ışık fotonunun emilmesinden sağlamaktadır. Cam teknolojisinde renklendirici olarak periyodik tabloda geçiş elementleri önemlidir. Birinci geçiş elementlerinin renk merkezlerinde renk oluşumu 3d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Metallerin renk verme özellikleri elektronunun sayılarına ve yapı içerisinde düzenlenişlerine göre değişiklik göstermektedir. Ce, Ne, Er, Pr, Ho ve Th gibi nadir toprak elementlerinde 4f orbitalleri renk oluşumuna neden olmaktadır ve bu orbitaller iyon içerisinde oldukça derinde yer alırlar, elektronlar ise daha üstteki 4d elektronlarının kabukları tarafından korunmaktadırlar. Bu olay sonucunda nadir toprak renkleri iyonik çevreden çok fazla etkilenmezler. Renklendirici oksitler, camlara renk vermeleri amacıyla kullanılmaktadır. Fe, Cu, Ni gibi metal bileşikler bir sıvıda çözündüğünde kendi karakteristik rengini cama vermektedir. Renklendirici miktarının yoğunluğu değiştikçe cama verdiği renkte o oranda değişmektedir. Renklendirici oksitler karıştırılarak camlarda farklı renk ve renk tonları elde edilebilmektedir [35].

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1 Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi yirminci yüzyılın başlarında bilim adamları tarafından geliştirilmeye başlanmış olup kimyasal analize uygulanması ilk olarak 1955 yılında Avustralya'da Walsh [36] tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle gerçekleşmiştir. Ayrıca aynı yıllarda Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu tavsiye edilmiştir [37, 38]. İlk ticari aletler 1960 yılında piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile genişlemiştir [39].

3.2 Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine geçerek uyarılmış olur. Plank eşitliğine göre:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (3.1)$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h =Planck sabiti

ν =Absorplanan ışının frekansı

c =Işın hızı

λ =Absorplanan ışının dalgaboyu

Lambert 1760 yılında homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu fakat ortama gelen (I_o) ve ortamı terk eden (I) ışığın şiddetlerinin oranından bağımsız olduğu bulunmuştur [37].

$$I=I_0.e^{-xd} \quad (3.2)$$

x ışının ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x=k.c \quad (3.3)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A=\log I_0/I=k.c.d \quad (3.4)$$

A=Absorbans

I_0 =Gelen ışının şiddeti

I=Ortamı terkeden ışının şiddeti

k=Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

c=Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d=Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

3.3 Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Planck eşitliğine göre (3.1) bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınları absorplar ve uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçer. Temel hale tekrar dönerken absorpladığı enerjiyi ışın şeklinde geri verir, bu olaya emisyon denilmektedir [40]. Atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [41]:

- 1) Tabii hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

3.3.1 Tabii hat genişlemesi

Kuantum mekaniğine göre bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1 - E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Uyarılma sonucunda tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı ($\Delta E_1 + \Delta E_2$) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre E_1 ve E_2 seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = h/2\pi \quad (3.5)$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = h/2\pi \quad (3.6)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği (veya toplam belirsizlik),

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h/2\pi \quad (3.7)$$

veya

$$\Delta \nu N = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot 1/2\pi \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1 sonsuzdur. Bu durumda,

$$\Delta \nu N = (1/\Delta t_2) \cdot 1/2\pi \quad (3.9)$$

olur. (3.9) eşitliğine göre E_1 - E_2 geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde ve diğer etkenlerin yanında oldukça küçüktür [41].

3.3.2 Doppler genişlemesi

Doppler genişlemesi atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Absorpsiyon frekansı absorplama yapan atomların ışık kaynağına hareketi sonucu değişmektedir. Absorpsiyon yapan atomlar ışık kaynağına yaklaştıkça absorpsiyon frekansı azalırken, ışık kaynağından uzaklaştıkça absorpsiyon frekansı artar. Işık kaynağına göre hareketsiz olan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler ve bunların absorpsiyon hat genişliği başka bir genişletici etki yoksa tabii hat genişliği kadardır. Eğer bir gaz sistemi içindeki atomlar gazın belirli bir yöndeki hareketi nedeniyle aynı yönde eşit hızda hareket ediyorsa absorpsiyon hattının genişliği değişmez fakat hareket yönüne bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayar.

Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket eden atomlarda hat genişler fakat yeri değişmez; yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii frekans hattı etrafında simetrik olarak genişler.

Eğer v_0 frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru v hızıyla (ışın kaynağına doğru $-v$ hızıyla) hareket ederlerse, Doppler kuralına göre v_0 yerine Δv_D kadar kayma yaparak v_D frekansında absorplar. Doppler yarı genişliği,

$$\Delta v_D = 2v_0/c(2(\ln 2)RT/M)^{1/2} \quad (3.10)$$

veya

$$\Delta v_D = 7.16 \times 10^{-6} v_0 (T/M)^{1/2} \quad (3.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M = Absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T = Mutlak sıcaklık

c = Işın hızı

3.3.3 Basınç genişlemesi

Absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışması sonucu absorpsiyon hatlarına genişleme meydana gelmektedir. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır.

3.3.4 İnce yapı genişlemesi

Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı sonucunda her bir hat ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan birbirine çok yakın farklı bileşenlere ayrılır.

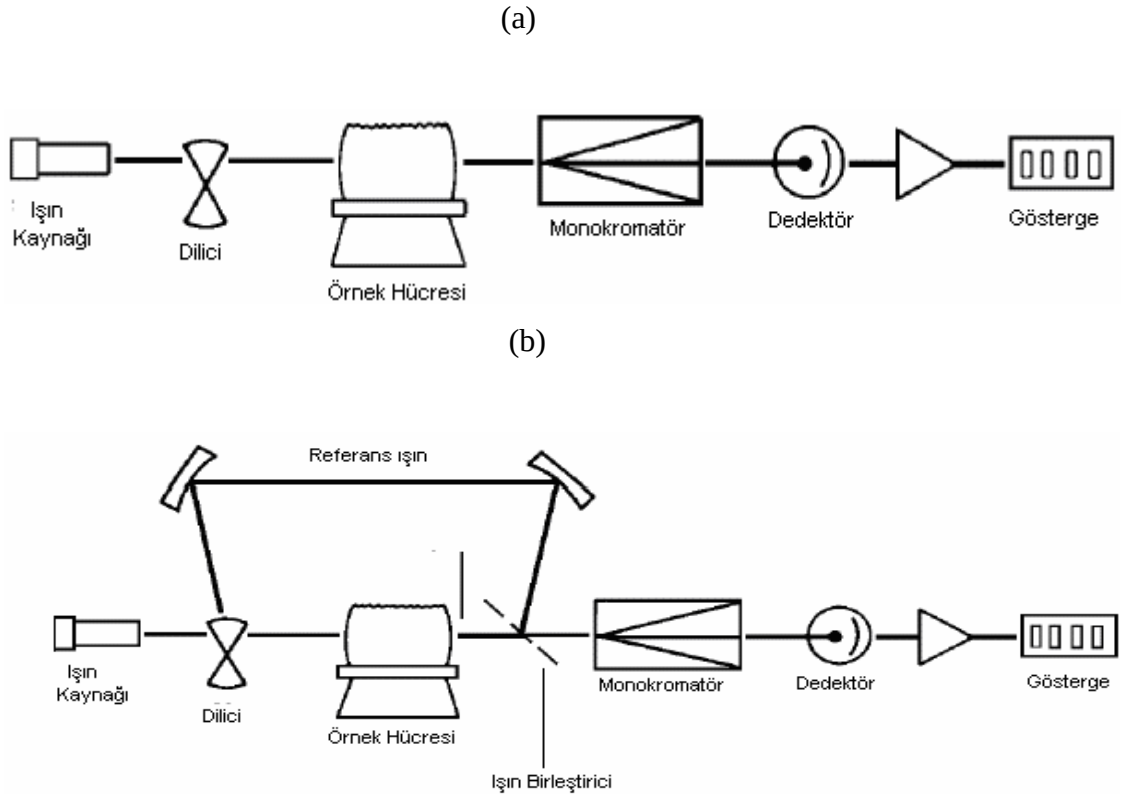
Çekirdek spin momentiyile elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılr.

3.4 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) [37, 42, 43]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin temel bileşenleri şunlardır ;

1. Analiz elementinin absorplayacağı ışınmayı yayan ışık kaynağı.
2. Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı.
3. Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör.
4. Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektör.
5. Absorpsiyon sonuçlarını veren gösterge.

Şekil 3.1’de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi

3.4.1 Işın kaynakları [42, 44]

Kullanılan ışık kaynakları tayin edilen elementlerin absorpsiyon hatlarından daha dar hat spektrumları vermelidir böylece absorpsiyon değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalmaz. AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Oyuk katot lambaları
- 2) Elektrotsuz boşalım lambaları
- 3) Yüksek ışımalı lambalar
- 4) Sürekli ışın kaynakları

3.4.1.1 Sürekli ışın kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışın yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS’deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [45-48].

3.5 Katı Örnekler İçin Atomlaştırıcı Sistemler [49]

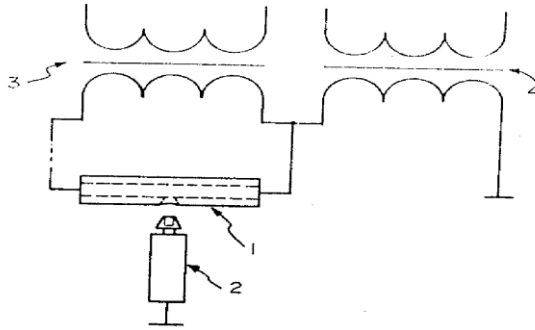
Atomlaştırıcıların görevi, numunedeki iyonlardan veya moleküllerden analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Yapılan analizin duyarlılığı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan cihazın en önemli bileşenidir.

Günümüzde kullanılan katı örnekleyici sistemler zaman içerisinde gelişmiştir, günümüze kadar katı örneklerde doğrudan eser element analizi yapılırken çeşitli atomlaştırma yöntemleri kullanılmıştır.

3.5.1 Alev kullanılarak atomlaştırma

Alev kullanarak atomlaştırma sisteminde katı örnekler öğütölüp katı seyrelticilerle aleve verilip, katı tozların yanma bölgesine küçük bir taşıyıcı ile verilmesi ve süspansiyonların sisleştiriciye verilmesi denenmiş fakat başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Katı örneklerin aleve verilmesi yönteminin başarısız olmasının sebepleri olarak L'vov elementlerin tayin sınırının engellenmesi ve aerosollerin buharlaşma zorluğu olarak belirlemiştir. Bu sebeplerden dolayı katıların aleve bir kap içerisinde verilmesi için teknikler geliştirilmeye başlanmıştır. Grafit fırınlı ilk bağımsız ısıtılabilen örnek koyma kısmı olan grafit küvet tasarlanmıştır.

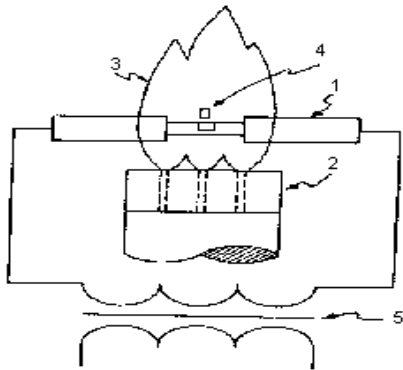
3.5.1.1 Grafit küvet- L'vov 1959-1967



Şekil 3.2 : Grafit küvet; 1.Grafit tüp fırın 2. Örnek içeren grafit elektrot 3,4. Transformer

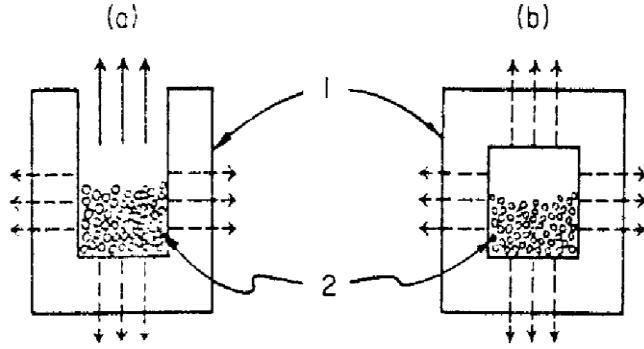
1959 daki ilk versiyonunda D.C. Ark ile ısıtma yerine 1967 de daha basit A.C. Ark ile ısıtma yapılmıştır. 1969 yılında ise grafit çubuğun Meker yanıcısı ile kombinasyonu olan model tasarlanmıştır. Bu sistemde $N_2O-C_2H_2$ alevi kullanılarak düşük ve orta seviyede buharlaşmaya sahip elementlerin analizi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

3.5.1.2 Alev içinde grafit çubuk-L'vov 1969



Şekil 3.3 : Alev içinde grafit çubuk; 1.Örnek içeren grafit çubuk 2. Meker yanıcı 3. Alev 4. Işığın kesiti 5.Transformers

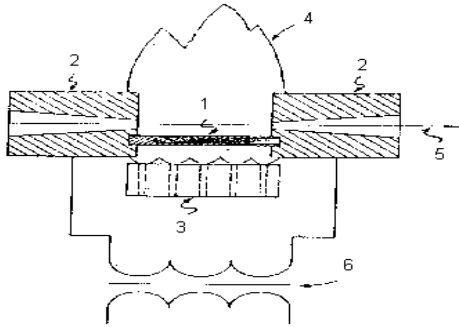
Daha sonraki yıllarda yukarıdaki modellerin çok değişik modifikasyonları tanımlanmıştır. Aynı yıllarda Katskov ve Kruglikova öğütülmüş örneklerin buharlaştırılması için kapalı grafit oyuğu olan ve gaz geçişine imkan veren duvarlar olan bir sistem önermişlerdir.



Şekil 3.4 : Öğütülmüş örneklerin buharlaştırılması için tasarlanmış bir sistem

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

3.5.1.3 Alev içinde kapsül - Katskov, Kruglikova , L'vov 1974

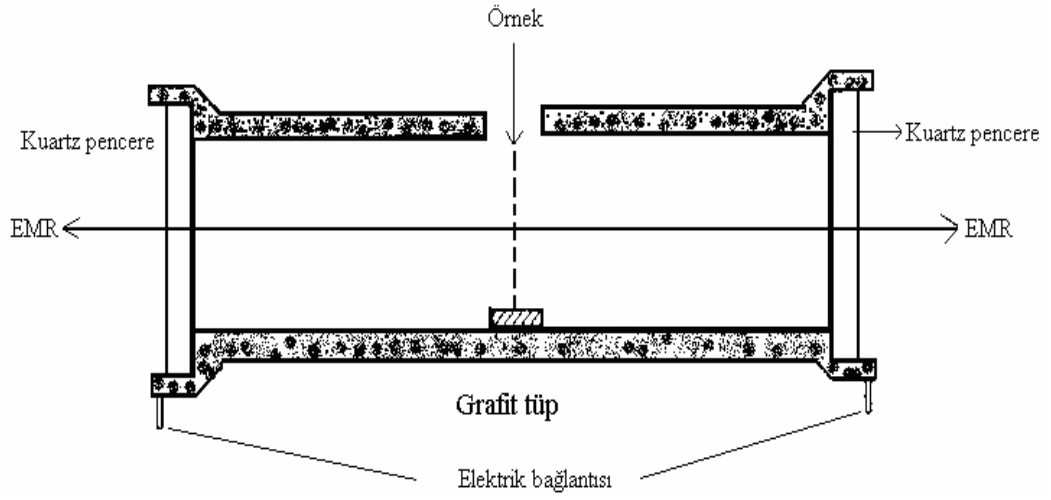


Şekil 3.5 : Alev içinde kapsül; 1.Kapsül 2. Grafit tutucu 3. Meker yanıcı 4. Alev 5. Işık demeti 6.Transform

3.5.2 Elektrikle ısıtılmış hücrelerde atomlaştırma

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. Grafit tüpler en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılardır. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 3.8'de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Grafit tüpte küçük bir delik bulunmaktadır ve örnek bu delikten enjekte edilmektedir. Kaynaktan gelen ısı tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzenmesini önlemek için

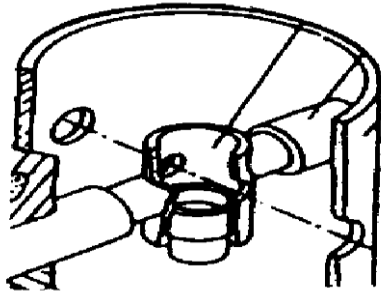
genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N₂ ile korunur.



Şekil 3.6 : Grafit tüplü bir fırının basit şeması

Katıların doğrudan analizi için değişik şekillerde atomlaştırıcılar dizayn edilmiştir.

3.5.2.1 Mini massman grafit kap



Şekil 3.7 : Mini massman grafit kap

Alet Cinsi	Varian – Siemer 1973 [50]
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

3.5.2.2 Mikrobotlar

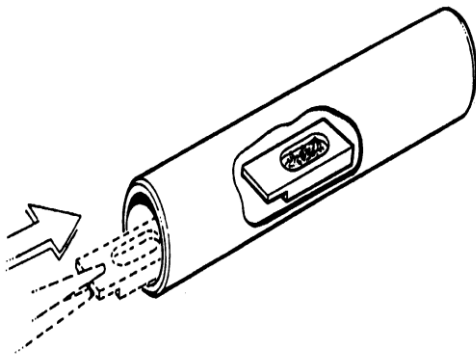
Alet Cinsi	Instrumentation Laboratory [51]
Yükleme	Kolay, geniş bir depolama alanı(4x6 mm)
Örnek miktarı	10 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel aletlerle, grafit tutucu
Temizleme	Kolay (açık ve geniş bir depolama alanı)
Atomlaşma	Kare tüp kesiti boyunca indirgenmiş platform etkisi



Şekil 3.8 : Mikrobotlar

3.5.2.3 Platform bot

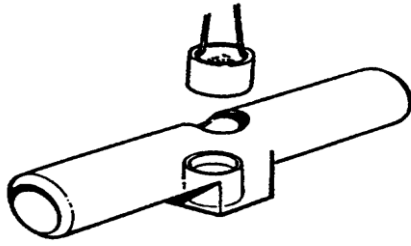
Alet Cinsi	Grün Optik – 1980 Price [52]
Yükleme	Kolay, geniş bir depolama alanı(4x7 mm)
Örnek miktarı	10 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel cımbızlarla çok kolay, grafit tutucu
Temizleme	Kolay (açık ve geniş bir depolama alanı)
Atomlaşma	L'vov platform etkisi



Şekil 3.9 : Platform bot

3.5.2.4 Minyatür kap

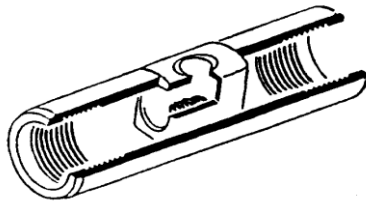
Alet Cinsi	Hitachi – 1983 Atsuya [53]
Yükleme	Küçük kap boşluğu (2,5 - 4 mm)
Örnek miktarı	2 - 5 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel cımbızlar, grafit tutucu
Temizleme	Özel aletlere ihtiyaç vardır
Atomlaşma	Atomlaşmanın/buharlaşmanın geciktirilmesi



Şekil 3.10 : Minyatür kap

3.5.2.5 Tüp içinde kap

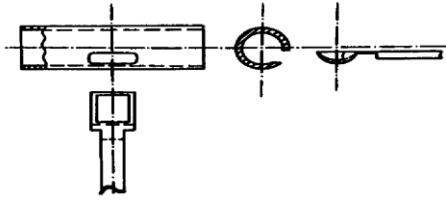
Alet Cinsi	Perkin Elmer - 1985 Voellkopf [54]
Yükleme	Küçük yan delikleri(3,4x4,2mm),kapalı depolama alanı nedeniyle zahmetli
Örnek miktarı	2 - 4 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Özel aletler, grafit tutucu,
Temizleme	Depolama alanına ulaşamıyor, özel aletlere ihtiyacı vardır
Atomlaşma	Kısmi izotermal şartlar



Şekil 3.11 : Tüp içinde kap

3.5.2.6 Katı örnek probu

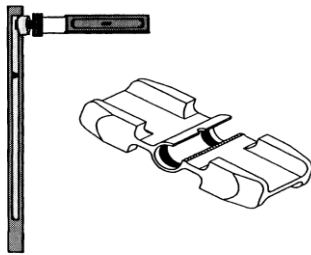
Alet Cinsi	Philips - 1987 Brown [55]
Yükleme	Basit, geniş depolama alanı
Örnek miktarı	10 mg biyolojik örnekler
Taşıma	Botun ucundaki kuyruk yardımı ile
Temizleme	Kolay (açık ve geniş bir depolama alanı)
Atomlaşma	L'vov platform etkisi



Şekil 3.12 : Katı örnek probu

3.5.2.7 Örnekleyici platform

Alet Cinsi	Analytik Jena – Kurfüst 1990 [56]
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



Şekil 3.13 : Örnekleyici platform

3.5.3 DC veya AC Ark ya da DC veya AC plazma kullanılarak atomlaştırma

Emisyon spektroskopisinin geleneksel uyarma (exication) metotları atomlaşma amaçlı kullanılmaktadır. Doğrudan katı analizler DC veya AC ark kullanarak gerçekleştirilebilmektedir [57, 58]. DC ve AC arklar çok güçlü sistemlerdir ve katı örnekleri buharlaştırabilmektedirler. Oluşan arkın sıcaklığı çok yüksek olduğundan dolayı özellikle alkali ve toprak alkali elementlerin nötral atomların uyarılmış yada iyonlaşmış atomlarına oranı çok düşüktür. Ark kullanarak bu tür elementlerin analizi yapıldığında emisyon tekniğinde absorpsiyon tekniğine göre daha yüksek hassasiyet elde edilmektedir. Günümüzde bu teknik yaygın olarak kullanılmamaktadır. Emisyon tekniklerinde büyük gelişmeler meydana gelmiştir, fakat bu gelişme katıların atomlaşmasını mümkün kılmasına rağmen plazmaya süspansiyon halinde gönderilen katı maddelerin absorpsiyonları elde edilememiştir.

3.5.4 Lazer kullanılarak atomlaştırma

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 [59, 60]. Katı metal veya alaşımlar, inorganik maddelerin palet veya preslenmiş öğütülmüş tozları ve biyolojik örnekler doğrudan lazer atomlaştırmasıyla analiz edilebilmektedirler. Lazerle atomlaştırma tekniği hızlı olması, her türlü katı örneğe uygulanabilir olması, birçok elementin analiz edilebilmesi ve örneklerin analize hazırlanma işlemlerinin çok kısa olması gibi avantajlara sahiptir. Bunların yanında elektrotermal hücrelerde elde edilen dedeksiyon sınırlarına ulaşamamak ve lazer elde etmek için yüksek enerjiye gereksinim duymak gibi dezavantajlara sahiptir.

3.5.5 Katodik tozlaşma ile atomlaştırma [61, 62]

Metallerden atom buharı oluşturmak için katodik tozlaşma ile atomlaştırma tekniği kullanılabilir. Bu teknikte iletken olmayan maden ve kayalar metal tozu ile karıştırılarak iletkenlik sağlanır. Nötral haldeki atomlar yüksek enerji ile katot yüzeyinde ayrılırlar ve doldurucu gaz ile tozlaşma ve difüzyon hızının eşit olduğu termal denge sağlanır. Bu teknikte tozlaştırılan madde miktarının az olması ile örnekleme hataları en aza indirilmektedir fakat bunun yanında numuneleri analize

hazırlama işlemlerinin uzunluğu, kullanılan doldurucu gazın saflığı ve katottan ayrılan taneciklerin mekanizmasının bilinmemesi gibi dezavantajları bulunmaktadır.

3.5.6 Diğer metotlarla atomlaştırma

Sürekli ışık kaynakları kadar hassasiyet göstermemesi sebebiyle ince bir oksit tabakası ile kaplanarak katıların atomlaştırılmasını gerçekleştiren boşalım lambaları çok fazla tercih edilmemektedir [63]. Elektrik deşarjı ile dielektrik kanallarında sürekli ışık kaynağı olarak kullanılarak atomlaşması zor olan alüminyum, silisyum ve titani kolayca buharlaştırabilmektedir [64].

3.6 Monokromatörler [37]

Monokromatörler spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına veya ayırmak için veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir. Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanıldığında ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir.

3.7 Dedektörler [37]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılır ve ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürürler. Işık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülebilmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, arka arkaya daha pozitif potansiyel oluşturan bir seri dinot ve bir anottan oluşan vakum fotoselidir.

Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması,

kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme (veya kazanç) anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar.

Ancak dinotlar arası gerilim artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım “karanlık akım” olarak adlandırılır.

3.8 Doğrudan Katıların Analizinde Kalibrasyon [49]

Analiz sonuçlarının doğruluğunu arttırmak için uygun kalibrasyon yöntemi seçmek gerekmektedir. Tüm absorpsiyon tekniklerinde olduğu gibi katı örneklemede de matriksin analat üzerine etkisinin kuvvetli olması sebebiyle kalibrasyon oldukça önemlidir.

3.8.1 Referans maddelerin kullanımı

Kalibrasyon için kullanılan madde ile örnek kompozisyonun aynı olması analiz sonucunda elde ettiğimiz değerlerin doğruluğunu arttırmaktadır. Analizini yaptığımız madde çevre örneği ya da insan veya hayvan vücudundan alınan doku örneği ise aynı kompozisyona sahip kalibrasyon maddesinin bulunması imkansızdır. Yeni geliştirilen cihazlarda kalibrasyon maddesi ve metod seçmek için geniş bir alan oluşturulmuştur.

3.8.1.1 Referans çözeltilerin kullanımı ile kalibrasyon

Sulu çözeltiler rahat bulunabilmesi ve pahalı olmaması gibi avantajları ile kalibrasyon maddesi olarak kullanılmaktadır. Katı örnekler için uygun kalibrasyon maddesi seçimi için Styris ve grubu iki temel kriter belirlemiştir [65]. İlk olarak atomlaşma basamağında analitik hacme giren serbest atomların sayısını her örnekteki analat miktarı ile orantılı olmasıdır, ayrıca katı örnek ve sulu çözeltideki analat tek basamaklı atomlaşmada tamamen açığa çıkmaktadır. Tabii ki sıvı ve katı örnek için aynı tür atomlaşma mekanizmasının geçerli olması gerekir.

Sıvı referans madde kullanılarak elde edilen grafiklerde katı örneklerin içerisindeki matriksin incelenen analatın buharlaşma/atomlaşma işlemlerini kuvvetlice etkilemesi dışında başka bir problemle karşılaşmamaktadır. Atomlaşma basamağında açığa çıkan analatın pik alanı ile ölçümü gerçekleştirildiğinde bu problem giderilmektedir. Daha önce yapılmış çalışmalar bize gösterir ki; kuvvetli matriks etkisi altında bile kalibrasyon pik alanı ile yapıldığında doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Genellikle analatın kararsızlık problemi referans çözelti %1'lik HNO_3 ile asitlendirilince giderilmiş olur. Sonuçların güvenilirliği açısından çalışma alanının ve kullanılan malzemelerin temizliğine dikkat edilmelidir. Referans çözeltilerle yapılmış olan kalibrasyon grafiği kullanıldığında katı örneklerin nem içeriği problem oluşturabilir.

3.8.1.2 Standart referans madde (CRM) kullanımı ile kalibrasyon

Matriks ve buharlaşma/atomlaşma basamağına etki eden kalibrantın etkilerini en aza indirmek amacıyla doğal katı standart referans maddeleri kalibrasyon grafiklerinde kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalar, örneğe benzer kompozisyonda katı standart referans maddeler kullanılarak yapılan çalışmalarla başarılı sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Analizlerde kullanılan örnek miktarının az olması ve analatın örnek içerisinde homojen olarak dağılmaması elde edilen sonuçlarda belirsizliğe yol açmaktadır. Kalibrasyon eğrisindeki belirsizlik aralığını en aza indirmek için daha fazla örnek ölçümü yapılmalıdır. Elde edilen analitik sinyali sadece matriks kompozisyonu değil fırına verilen matriks miktarı da etkiler. Dolayısıyla kullanılan kalibrasyon maddesindeki ve örnekteki analat miktarlarının aynı oranda olduğundan emin olunmalıdır.

3.8.1.3 Sentetik referans madde oluşturarak kalibrasyon

Örnek kompozisyonun çok iyi bilindiği durumlarda sentetik referans madde hazırlanabilmektedir. 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 [66]. Katı sentetik referans maddelerin hazırlanması sıvı sentetik referans maddelere oranla daha zor olmasına rağmen bu konuda çeşitli teknikler geliştirilmiştir.

Sülfid filizi analizi için Langmyhr ve grubu matriks kompozisyonunu oluşturan maddelerin (ZnS , FeS , PbS , CuS , S) öğütülüp karıştırılmasıyla sentetik katı referans maddeyi elde edip, içerisine analat 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 [67].

3.8.2 Standart ekleme metodu

Standart ekleme metodunda bilinen miktardaki analat bilinmeyen örnekle birleştirilir. İncelenen katı test örneği üzerine bir miktar bilinen analat çözeltisi eklendiğinde ancak çok özel şartlar altında eklenen analatın buharlaşma/atomlaşma kinetiğinin örnek matrisi tarafından eşit oranda etkileneceğini varsayabiliriz. Klasik standart ekleme metodunda değişken oranlarda analat içeren referans çözeltiler sabit miktardaki (sabit hacim) test örneğine eklenir. Lineer regrasyon işlemleri ile “sıfır cevap” noktası yardımıyla örnek içindeki analat 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 analat miktarı sabit tutularak örnek miktarı değiştirilmektedir. Klasik standart ekleme yöntemindeki işlem basamakları ile örnek içerisindeki analat konsantrasyonu bulunabilir. Eğer hem örnek miktarı hemde eklenen analat miktarı aynı anda değiştirilir ise bu yönteme “değişken örnekli ve standartlı standart ekleme metodu” denir. Bu durumda üç boyutlu grafik elde edilir ve buradan örnek içerisindeki analat konsantrasyonuna geçilir.

3.9 Girişimler [42, 43]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır.

3.9.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri [37, 40, 68, 69]

Tayin elementinin hattı ile ortamda bulunan moleküllerin veya radikallerin absorpsiyon hatlarının çakışması sonucunda ışığın buharlaşmamış moleküller tarafından absorplanması ile spektral girişimler artmaktadır. AAS’de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna

sahip olan gaz fazındaki moleküller veya radikaller absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar.

Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında, soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri ışığın saçılmasına sebep olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon+saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değer çıkarılmasıyla elde edilir.

En iyi ölçümün yapılabildiği yüksek sıcaklıklı alev kullanılarak Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilebilmektedir. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcılı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Matriks modifikasyonu ile grafit fırın tekniğinde spektral girişimler azaltılabilir. Yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek tayin elementi daha kararlı hale getirilir veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmaları sağlanır böylece atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden ve örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonunun farklılık göstermesinden dolayı bu işlem pratikte çok kullanılmaz.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- (i) Çift hat yöntemi
- (ii) Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

(iii) Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

(iv) Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

3.9.1.1 Çift hat yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. İki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmasıyla çift hat yöntemi hızlı bir şekilde uygulanabilmektedir kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltmesi için dalga boyu seçilir. En uygun ve yakın dalga boyunu bulmak bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biridir. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller.

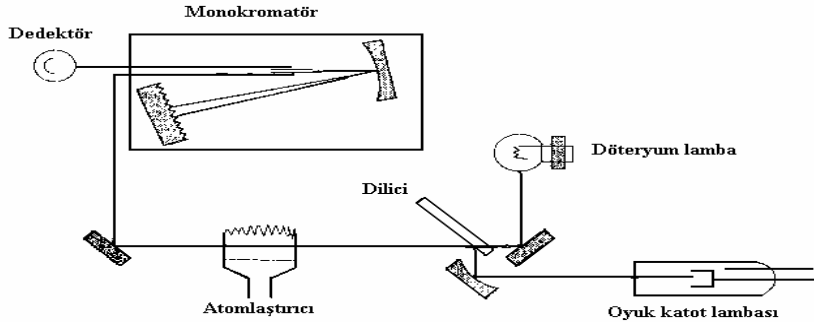
3.9.1.2 Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Lambanın katodunda yüksek akım uygulanarak büyük miktarda uyarılmamış akım üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen emisyonun absorplanmasını sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

3.9.1.3 Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi [68]

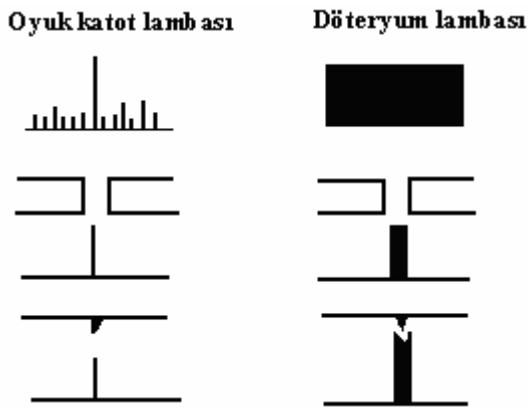
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışın yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2-0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür.

Şekil 3.14'te sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.



Şekil 3.14 : Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 3.15’de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen ışının örnek atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorbansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorbansından (zemin+atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorbans değerleri elde edilmiş olur.



Şekil 3.15 : Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

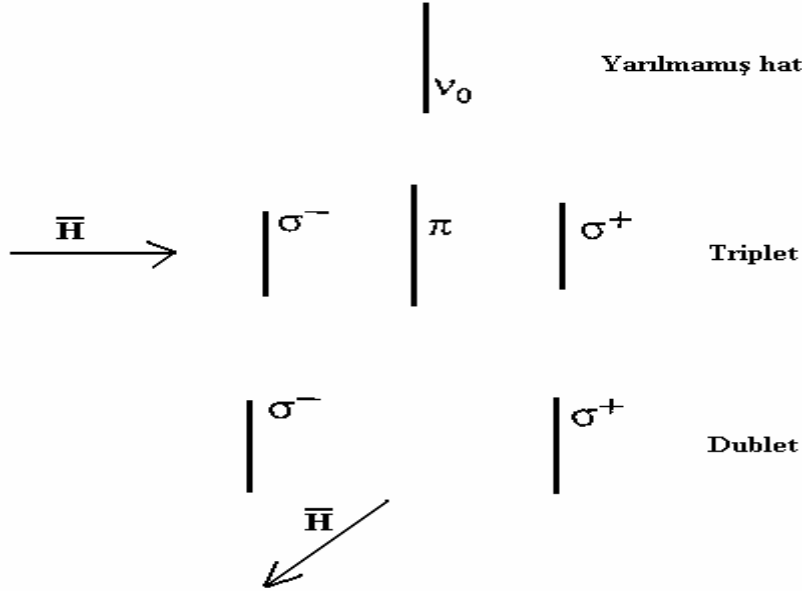
3.9.1.4 Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılması olayına “Zeeman etkisi” denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman

etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.

Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır (Şekil 3.16). Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene ayrılması sadece singlet hatlı atomlarda ($s=0$ olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.

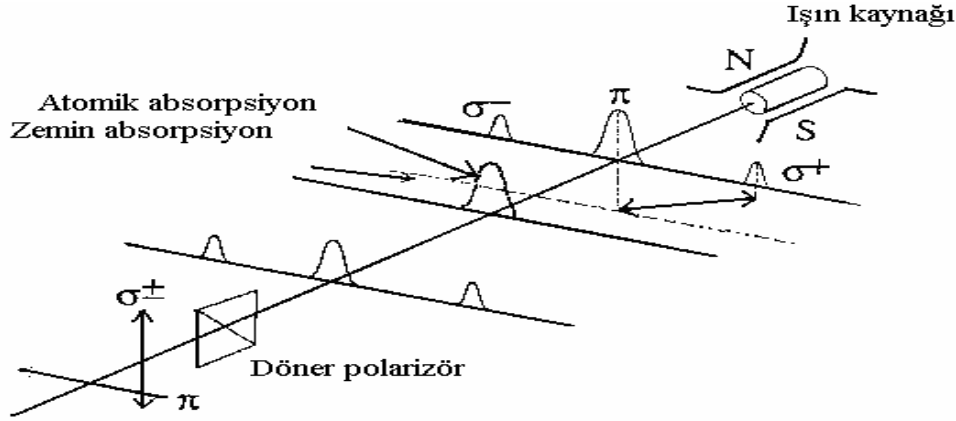
Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 3.16 : Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi ayrılması

Işın kaynağına yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanırsa σ bileşenleri bir elektrotermal atomlaştırmacı veya alevli atomlaştırmacıda oluşmuş olan atomik buharların absorpsiyon profilinin dışına kaymaktadır. Böylece rezonans hattın oluşan

π bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken σ bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırmacıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile π ve σ bileşenlerini monokromatörden geçirir. π ve σ bileşenlerinin absorpsiyonlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 : Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği

Bu tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- (i) Sadece bir ışın kaynağı kullanılır.
- (ii) Sadece UV bölgesinde çalışan zemin düzeltici ışın kaynakları ile sınırlı değildir.

Dezavantajları ise:

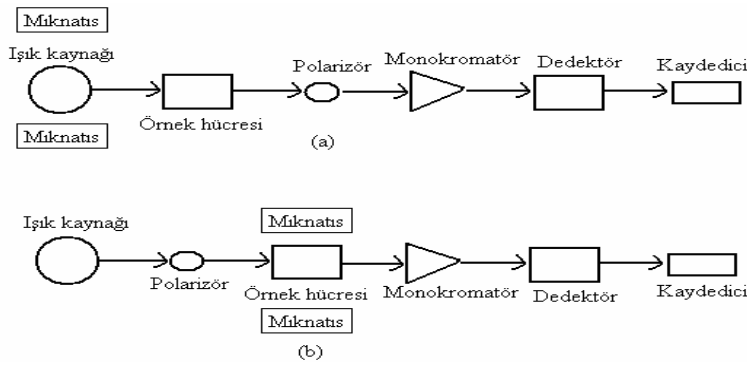
- (i) Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka hatlar olmamalıdır.
- (ii) Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.
- (iii) Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur. Bu nedenle özel ışın kaynaklarına ihtiyaç duyulur. Ticari aletlerde bu yöntem pek sık kullanılmaz.

Diğer bir Zeeman düzeltme yönteminde ise manyetik alan, ışın kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırmacı veya alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı

absorplamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel veya dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının π bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri ile çalışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu sözkonusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbansların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda ise atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülmüş olur. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattan kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyona eşittir. Atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler hemde atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu yöntemde gözlenmez.

Zeeman etkisinin ışın kaynağına veya atomlaştırıcıya uygulanışı Şekil 3.18’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.18 : Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı (b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı

3.9.2 Spektral olmayan girişimler [68, 70]

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanlarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur. Bu tür girişimler örnek absorbanlarının referansa (standart) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler. İç standart yöntemi kullanılarak ve örnek ile referans çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek fiziksel girişimler engellenebilir.

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkmaktadır. Atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda iyonlaşma meydana geldiğinden dolayı atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat düşük sıcaklıkta birçok element atomlaşmadığından dolayı bu tam bir çözüm değildir. Standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi düşük olan başka bir elementin ilave edilmesiyle ortamdaki elektron basıncının artırılması ve böylece elementin iyonlaşma veriminin düşürülmesiyle iyonlaşma girişimleri azaltılabilir.

Tayin elementinin moleküler halde buharlaşması ve oluşan atomların gaz fazında bulunan diğer atom ve radikallerle hemen tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun kalmaması sonucu kimyasal girişimler meydana gelmektedir. Bu tür girişimler kimyasal çevrenin değiştirilmesi ve grafit fırının sıcaklığının artırılması sonucunda engellenebilmektedir. Bu önlemler uygulanmadığında tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunabilir veya örnek çözeltiye aşırı miktarda başka bir katyon eklenerek girişim yapan anyonun bu eklenen katyona bağlanması sağlanır. Kimyasal girişimleri engellemenin diğer bir yolu ise standart çözeltilere engelleyici iyonlar ilave edip örnek ve standart matriksi birbirine benzetmektir.

3.10 Modifier Kullanımı

Atomik absorpsiyon spektrometresinde element analizleri yapıldığında, numune ve matriksleri ayırmak amacıyla bir sıcaklık programı uygulanmaktadır. Matriksleri ayırabilmek için, numunenin buharlaşmadığı mümkün olan en yüksek ön atomlaşma sıcaklığı gerekmektedir.

Tüm elementler, fiziksel özelliklerinde ve uçuculuklarında farklılıklar oluşturacak kadar kimyasal bileşikler içermektedirler. Elementlerin ön atomlaşma eğrileri türlerine bağlı olarak değişmektedir. Bir test örneğindeki veya piroliz sırasında oluşan tür, fazlasıyla beraberindekilere bağımlıdır ve genellikle bilinmez. Eğer bir piroliz eğrisi; matriks-bağımsız, sulu kalibrasyon solüsyonları kullanılarak oluşturulursa, ortadan kaldırmak için, kimyasal katkı maddesi kullanılarak örneğin ve test örneğindeki analit türünün aynı şekilde davranacağını garanti olmayacaktır. Bu belirsizliği kalibrasyon çözeltilerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini mümkün olduğunca birbirlerine yakın olması sağlanmaktadır. Buradaki amaç en kararlı, bileşik veya numune fazı oluşturmaktır. Aynı zamanda ideal durumda matrikslerin termal kararlılıkları düşürülmektedir. Buna rağmen modifier kullanımının amacı numune ve matriksleri ön atomlaşma basamağında ayırmayı başarmak olduğunda matrikslerin termal kararlılıkları yükselmelidir [71]

Schlemmer ve Weltz [72] ideal bir modifierın sahip olması gereken özellikleri belirtmişlerdir;

- i) Numuneyi mümkün olan en yüksek sıcaklık için ön hazırlığın mümkün olması gerekmektedir. Birçok durumda tuzların ve organik matrikslerin uzaklaştırılması gereklidir. 1000 °C nin üzerindeki ön atomlaşma sıcaklıkları, matrikslerin hacmini düşürmeyi gerekli kılmaktadır.
- ii) Modifier mümkün olduğunca çok sayıda elementi kararlı hale getirmelidir.
- iii) Reaktif, yüksek saflıkta blank değerlerin girişimini önleyebilmelidir.
- iv) Kullanılan modifier, analizi yapılan elementi içermemelidir.
- v) Modifier grafit tüpün ya da platformun kullanım ömrünü kısaltmamalıdır.
- vi) Modifier arka plan azaltılmasına mümkün olan en az etkiyi yapmalıdır.

Paladyum nitrat-magnezyum nitrat modifierı tüm bu özellikleri içermesede, şu güne kadar tanımlanan tüm modifierlardan daha iyi olduğu belirtilmiştir [72]. Weltz

paladyum nitrat-magnezyum nitrat modifiery kullanılarak 21 elementin kararlı hale geldiğini araştırmıştır [73].

4. KATILARIN DOĞRUDAN ANALİZİ

4.1 Analiz ve Katıların Doğrudan Analizi [49]

Analiz bir örnek içerisindeki aranan maddenin varlığını ve miktarını belirlemek için yapılan işlemlerdir. Sadece maddenin varlığının belirlenmesine kalitatif, maddenin örnek içerisindeki miktarının belirlenmesine ise kantitatif analiz denilmektedir. Analiz edilen örnekler sulu çözeltiler, diğer sıvı örnekler ve katı örnekler olmak üzere üç gruba 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). Analizin en önemli basamağı örnek alma ve örneği analize hazırlama basamaklarıdır. Sıvı örneklerin Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile eser element analizleri, örnek hazırlama aşamasında ön işlemlerin çok az olması sebebiyle kolay gerçekleşmektedir. Katı örnekler içerisindeki eser element analizi ise genellikle uygun çözme, ayırma işlemleri sonunda AAS ile yapılabilir. Katıların doğrudan analizi 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 Spektrometresi (GFAAS) ile farklı teknikler kullanılarak yapılabilir. Çizelge 4.1’de her basamağın işlem sırası görülmektedir. Doğrudan katı analize ile ön işlemlere gerek duyulmadığından analiz süresi kısalmakta, örneğin kirlenme riski ve analitik hatalar azalmaktadır.

Çizelge 4.1 : Bir katı örneğin farklı tekniklerle GFAAS de analiz basamakları

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

4.2 AAS ile Katı Analizin Gelişimi

Grafit fırın tekniğinin katı örneklerin doğrudan analizi için uygun olduğu bu tekniğin atomik spetrometre ile element analizini geliştiren L'vov tarafından [74] 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 [75].

Katı örneklerin doğrudan analizinin sistematik gelişiminin ve temel metodolojik temellerinin atılması Oslo üniversitesindeki Langmyhr ve arkadaşları tarafından jeolojik örneklerin analizi sırasında şekillenmiştir [76].

Zemin absorpsiyon düzeltme tekniklerindeki sınırlamalar sebebiyle doğrudan katı analizin çeşitli örneklerde uygulanmasını engellemiştir. 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 [77].

Hadeishi'nin bu buluşu ile Zeeman etkili zemin düzelticiye sahip atomik absorpsiyon cihazlar geliştirilmiş ve ilk cihaz Grün-Optik şirketi tarafından üretilmiştir. Doğrudan katı örneklerin analizi için özel olarak dizayn edilmiş bu cihazda katı örneğin fırına verilmesini sağlayan platform bot kullanılmıştır. Katı analizin geniş uygulama alanları ve bunların sistematik gelişimi Grobecker ve çalışma arkadaşları tarafından katı analizinin ilk metodolojisi olarak yayınlanmıştır [78].

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 [53].

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 örnekleyici sistemler içinde yeni bir çalışma alanı haline dönüşmüştür [79].

Sıvı örneklerin analizi için geliştirilen cihazlar, katı örnekler için yeni örnek verici sistemler geliştiren üreticilerin hızı bir şekilde kabul görmesini engellemiştir. Katı örnekler için yeni geliştirilen sistemlerin çabuk kabul görmemesinin nedeni, yeni geliştirilen cihazlarda grafit tüpün boyutunun oldukça küçültülmesi sonucu yüksek hassasiyet sağlanması fakat buna karşılık katı örneklerin fırına verilmesinin engellenmesidir. Buna karşılık yeni bir yöntem olan slurry tekniği önem kazanmıştır. Slurry tekniğinde öğütülmüş olan örnekler bulamaç halinde fırına verilmektedir. Bu teknik ile sıvı analiz için geliştirilen sistemler değişikliğe gerek duyulmadan kullanılabilir. Miller-Ihli “ultrasonic agitation” uygulamasıyla bulamaç tekniğini geliştirmiş ve bu konuda karşılaştırmalı çalışmalar yaparak bu tekniğin metodolojisini ve çeşitli uygulamalarını bilim dünyasına kazandırmıştır [80].

4.3 Doğrudan Katı Analizin Avantajları

Katı örneklerin GFAAS ile doğrudan analizi örnek çözme basamaklarında meydana gelen zaman kaybını ortadan kaldırdığı için yaş analiz metotlarına göre daha iyi bir yöntemdir. Direk katı örnekleme analizi yöntemi yüksek hassasiyet, kolay örnek hazırlama, düşük kontaminasyon riski, toksik çözücüler kullanmaya gereksinim duyulmaması gibi avantajlar içermektedir. Yaş analiz metodunda örneği çözmek için kullanılan asitler eser elementlerin analizi sırasında girişimlere sebep olabilmektedir [81].

Diğer avantajları ise düşük dedeksiyon limitleri ve küçük örnek hacminde çalışabilme ihtimalidir. Bu yöntemin dezavantajları ise yüksek girişimler, kalibrasyon oluştururken meydana gelen zorluklar ve örneklerin homojen dağılmaması problemidir. Örneklemedeki hataların sebepleri; analitin dağılım düzeni, partikül büyüklüğü, örnek miktarı ve analit konsantrasyonudur.

Doğrudan örnekleme GFAAS de karşılaşılan en büyük problem kalibrasyonun güvenilirliğidir. Metod optimizasyonu sırasında sertifikalı referans madde kullanılırsa, analitik prosedürün kalite kontrolü için konsantrasyonu bilinen analit kullanılır [29].

Son zamanlarda doğrudan katı örnekleme GFAAS ile eser element analizleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikler elektrotermal atomlaştırıcılı GFAAS'nin sunduğu birçok avantaj bulunmaktadır; tekrarlanabilirlik, düşük maliyet ve kontaminasyonun etkilerinin en aza indirilmesi gibi. Bundan yaklaşık 12 yıl öncesine kadar GFAAS ile direkt katı örnekleme analizi yöntemi sadece Zeeman arka plan düzeltici ve aksiyel olarak ısıtılan grafit fırınla mümkündü, son dönemlerde çıkan yayınlarda D₂ arka plan düzeltici ve enlemesine ısıtılan grafit fırınlar kullanılmaktadır.

Doğrudan katı örnekleme analizlerde partikül büyüklüğü ve homojen olmama sorunu analiz sonuçlarının kesinliğini doğrudan etkilemektedir. Ortalama olarak tek seferde analizi yapılması gereken örnek miktarı 0.030-0.690 mg dır. Birçok katı örneğin parçacık boyutunun küçülmesi için analizden önce öğütülmesi gerekmektedir. Çoğu katı maddeler, özellikle doğa örneklerinin, uygun boyutlara getirilmesi için öğütülmesi gerekmektedir. (e.g. 20 mm'den küçük boyutlara indirilir). Bu yöntem, ölçüm için 0.5 g'dan büyük miktarların kullanıldığı ve örneklerin çözme metodu ile homojenize edildiği yaş metodla karşıt özelliktedir [30].

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Kurşun tayini için kullanılacak çözeltiler 100 mg/l mix stok çözeltilerden (Carlo Erba Reagents) destile-deiyonize su ile günlük olarak hazırlanmıştır. Analiz için uygun koşulları sağlamak için; $Mg(NO_3)_2 + Pd(NO_3)_2$ matriks modifier (SCP Sicence) kullanılmıştır. Cam örneklerinin çözünürleştirilmesi için hidroflorik asit (Merck, %40), nitrik asit (Merck, %65), borik asit (Ak Kimya A.Ş., %99) kullanılmıştır.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Cam örneklerinin çözünürleştirilmesi sırasında tartım işlemleri için GEC AVERY marka hassas terazi kullanılmıştır. Cam örneklerinde kurşun tayini için SSA600 katı örnekleyicili ContrAA 700 Analitik Jena AAS kullanılmıştır, kullanılan grafit fırın programı Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Cam örneklerinin çözünürleştirilmesi için Analitik-Jena AG Mikrodalga Fırın kullanılmıştır, kullanılan çözünürleştirme programı Çizelge 5.2.'de verilmiştir. Çözünürleştirmenin ilk basamağında 500 mg örnek tartılarak üzerine 6 ml nitrik asit ve 6 ml hidroflorik asit eklenerek 1. Basamak programında mikrodalga fırında çözünürleştirilir. İkinci basamakta örneklerin üzerine 1 g borik asit eklenerek 2. Basamak programında mikrodalga fırında çözünürleştirilir.

Çizelge 5.1 : SSA600 katı örnekleyicili ContrAA 700 Analitik Jena AAS'de kullanılan grafit fırın programı

Basamak	İsim	Sıcaklık °C	Çıkış [°C/s]	Tutma[s]	Süre [s]
1	Kurutma	90	10	22	26
2	Kurutma	110	10	28	22
3	Piroliz	400	60	20	24.8
4	Piroliz	Değişken	300	15	17.3
5	Gaz Akışı	1100	0	5	5.0
6	Atomlaşma	Değişken	1200	9	9.8
7	Temizleme	2450	500	4	4.7

Çizelge 5.2 : Cam örneklerinin çözünürleştirilmesi için Analytik-Jena AG mikrodalga fırında kullanılan çözünürleştirme programı

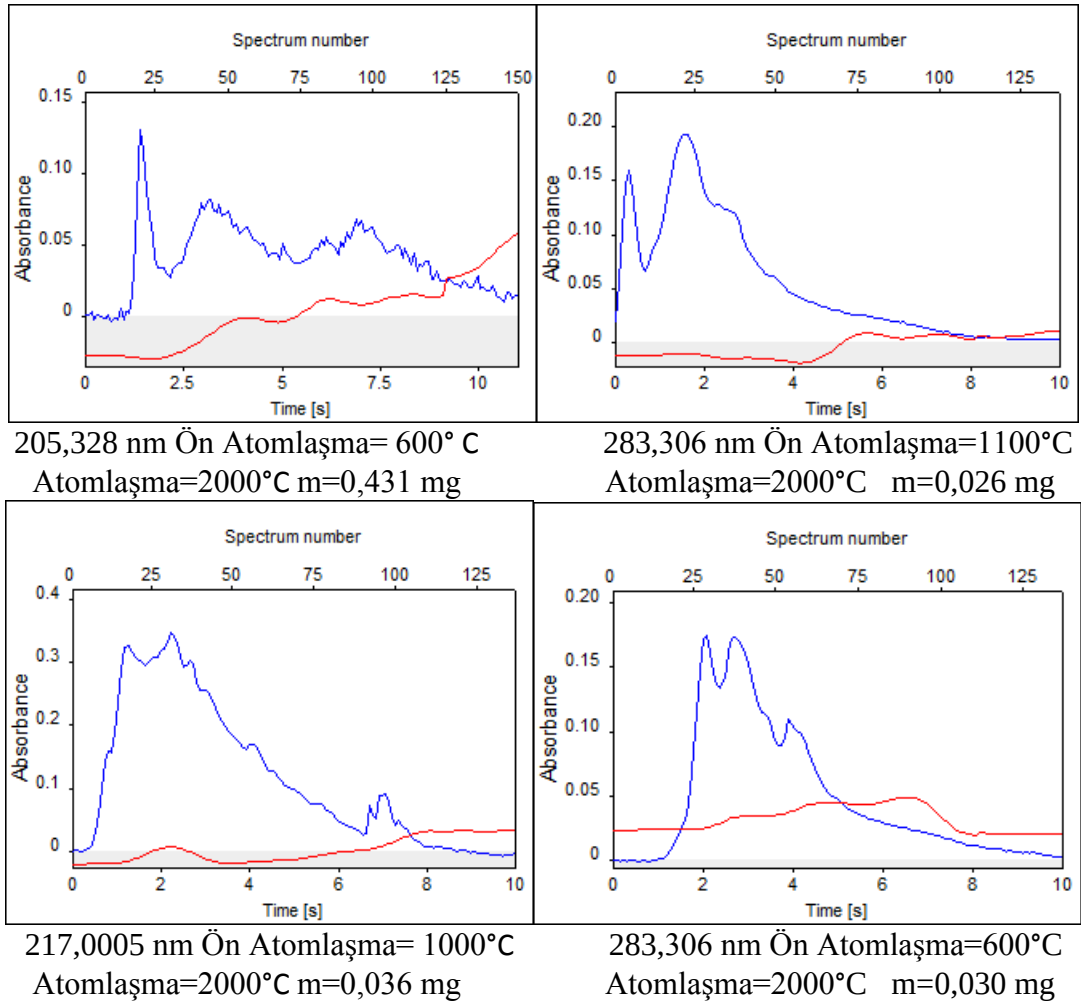
Kullanılan Kimyasal	Miktar
HNO ₃ %65	6 ml
HF %40	6 ml
H ₃ BO ₃	1 g
1.Basamak	
T [C]	200
P [bar]	50
Güç [%]	90
Çıkış [dakika]	5
Süre [dakika]	30
2.Basamak	
T [C]	190
P [bar]	50
Güç [%]	90
Artış [dakika]	5
Süre [dakika]	10

5.3 Deneyin Yapılışı

NIST SRM 612 katı cam standardı, 1. Cam örneği ve 2. Cam örneği havanda dövülerek ince toz haline getirilmiş ve absorbands okumaları sırasında toz halde ContrAA 700 Analytik Jena AAS'nin SSA600 katı örnekleyici sistemi yardımı ile tartılarak grafit fırına verilmiştir. Analiz için 205,328 nm, 217,0005nm ve 283,306 nm dalga boylarında çalışmalar yapılmıştır. Uygun koşulların bulunması amacıyla ön atomlaşma sıcaklığı taraması, atomlaşma sıcaklığı taraması, tartım miktarı taraması yapılmış, matriks modifier kullanımı denenmiştir. Katı örneklemleri analizin sonuçlarıyla karşılaştırma yapılabilmesi için NIST SRM 612 cam standardı ve 1 ve 2 numaralı cam örnekleri mikrodalgada çözünürleştirilerek analiz edilmiştir. Kantitatif tayinler hem sıvı kurşun standardına göre hem de NIST SRM 612 katı cam standardına göre yapılmıştır.

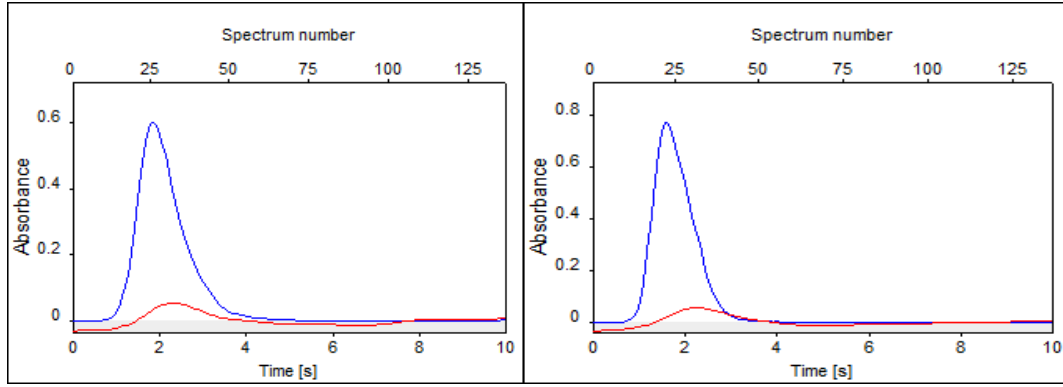
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

NIST SRM 612 katı cam standardı toz haline getirildikten sonra başka bir işlem uygulanmadan direkt olarak katı örnekleme AAS cihazı ile 205,328 nm, 217,0005 nm, 283,306 nm dalga boylarında kurşun okumaları yapılmıştır. Kurşun elementinin tayini için üç farklı dalga boyunda (205,328 nm, 217,0005 nm, 283,306 nm) çeşitli ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklık programları uygulanarak, elde edilen absorbans-zaman grafikleri Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



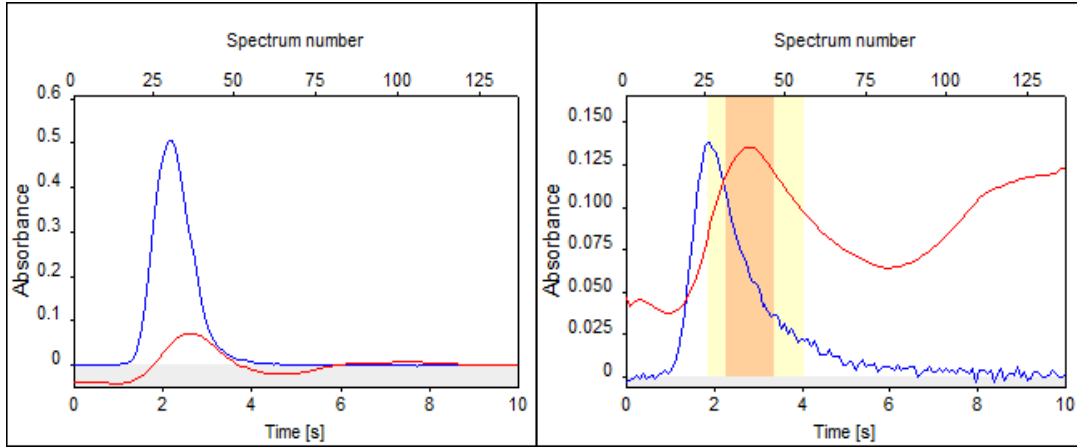
Şekil 6.1 : NIST SRM 612 katı cam standardının içerdiği kurşun elementinin farklı dalga boylarında (205,328 nm, 217,0005 nm, 283,306 nm) çeşitli ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklık programlarında, absorbans-zaman grafiklerinde verdiği pikler

Elde edilen pik şekilleri düzensiz ve kararsız olup 10 sn atomlaşma süresi yeterli olmamaktadır. Bunu önlemek daha düzenli atomlaşma sağlamak amacıyla $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ karışımı modifier kullanımı denenmiştir. Modifier varlığında her üç dalga boyunda çeşitli ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklıklarında elde edilen absorbans-zaman grafikleri Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ karışımı matriks modifier ile düzgün, kararlı ve tekrarlanabilir absorbans pikleri elde edilmiş ve çalışmanın bundan sonraki kısımlarında cam örneklerinin analizlerinin tamamında $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ matriks modifier kullanılmıştır.



283,306 nm Ön Atomlaşma= 1100°C
Atomlaşma=2000°C m=0,046 mg

217,0005 nm Ön Atomlaşma=1100°C
Atomlaşma=2000°C m=0,039 mg

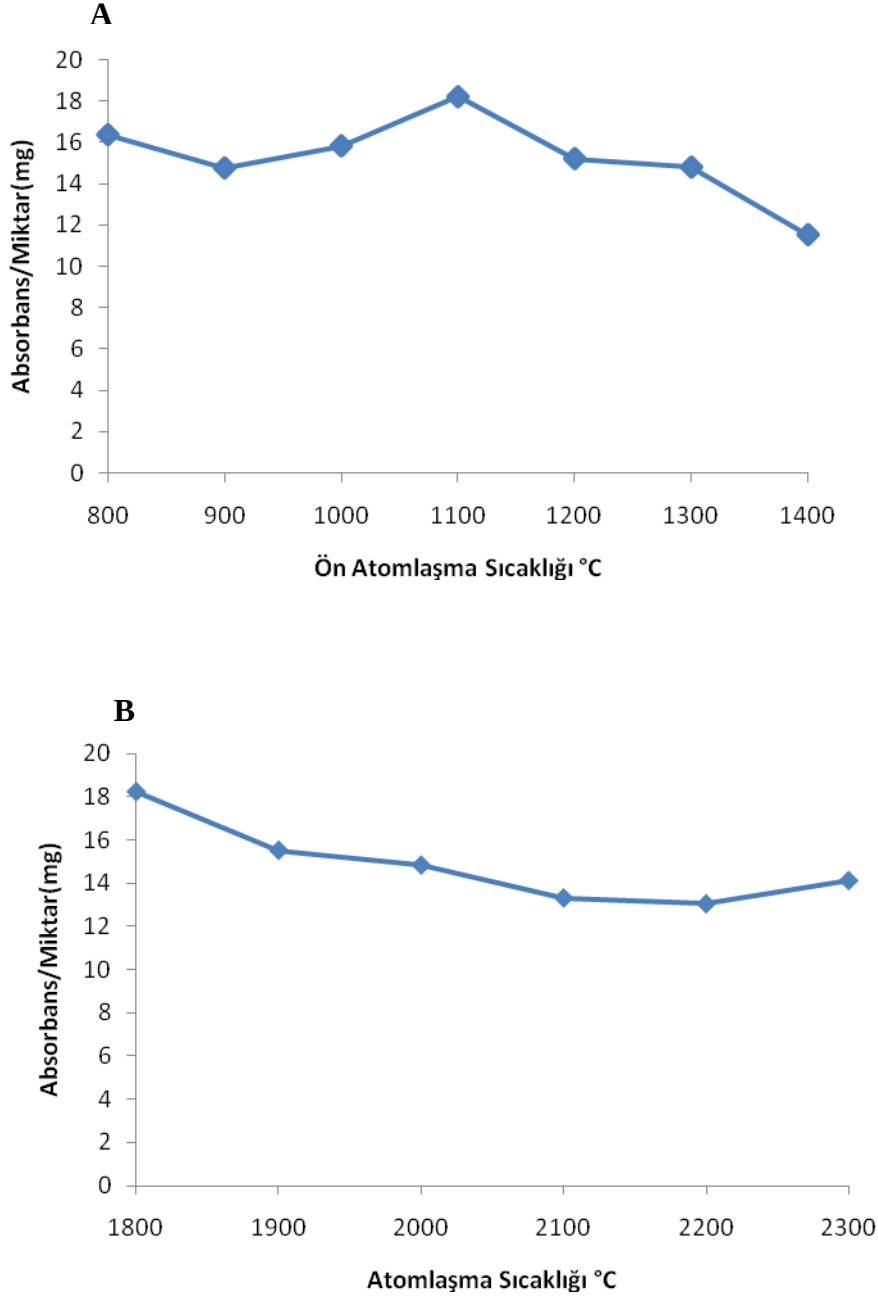


283,306 nm Ön Atomlaşma= 900°C
Atomlaşma=2000°C m=0,038 mg

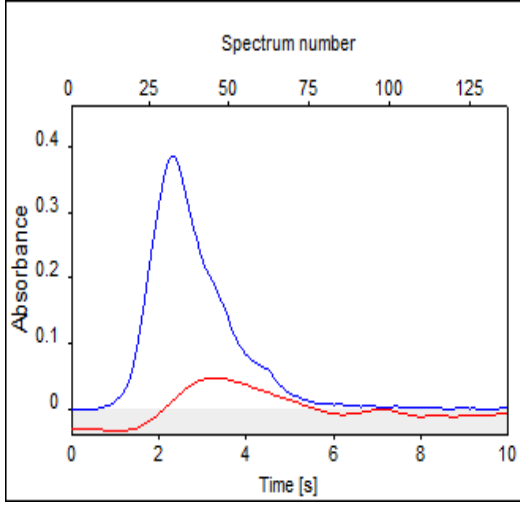
205,328 nm Ön Atomlaşma=1100°C
Atomlaşma=2000°C m=0,199 mg

Şekil 6.2 : NIST SRM 612 katı cam standardının içerdiği kurşun elementinin üç farklı dalga boyunda (205,328 nm, 217,0005 nm, 283,306 nm), modifierlı ortamda çeşitli ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklık programları uygulanarak, absorbans-zaman grafiklerinde verdikleri pikler

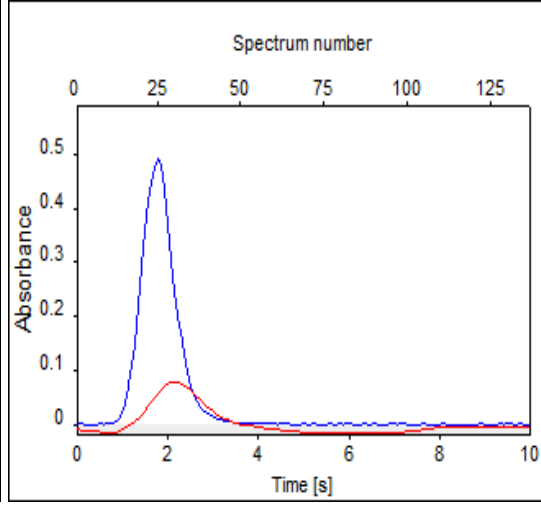
Modifierlı NIST SRM 612 cam standardı için 283,306 nm’de ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklığı taraması yapılmış sıcaklık-absorbans grafikleri Şekil 6.3’te, absorbans-zaman grafiklerinde verdikleri pikler ise Şekil 6.4’te verilmiştir. Katı cam standardı için modifierlı okumalarda 1100 °C ön atomlaşma, 2000 °C atomlaşma sıcaklığı seçilerek bundan sonraki ölçümlere uygulanmıştır.



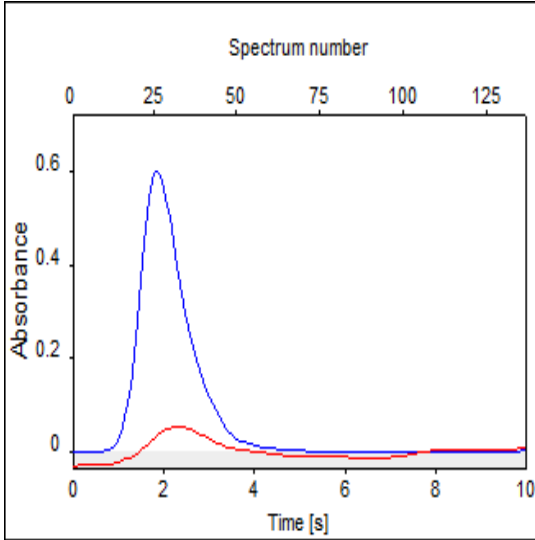
Şekil 6.3 : Modifierlı NIST SRM 612 cam standardı için 283,306 nm’de ön atomlaşma (A) ve atomlaşma sıcaklığı (B) taraması yapılmış sıcaklık-absorbans grafikleri



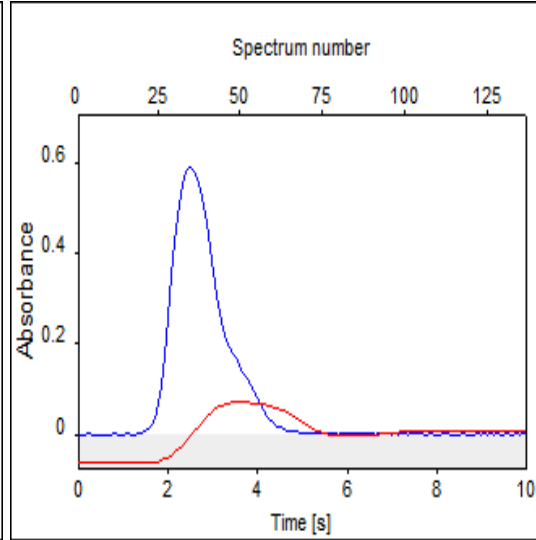
283,306 nm Ön Atomlaşma= 600°C
Atomlaşma=1800°C m=0,037 mg



283,306 nm Ön Atomlaşma=600°C
Atomlaşma=2000°C m=0,025 mg



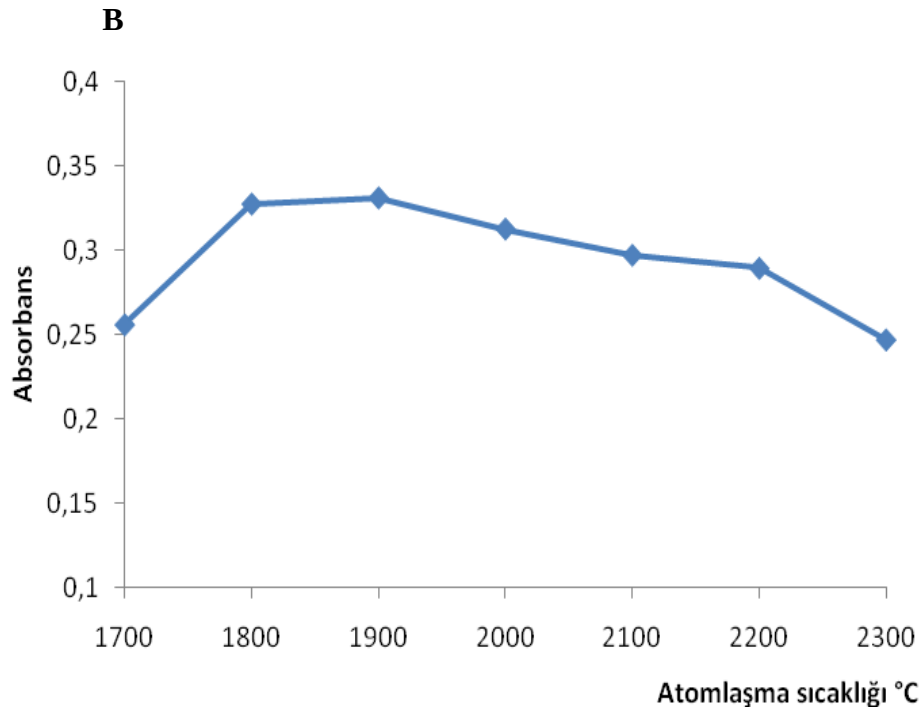
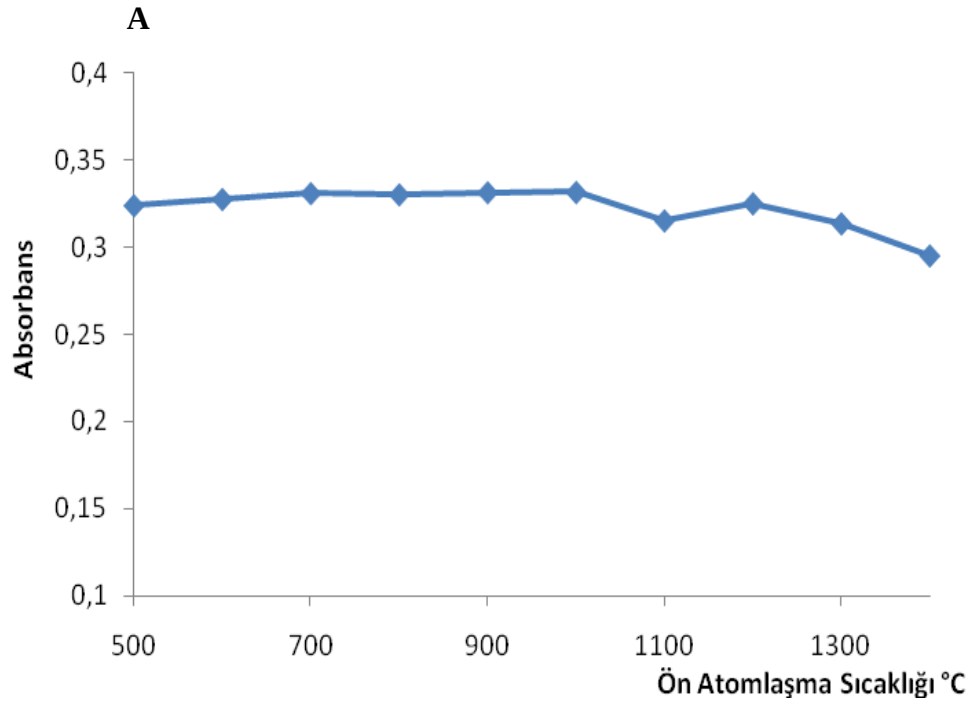
283,306nm Ön Atomlaşma= 1100°C
Atomlaşma=2000°C m=0,046 mg



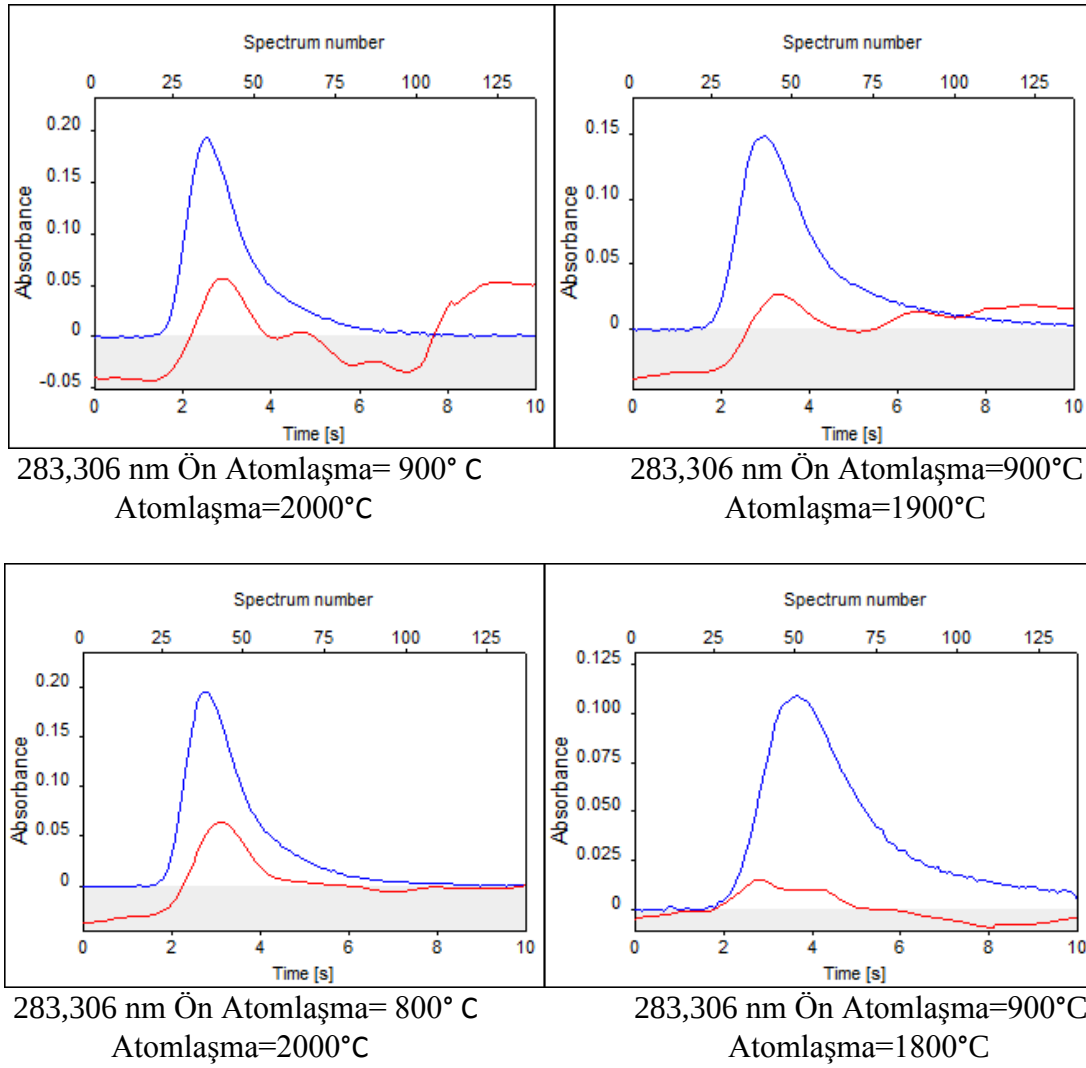
283,306 nm Ön Atomlaşma=800°C
Atomlaşma=2000°C m=0,025 mg

Şekil 6.4 : Modifierlı NIST SRM 612 cam standardının 283,306 nm’de farklı ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklıklarında, absorbans-zaman grafiklerinde verdikleri pikler

Benzer şekilde 283,306 nm’de sıvı kurşun standartları için de ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklığı taraması modifierlı ortamda yapılmış, absorbans-sıcaklık grafiği Şekil 6.5.’te, absorbans-zaman grafiğindeki pik şekilleri ise Şekil 6.6.’da gösterilmiştir. Sıvı kurşun standardı için ön atomlaşma sıcaklığı 900 °C, atomlaşma sıcaklığı 2000 °C olarak belirlenmiştir.

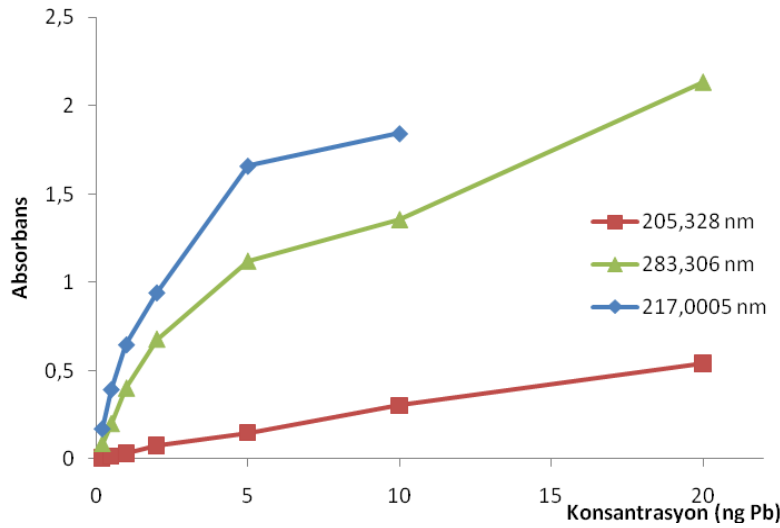


Şekil 6.5 : 283,306 nm’de sıvı kurşun standartları için modifierlı ortamda ön atomlaşma (A) ve atomlaşma sıcaklığı (B) taraması absorbans-sıcaklık grafikleri



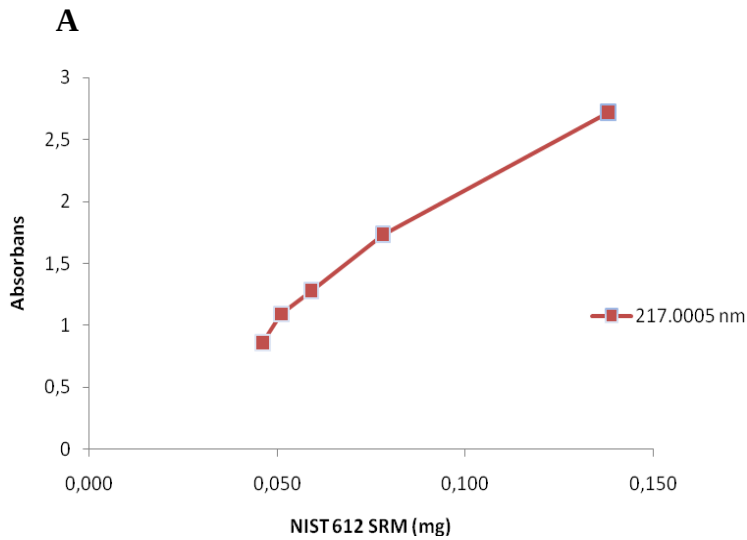
Şekil 6.6 : 283,306 nm’de sıvı kurşun standartları için modifierlı ortamda farklı ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklıklarında absorbans-zaman grafiğindeki pik şekilleri

Farklı dalga boylarında çeşitli konsantrasyonlarda sıvı kurşun standart çözeltileri okunarak absorbans-konsantrasyon grafiği Şekil 6.7’de gösterilmiştir. 217,0005 nm ve 283,306 nm’de kurşun çözeltileri 5 ng’a kadar lineerlik gösterirken, 205,328 nm’de 20 ng’a kadar lineer kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Bundan sonra yapılan çalışmalarda cam örneklerinin verdiği absorbans değerlerinin lineerliği sağladığı dalga boyunda ölçümler yapılmıştır.

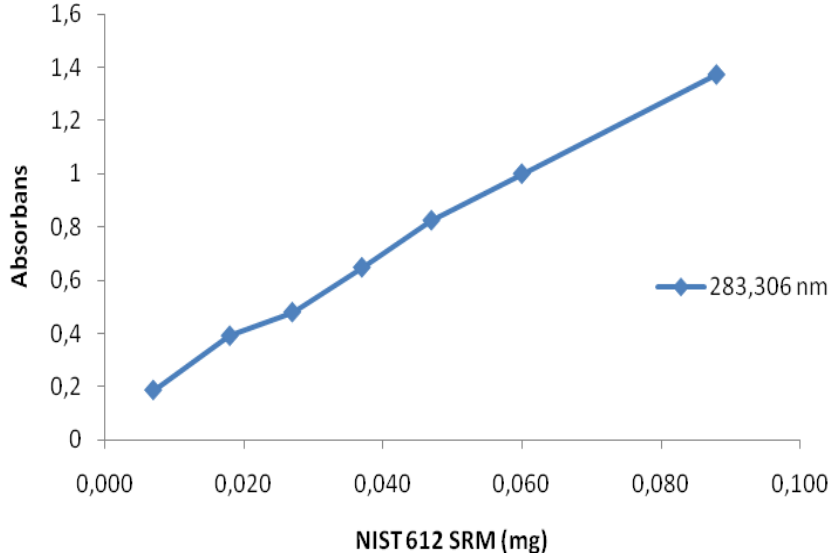
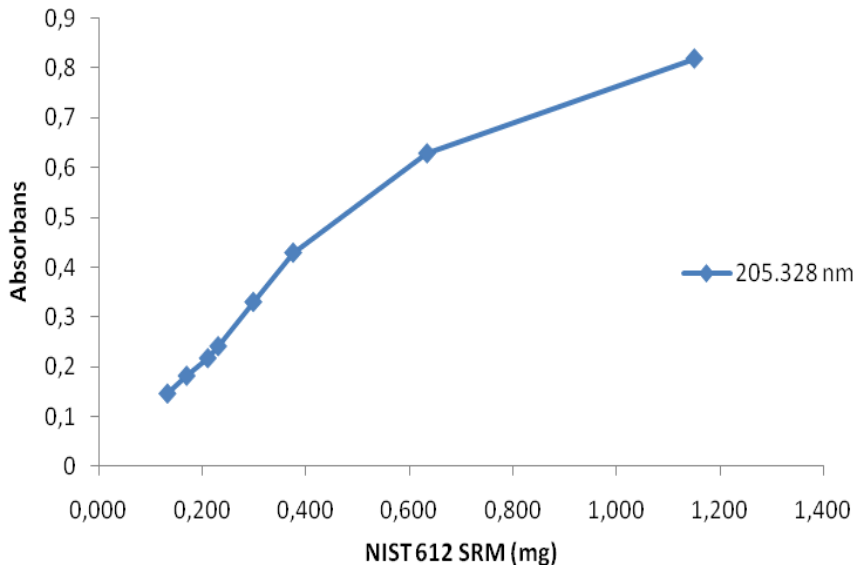


Şekil 6.7 : Farklı dalga boylarında (205,328 nm, 283,306 nm, 217,0005 nm) çeşitli konsantrasyonlarda sıvı kurşun standart çözeltilerinin absorbans-konsantrasyon grafiği

Cam referans maddesi için de benzer okumalar yapılmış, tartılan cam kütlesine karşılık okunan absorbans grafiği her üç dalga boyu için de Şekil 6.8.'de verilmiştir. Buna göre 217,0005 nm'de 100 µg NIST SRM cam örneği için lineer çalışma grafiği elde edilmekle beraber absorbans değerlerinin oldukça yüksek değerlere çıktığı görülmüş ve doğru sonuç alınmasında sıkıntı yaşanmıştır. 283,306 nm'de ise yaklaşık NIST SRM cam referans maddesi için 100µg'a kadar tartım yapılarak analiz yapılabileceği görülmüştür. 205,328 nm'de ise 100µg-600µg aralığında cam standardının tartılması ile okumalar yapılabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 6.8 : NIST SRM 612 referans maddesinin 217,0005 nm (A), 283,306 nm (B) ve 205,328 nm (C) dalga boylarında tartım taramaları

B**C**

Şekil 6.8 (devam): NIST SRM 612 referans maddesinin 217,0005 nm (A), 283,306 nm (B) ve 205,328 nm (C) dalga boylarında tartım taramaları.

Ön atomlaşma ve atomlaşma sıcaklıkları taraması, örnek tartım aralığı, modifier kullanımı gibi parametreler için uygun çalışma şartları belirlendikten sonra NIST SRM 612 cam standardının içerdiği kurşun konsantrasyonu doğrudan katı örnekleme GFAAS ile sıvı kurşun standardına karşı 283,306 nm’de, deneyler 6 farklı gün tekrar edilerek tayin edilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : 283,306 nm’de NIST SRM 612 cam standart maddesinin içerdiği kurşun konsantrasyonunun sıvı kurşun standardına karşı ppm cinsinden 6 farklı günde tayin sonuçları

1.Gün $R^2=0,9912$	2.Gün $R^2=0,9997$	3.Gün $R^2=0,9998$	4.Gün $R^2=0,9998$	5.Gün $R^2=0,9992$	6.Gün $R^2=0,9880$	Ortalama
39.22±5.76	35.95±4.61	37.22±3.84	34.09±3.73	42.05±3.19	34.60±2.31	37.19±3.80

NIST SRM 612 cam standardının kurşun içeriği, 205,328 nm’de doğrudan katı örnekleme GFAAS ile sıvı kurşun standardı kullanarak çizilen kalibrasyon grafiğine karşı analiz edilmiştir. Ayrıca NIST SRM 612 cam referans maddesi mikrodalga çözünürleştiricide HF (%40), HNO₃ (%65) ve H₃BO₃ (%99) ile çözüldükten sonra Pb içeriği GFAAS ile tayin edilmiş, tüm sonuçlar Çizelge 6.2.’de verilerek NIST SRM 612 cam standardının sertifikasında belirtilen Pb (mg/kg) değeri ile karşılaştırılmıştır.

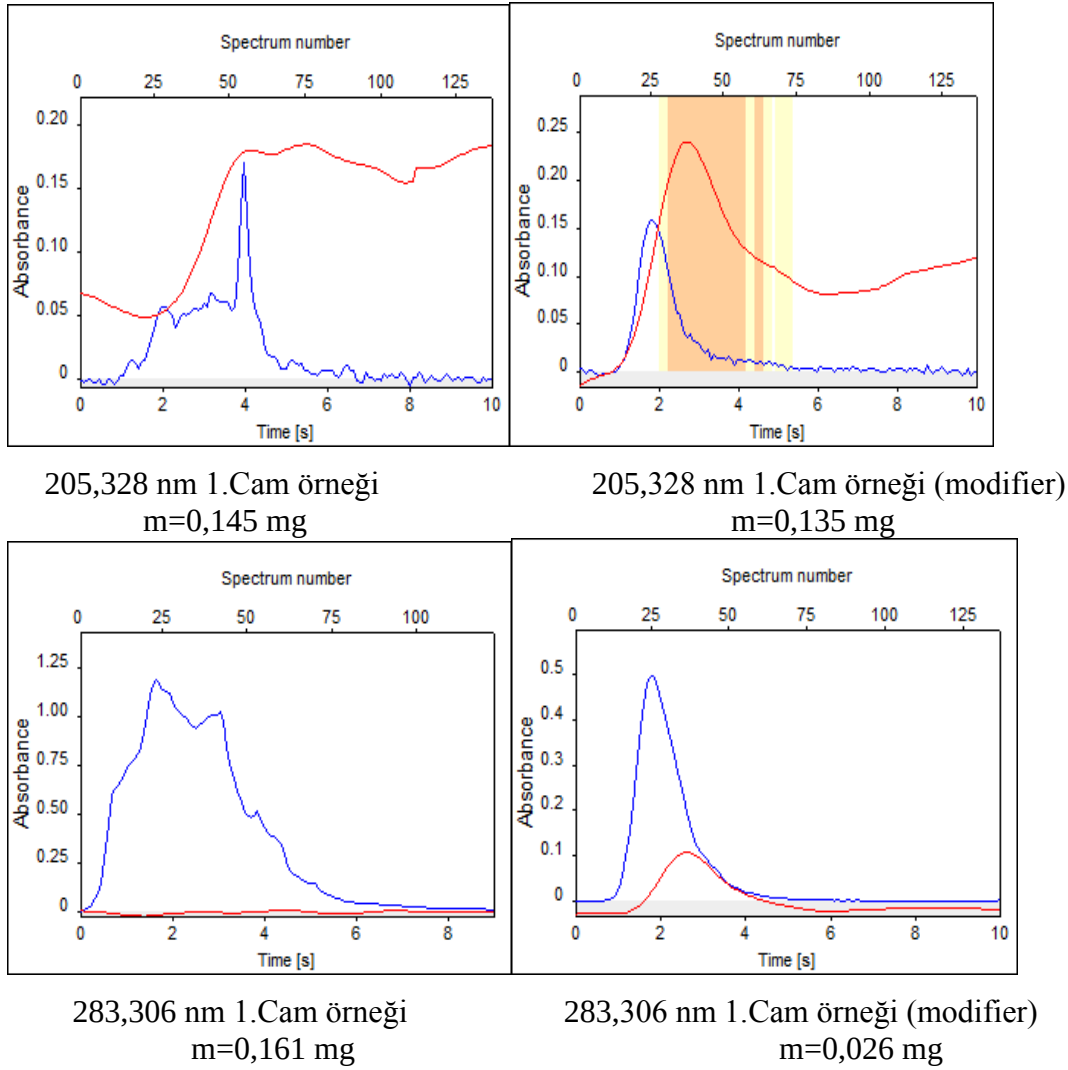
Çizelge 6.2 : NIST SRM 612 cam referans maddesinin farklı analizler sonucu hesaplanan konsantrasyonları

NIST SRM 612 cam referans maddesi Pb konsantrasyonu (mg/kg)			
Sertifika değeri mg/kg	Doğrudan katı örnekleme AAS de 283,306 nm’de Sıvı Sıvı Pb St Kalibrasyon ile	Doğrudan katı örnekleme AAS de 205,328 nm’de Sıvı Pb St Kalibrasyon ile	Mikrodalga ile Çözünürleştirme sonrası 283,306 nm de GFAAS ile analiz
38,57±0,2	37,19±3,80	38,06±5,3	34,22±0,02

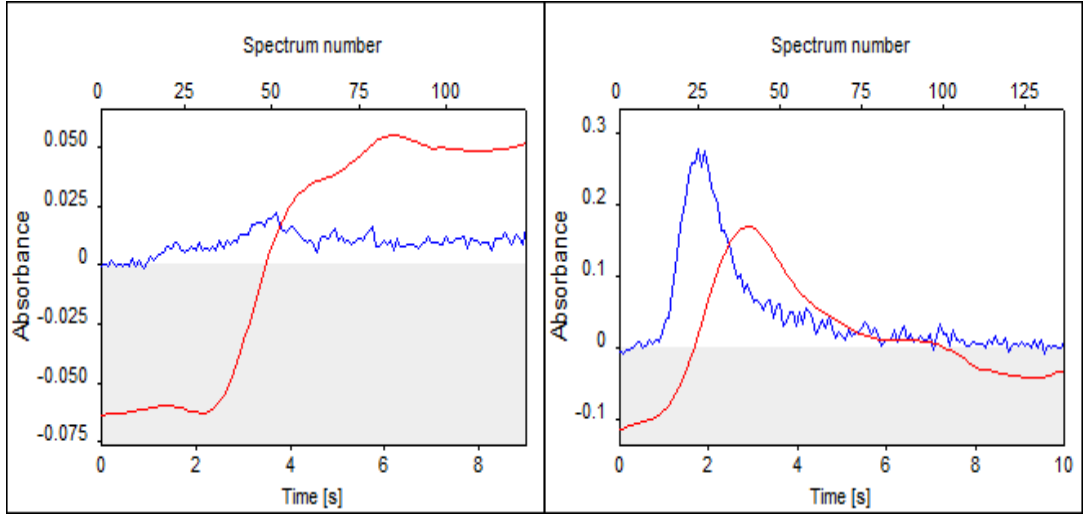
Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi, NIST SRM 612 cam referans maddesinde Pb analizleri doğrudan katı örnekleme AAS ile analizi başarı ile gerçekleştirilerek yeni bir analiz metodu geliştirilmiştir. Bu metotta cam dövülerek toz haline getirilmiş, başka herhangi bir işlem uygulanmasına gerek olmadan doğrudan katı örnekleme GFAAS cihazının katı örnekleyici otosampler vasıtasıyla, platforma 10 mikrolitre Pd(NO₃)₂+Mg(NO₃)₂ matriks modifier eklenerek grafit fırına verilerek Pb absorbans değerleri okunmuştur. Okunan absorbans değerleri, sıvı Pb standartlarına karşı

Çizilen kalibrasyon grafiği kullanılarak cam içindeki Pb konsantrasyonu mg/kg cinsinden hesaplanmıştır.

Çalışmanın bundan sonraki kısmında geliştirilen yöntem ile 2 adet cam örneğinde kurşun analizleri yapılmıştır. NIST SRM 612 cam standardına uygulanan ön çalışmalar (modifierlı ve modifiersız okumalar, pik şekillerinin karşılaştırılması, 283,306 ve 205,328 nm’de tartılan örnek miktarına karşılık absorbans okumaları) cam örnekleri içinde yapılmıştır. Bu cam örnekleri içerisinde modifiersız okumalarda düzensiz, kararsız pik şekilleri elde edilmiş, ancak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ matriks modifier ile düzgün ve kararlı pikler görülmüş, modifierlı ve modifiersız olarak elde edilen pik şekilleri şekil 6.9’da gösterilmiştir. şekil 6.10’da ise piklerin 3 boyutlu grafikleri verilmiştir.

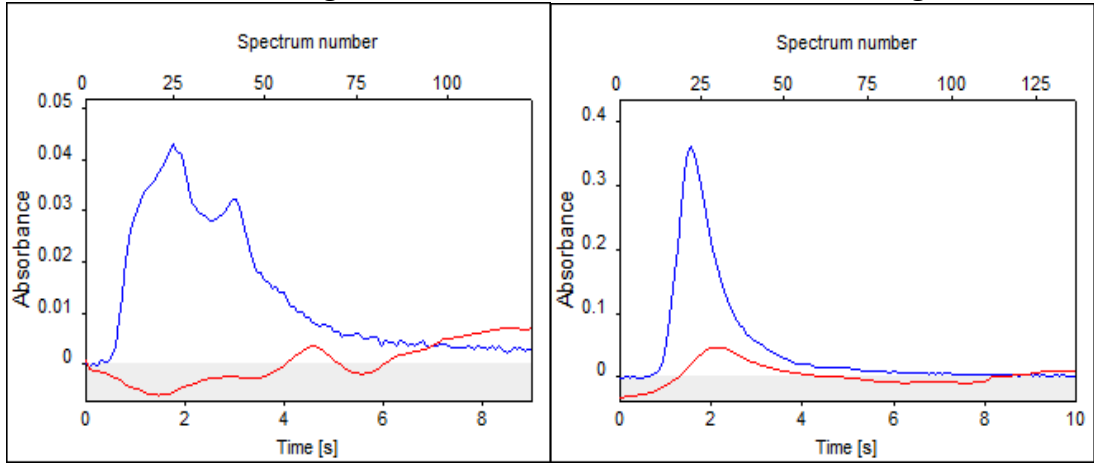


şekil 6.9 : 1. ve 2. Cam rnekleri için 205,328 nm ve 283,306 nm’de modifierlı ve modifiersız okumalarda elde edilen pik şekilleri



205,328nm 2.Cam örneği
m=0,297 mg

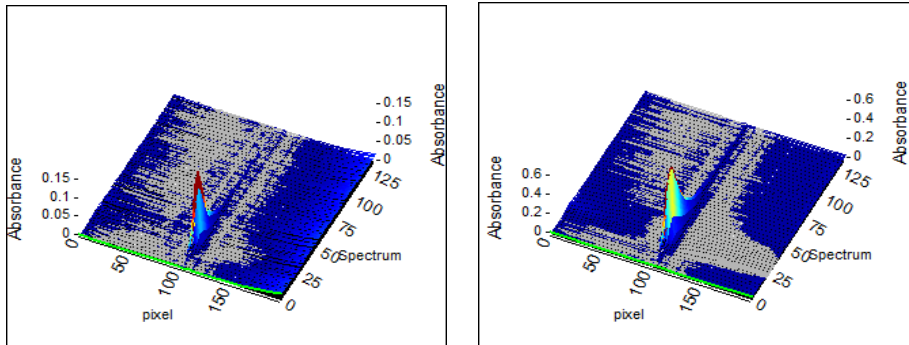
205,328 nm 2.Cam örneği (modifier)
m=0,208 mg



283,306 nm 2.Cam örneği
m=0,088 mg

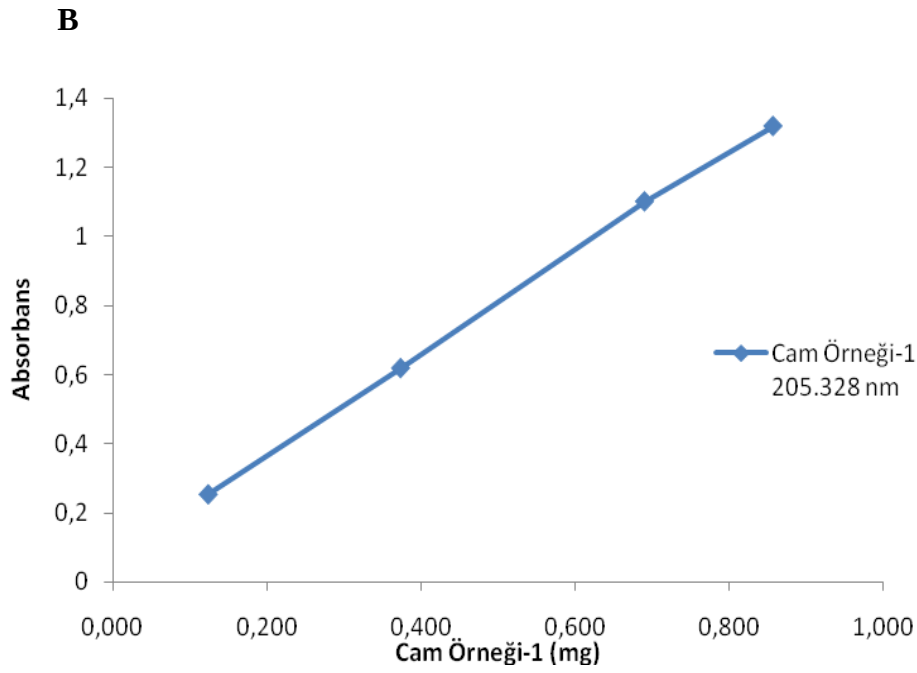
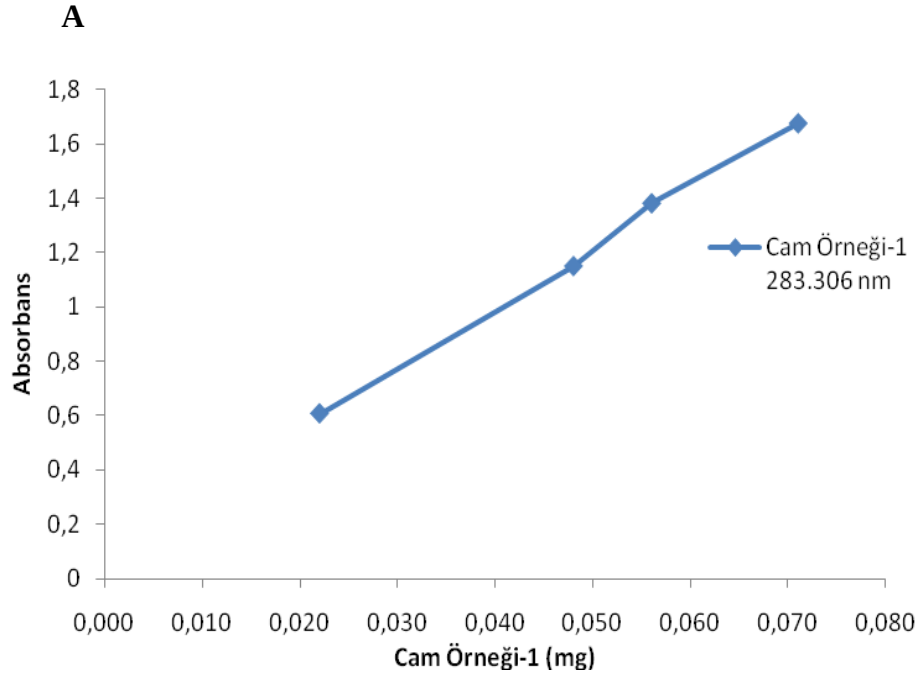
283,306 nm 2.Cam örneği (modifier)
m=0,366 mg

Şekil 6.9 (devam) : 1. ve 2. Cam örnekleri için 205,328 nm ve 283,306 nm’de modifierlı ve modifiersız okumalarda elde edilen pik şekilleri

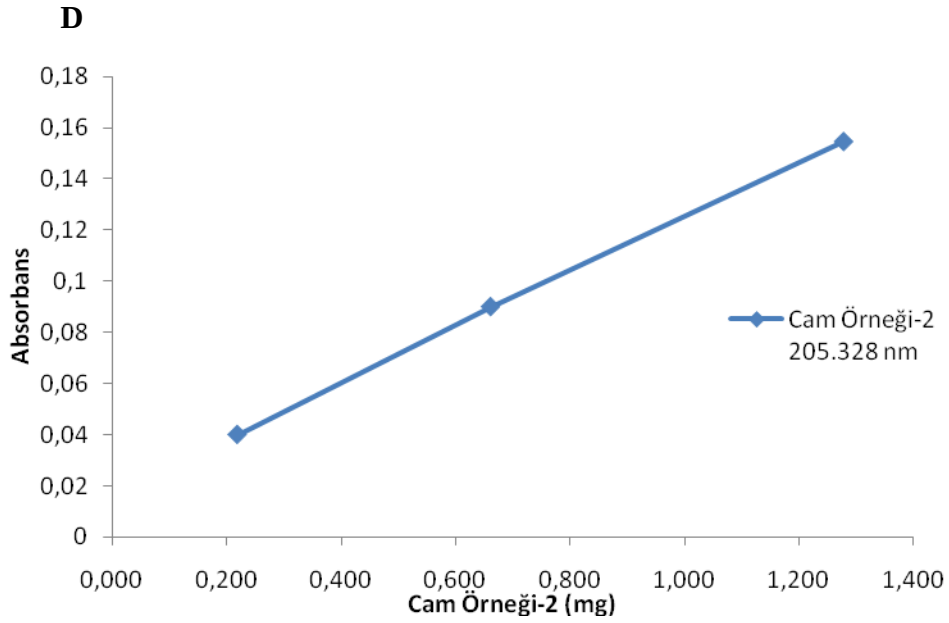
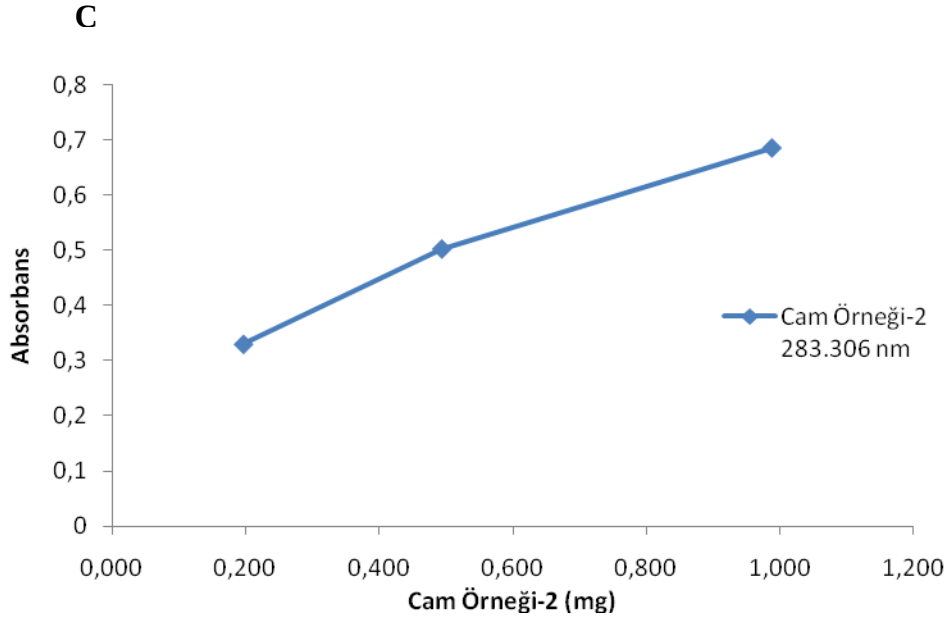


Şekil 6.10 : 1. ve 2. Cam örneği için 283,306 nm’de modifierlı okumalarda elde edilen pik şekillerinin 3D grafikleri.

Şekil 6.11’de 205,328 nm’de ve 283,306 nm’de 1. ve 2. Cam örnekleri için tartılan örnek miktarına karşılık absorbans grafikleri verilmiştir.



Şekil 6. 11 : 283,306 nm’de cam örneği-1 (A) ve cam örneği-2 (C) ve 205.328 nm’de cam örneği-1 (B) ve cam örneği-2 (D) için tartım miktarı taramalarını gösteren grafikler



Şekil 6.11 (devam): 283,306 nm’de cam örneği-1 (A) ve cam örneği-2 (C) ve 205.328 nm’de cam örneği-1 (B) ve cam örneği-2 (D) için tartım miktarı taramalarını gösteren grafikler

Grafiklerde görüldüğü gibi her iki cam örneği geniş bir tartım aralığında çalışma imkanı verse de, ölçüm sırasında örnek tartımları, okunan absorbans değerleri 0,600 değerinin altında kalacak şekilde yapılmıştır.

Uygun tartım aralığı belirlendikten sonra cam örneklerinin içerdiği kurşun konsantrasyonları katı örneklemeli GFAAS’de, ölçümler sıvı kurşun standardına

karşı ve NIST SRM 612 cam referans maddesine , katı standart olarak kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiğine karşı 283,306 nm ve 205,328 nm dalga boylarında absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. Ayrıca cam örnekleri mikrodalga ile çözünürleştirilerek, kurşun konsantrasyonları okunmuş ve katı örnekleme AAS ile yapılan analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Çizelge 6.3). Çizelgede görüldüğü gibi Katı AAS ile bulunan Pb konsantrasyonları ile cam örneklerinin çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen çözeltilerin GFAAS de analizi ile bulunan Pb konsantrasyonları birbirlerine oldukça yakın değerlerdir. Böylece katı AAS' de camda Pb analizlerinin yapılabilirliği, geliştirilen yöntemin doğruluğu bir kez daha gösterilmiştir. Ayrıca kalibrasyon grafiği çiziminde katı standart kullanımının da mümkün olduğu, örnek ile aynı matriks bileşimine sahip katı referans madde ile doğru sonuç elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu sayede sıvı standart hazırlama mecburiyeti ortadan kalkmış, zaman tasarrufu sağlanmış ve standart çözeltinin hazırlanması sırasında meydana gelebilecek hatalar da elimine edilmiştir. Katı cam referans maddenin dezavantajları ise pahalı olması ve homojen olmama riskidir.

Çizelge 6.3 : 1. Cam örneği ve 2. Cam örneğinin içerdikleri Pb konsantrasyonu tayin sonuçları

	Mikrodalga Çözünürleştirme ile Pb Tayini, mg/kg 283,306 nm	Katı örnekleme AAS ile Pb Tayini, mg/kg			
		Sıvı Kalibrasyon grafiği ile		NIST SRM 612 Standardına Karşı katı kalibrasyon grafiği	
		283,306 nm	205,328 nm	283,306 nm	205,328 nm
1.Cam Örneği	55,93±0,07	56,79± 7,70	53,58±2,01	55,85±0,40	53,61±5,10
2.Cam Örneği	2,62±0,02	2,36±0,58		2,47±0,35	3,05±1,60

Sonuç olarak, Katı örnekleme GFAAS ile camda kurşun tayini için yeni bir metot geliştirilerek, katı örnekleme AAS nin camda kurşun tayini için kullanılabileceği, camda element analizi için mevcut yöntemlere alternatif olabileceği gösterilmiştir. Cam örneğindeki Pb konsantrasyonuna göre uygun dalga boyu seçimi ve tartılan örnek kütlesi ile birlikte modifier kullanımı analizi etkileyen faktörler olarak belirlenmiştir.

Bu yöntemin avantajları şu şekilde özetlenebilir,

- i- Çok çok az örnek miktarları ile çalışılmasına izin vermesi ve örneği neredeyse tahrip etmeden analiz yapabilme ihtimali doğmuştur. (analizler sırasında bir ölçüm için 50-100 µg cam örneği kullanılmıştır)
- ii- Klasik AAS ölçümlerinde gerek duyulan camın çözünürleştirilmesi basamağı atlanmış, asitle muamele, zararlı kimyasal kullanımı ve zaman kaybı engellenmiştir.
- iii- Katı örnekleme analiz yöntemindeki yüksek hassasiyet, kolay örnek hazırlama, düşük kontaminasyon riski gibi avantajlar cam analizlerine taşınmıştır.

Bu çalışmanın devamında Katı örnekleme GFAAS ile camda Pb dışındaki diğer elementlerin tayini yapılmaya çalışılacak ve ayrıca modifier kullanımının cam örneklerinde Pb atomlaşmasına, pik şekillerine etki mekanizmaları araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Zimmer K.**, 1986: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 875-885.
- [2] **Saferstein R.**, 1990: *Criminalistics, an introduction to forensic science*, Prentice-Hall, New York, 71.
- [3] **Suzuki, S. and Beta S.**, 1996: *Bunseki*, 70.
- [4] **Locke, J., and Zoro, J.A.**, 1983: Examination of Glass Particles Using the Interference Objective - Part One - Methods for Rapid Sample Handling, *Forensic Sci. Intn'l*, **22**, 221-230.
- [5] **Locke, J.**, 1982: Improvements in the use of silicone oils for the determination of glass refractive indices, *J. Forensic Sci. Soc.*, **22**, 257-262.
- [6] **Locke, J., and Underhill, M.**, 1985: Automatic refractive index measurement of glass particles, *Forensic Sci. Intn'l*, **27**, 247.
- [7] **Thornton, J.I.**, 1989: The Use of *k* Values in the Interpretation of Glass Density and Refractive Index Data, *J. Forensic Sci.*, **34**, 1323-1328.
- [8] **Sugita, R., Suzuki, Y., Suzuki, S., and Marumo Y.**, 1997: *Jpn. J. Sci. Tech. Idn.*, **2**, 89.
- [9] **Langmyhr, F. J., and Paus, P. E.**, 1968: The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and hydrofluoric acid decomposition technique, *Analytica Chimica Acta*, **43**, 397-408.
- [10] **Young, S. M. M., Budd, P., Haggerty, R., and Pollard, A. M.**, 1997: Inductively coupled plasma – mass spectrometry for the analysis of ancient metals, *Archaeometry*, **39**, 379-392.
- [11] **Hein, A., Tsolakidou, A., Iliopoulos, I., Mommsen, H., Buxeda i Garrigós, J., Montana, G., and Kilikoglou, V.**, 2002: Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study, *Analyst*, **127**, 542-553.
- [12] **Kennet, D. J., Sakai, S., Neff, H., Gossett, R., and Larson, D. O.**, 2002: Compositional characterization of prehistoric ceramics: a new approach, *Journal of Archaeological Science*, **29**, 443-455.
- [13] **Tsolakidou, A., and Kilikoglou, V.**, 2002: Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **374**, 566-572.
- [14] **Aeschliman, D.B., Bajic, S.J., Baldwin, D.P, Houk, R.S.**, 2004; Multivariate pattern matching of trace elements in solids by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry: Source attribution and preliminary diagnosis of fractionation, *Anal Chem.*, **76**, 3119-3125.
- [15] **Adams, P.B., Passmore, W.O.**, 1966: *Anal. Chem.*, **38/4**, 630-633.
- [16] **Passmore, W.O., Adams, P.B.**, 1965: *At. Absorpt. Newsletter*, **4**, 237-242.
- [17] **Passmore, W.O., Adams, P.B.**, 1966: *At. Absorpt. Newsletter*, **5/4**, 77-83.
- [18] **El-Defrawy, M.M.**, 1995: *Analisis*, **23/3**, 107-109.
- [19] **Bober, A., Mills, A.L.**, 1968: Determination of Lead in Lead Crystal by Atomic Absorption Spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 62-63.

- [20] **Prager, M.J., Graves, D.**, 1977: Determination of lime in magnesite by atomic absorption, X-ray fluorescence and gravimetric analyses, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **60**, 609-612.
- [21] **Fuller, C.W., Whitehead J.**, 1974: The determination of trace metals in high-purity sodium calcium silicate glass, sodium borosilicate glass, sodium carbonate and calcium carbonate by flameless atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **68**, 407-413.
- [22] **Fuller, C.W.**, 1975: *At. Absorpt. Newsletter*, **14/4**, 73-75.
- [23] **Guadagnino, E., De Diana, G.C., Scalet, B.M., Scandellari, M.L.**, 1992: Determination of selenium in glass by graphite furnace atomic absorption spectroscopy after extraction with dithizone: a comparison with x-ray fluorescence and vapour generation atomic absorption spectroscopy, *Glass Technol.*, **33/6**, 209-213.
- [24] **Bächmann, K., Spachidis, C., Weitz, A.**, 1980: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **301/1**, 3-6.
- [25] **Spachidis, C., Weitz, A., Bächmann, K.**, 1981: Determination of trace elements in wave-guide substances by matrix volatilization and flameless atomic absorption. II, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **306/4**, 268-274.
- [26] **Headridge, J.B., Riddington, I.M.**, 1984: Determination of silver, lead and bismuth in glasses by atomic-absorption spectrometry with introduction of solid samples into furnaces, *Analyst (London)*, **109/2**, 113-118.
- [27] **Alemasova, A.S., Makhno, A.Ya., Shevchuk, I.A.**, 1991: Determination of the normalized impurities in potassium and ammonium fluorides for optical glass melting by atomic absorption, *Vysokochistye Veshchestva*, **5**, 176-178.
- [28] **Sahuquilla, H., Rauret, G., Rehnert, A., Muntau, H.**, 2003: Solid Sample Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy for Supporting Arsenic Determination in Sediments Following a Sequential Extraction Procedure, *Analitica Chimica Acta*, **476**, 15-24.
- [29] **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 GF-AAS), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**, 132-137.
- [30] **Nowka, R., Marr, I. L., Ansari, T. M., Müller, H.**, 1999: Direct analysis of Solid Samples by GFAAS – Determination of Trace Heavy Metals in Barytes, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 533-540.
- [31] **Doğan, N.**, 1996. Soda Camlarının Elektromanyetik radyasyon Karşısındaki davranışı, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Kocabağ, D.**, *Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması*, sy. 2-8, Birsan Yayınevi, İstanbul.
- [33] **Özmerinoğlu Demir, Y.**, 2008. Adli Olaylarda Karşılaşılabilecek Cam Örneklerinin Mikroanalitik Yöntemler Kullanılarak Tanımlanması ve Farklılandırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Sümer, G.**, 2007. Cam Teknolojisi, sy. 36-43, Eskişehir.
- [35] **Kocabağ, D.**, *Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması*, sy. 318-321, Birsan Yayınevi, İstanbul.

- [36] **Walsh, A.**, 1955: Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108-117.
- [37] **Welz, B.**, 1985: *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [38] **Alkemade, C.T.J., and Milatz, J.M.W.**, 1955: Double beam method of spectral selection with flames, *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **4**, 288-289.
- [39] **Prichard, E., MacKay, M., and Points, J.**, 1996: Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- [40] **Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A.**, 1998: *Principles of Instrumental Analysis*, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [41] **Akman, S.**, 1980. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [42] **Lajunen, J.L.H.J.**, 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- [43] **Welz, B. ve Sperling, M.**, 1999. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [44] **Gündüz, T.**, 1990. *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [45] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [46] **Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L. and Radziuk, B.**, 1997: Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 617-627.
- [47] **Harnly, J.M.**, 1999: The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array dedectororbances, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 137-146.
- [48] **Schuetz, M.**, 1997. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum souce atomic absorption, *Ph. D. Thesis*, Technical University of Berlin, Germany.
- [49] **Coşkun, N.**, 2004. Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Katıların Doğrudan Analizi için Yöntem Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] **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.
- [51] **Hwang, J.Y., Thomas, G.P.**, 1974: New generation flamless AA atomizer, *Am. Lab.*, **6**, 42-45.
- [52] **Kurfürst, U.**, 1983: Teil III: Bedeutung der Graphit-Schiffchentechnik fur die Feststoffanalyse, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **316**, 1-7.
- [53] **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.
- [54] **Voelkopf, U., Grobowski, Z., Tamm, R., Welz, B.**, 1985. Solid sampling in graphite furnace AAS using the central probe technique, *Analyst.*, **110**, 573-577.

- [55] **Lucker, E., Kreuzer, W., Busche, C.**, 1989: Feststoffanalytik mit Autoprobe-GFAAS, *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **335**, 176-188.
- [56] **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 GF-AAS), *Fresenius J.Anal. Chem.*, **359**, 533-540.
- [57] **Belyaev, Y.I., Ivantsov, L.M., Karyakin, A.V., Pham Hung Phi, Shemet, V.V.**, 1968: *Zh. Anal. Khim.*, **23**, 508.
- [58] **Malykh, V.D., Menshiov, V..J., Morozov, V.N., Shipiysyn, S.A.**, 1972: *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **16**, 12.
- [59] **Wennrich, R., Dittrich, K.**, 1982: Simultaneous determination of traces in solid samples with laser-AAS, *Spectrochim. Acta B*, **37**, 913 .
- [60] **Schrön, W., Bombach, G., Beuge, P.**, 1983: Schnellverfahren zur flammenlosen AAS-Bestimmung von Spurenelementen in geologischen Proben, *Spectrochim. Acta B*, **38**, 1269-1276.
- [61] **Russell, B.J., Walsh, A.**, 1959: Resonance radiation from a hollow cathode, *Spectrochim. Acta* , **15**, 883.
- [62] **Walsh, A.**, 1973: *Appl. Spectrosc. Acta.*, **27**, 335.
- [63] **Kaigorodov, V.A.**, 1975: *Zh.Prikl.Spektrosk.*, **23**, 389.
- [64] **Kaigorodov, V.A., Grishko, G.A.**, 1977. *Zh.Anal.Khim.*, **32**, 205.
- [65] **Brown, G.N., Styris, D.L., Hinds, M.W.**, 1995: Mechanisms controlling direct solid sampling of silicon from gold samples by electrothermal atomic absorbtion spectrometry.-Part 2.Atomization from aqueous and solid samples, *J.Anal.At.Spectrom.*, **10**, 527-530.
- [66] **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.
- [67] **Langmyhr, F.J., Solberg, R., Wold, L.T.**, 1974: Atomic absorption determination of silver, bismuth and cadmium in sülfide ores by direct atomization from the solid state, *Anal. Chim. Acta.*, **69**, 267-273.
- [68] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [69] **Skoog, D.A.**, 1985. *Principles of Instrumental Analysis*, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [70] **Baysal, A.**, 2005. Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] **Welz, B., Sperling, M.**, 1998. *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-Vhc, Weinheim.
- [72] **Schelemmer, G., Welz, B.**, 1986: *Spectrochim. Acta.*, Part B, **41/11**, 1157-1165.
- [73] **Welz, B., Schelemmer, G., Mudakavi, J.R.**, 1992: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7/8**, 1257-1271.
- [74] **L'vov, B.V.**, 1959: *Inzh. Fiz. Zh.*, **2**, 44.
- [75] **L'vov, B.V.**, 1970. *Atomik absorption spectro chemical analysis*, Adam Hilger, London.
- [76] **Langmyhr, F.J.**, 1977. Direct Atomic Absorption Spectrometric Analysis of Jeolojical Materials; A Review, *Talanta*, **24**, 277-282.
- [77] **Hadeishi, T., McLaughlin, R.**, 1985: Direct ZAAS analysis of solid samples: Early development, *.Fresenius Z.Anal.Chem.*, **322**, 657-659.

- [78] **Kurfürst, U., Grobecker, K.H.**, 1981: Feststoffanalytik mit der Zeeman-AAS, *Laborpraxis.*, **5**, 28-31.
- [79] **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.
- [80] **Miller-Ihli, N.J.**, 1992: A systematic approach to ultrasonic slurry GFAAS, *At. Spectrosc.*, **13**, 1-6.
- [81] **Sahuquilla, H., Rauret, G., Rehnert, A., Muntau, H.**, 2003: Solid Sample Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy for Supporting Arsenic Determination in Sediments Following a Sequential Extraction Procedure, *Analytica Chimica Acta*, **476**, 15-24.

VESİKALIK FOTO

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Seda DEMİR

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 12/07/1985

Adres:

Lisans Üniversite : Kimya Bölümü/ İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi :