

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI ÖRNEKLEMELİ YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ELEKTROTERMAL
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE 2,5 PM HAVA
PARTİKÜLLERİNDE CIVA TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra SOYDEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Haziran 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI ÖRNEKLEMELİ YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ELEKTROTERMAL
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE 2,5 PM HAVA
PARTİKÜLLERİNDE CIVA TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Esra SOYDEMİR
509101058**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Haziran 2013

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım için tez yöneticiliğini kabul ederek, tezin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından sürekli olarak faydalandığım hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a, bilgi birikimi, tecrübesiyle yüksek lisans tezim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Dr. Aslı BAYSAL'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Deneylem süresince benden yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve hocalarıma çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan ve hayatımın bundan sonraki her aşamasında yanımda olacak olan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans tezim süresince de yanımda olan, benden desteklerini asla esirgemeyen, hissettiğim, fikirlerimi hep destekleyen, aldığı kararlaraya önyargısız saygı gösteren sevgili babam Candoğan SOYDEMİR'e, her anımda yanımda olduğunu hissettiren sevgili annem Emine SOYDEMİR'e ve kardeşlerime dünyadaki tüm teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2013

Esra SOYDEMİR
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1. Çevre Kirliliği	1
1.1.1. Çevre kirliliğine neden olan etmenler	1
1.2. Hava	2
1.2.1. Hava kirliliği.....	3
1.2.2. Hava kirlleticiler.....	3
1.2.3. Ağır metaller	4
2. CİVA HAKKINDA BİLGİ.....	5
2.1. Cıvanın Kullanım Alanları	6
2.2. Cıva Toksisitesi	6
2.3. Cıva Felaketleri	9
2.3.1. Minamata Körfezi - Japonya	9
2.3.2. Niigata Bölgesi ve Tokuyama Körfezi- Japonya	10
2.3.3. Guizhou - Çin.....	10
2.3.4. Ontario - Kanada	11
2.3.5. Irak	11
2.3.6. Diğer.....	11
3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	13
3.1. Tarihçe.....	13
3.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	13
3.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi.....	14
3.3.1. Doğal hat genişlemesi	15
3.3.2. Doppler genişlemesi.....	15
3.3.3. Basınç genişlemesi	16
3.3.4. İnce yapı genişlemesi	16
3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)	17

3.4.1. Işın kaynakları	17
3.4.1.1. Oyuk katot lambaları	18
3.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	19
3.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar	19
3.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları	20
3.5. Atomlaştırıcı Sistemler	20
3.5.1. Alev kullanılarak atomlaştırma	20
3.5.2. Elektrotermal atomlaştırma	21
3.6. Monokromatörler	24
3.7. Dedektörler	24
3.8. Girişimler]	25
3.8.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri	25
3.8.1.1. Çift hat yöntemi.....	27
3.8.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi.....	27
3.8.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi	27
3.8.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi	29
3.8.2. Spektral olmayan girişimler	32
4. KATILARIN DOĞRUDAN ANALİZİ	35
4.1. Sıvı-Bulamaç- Katı Doğrudan Analizi	35
4.2. Katıların Doğrudan Analizinde Kalibrasyon.....	36
4.2.1. Referans maddelerin kullanımı	36
4.2.2. Referans çözeltilerin kullanımı ile kalibrasyon.....	37
4.2.3. Standart referans madde (CRM) kullanımı ile kalibrasyon.....	37
4.2.4. Sentetik referans madde oluşturarak kalibrasyon.....	38
4.2.5. Standart ekleme metodu	38
4.3. AAS ile Katı Analizin Gelişimi.....	39
4.4. Doğrudan Katı Analizin Avantajları.....	40
5. DENEYSEL KOŞULLAR	43
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	43
5.2. Kullanılan Kimyasallar.....	44
5.2.1. Altın ve gümüş nanopartiküllerin hazırlanması	44
5.3. Örnek Hazırlama.....	45
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
6.1. Civa Tayini	47
6.1.1. Atomlaşma sıcaklığı optimizasyonu ve modifierın etkisi	47
6.1.2. Madde miktarı etkisi	48
6.1.3. Analitik özellikler ve metodun uygulaması	51
6.2. Tartışma.....	53
7. KAYNAKLAR.....	55
8. ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
GFAAS	: Grafit Fırını Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CRM	: Sertifikalı Referans Madde
STPF	: Stabilized Temperature Platform Furnace
LOD	: Tayin Sınırı
LOQ	: En Düşük Gözlenebilme Sınırı
Hg	: Cıva

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Farklı sektörlerden çevreye yayılan metaller].	4
Çizelge 4.1: Bir katı örneğin farklı tekniklerle GFAAS de analiz basamakları.	36
Çizelge 5.1: Hg için AAS aletsel parametreleri.....	43
Çizelge 5.2: Katı örnekleme ile Hg tayini için grafit fırın programı*	44
Çizelge 6.1: Farklı hava örneklerinde doğrudan ve modifier kullanarak ETAAS ile cıva analizi ($\mu\text{g/L}$ cinsinden) (N=5).....	52
Çizelge 6.2: Farklı hava örneklerinde doğrudan ve modifier kullanarak ETAAS ile cıva analizi(pg/m^3 cinsinden) (N=5)	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Cıva sülfür minerali	5
Şekil 2.2: Atmosferik Cıva Dağılımı	7
Şekil 2.3: Cıva, vücuttaki farklı kimyasak türlerin etkileri ve etkileşimleri.....	8
Şekil 3.1: Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.2: Oyuk katot lambasının yapısı.	18
Şekil 3.3: Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı	19
Şekil 3.4: Grafit tüplü bir fırının basit şeması.	22
Şekil 3.5: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.6: Döteryum lambası (D2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi.....	28
Şekil 3.7: Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması	29
Şekil 3.8: Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği	30
Şekil 3.9: Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı (b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı	32
Şekil 6.1: Doğrudan katı örnekleme ile standart Hg çözeltisi ve topladığımız örnekler için Pd/ AgNP/AuNP modifier kullanılarak ve kullanılmadan atomlaşma sıcaklığı eğrileri (N=5)	48
Şekil 6.2: Doğrudan katı örnekleme ile Hg için kalibrasyon eğrisi(N=5).....	49
Şekil 6.3: Modifier olarak Pd kullanarak örnek kütlelerinin Hg lineerliğine etkisi (N=5).....	49
Şekil 6.4: Modifier olarak AgNP kullanarak örnek kütlelerinin Hg lineerliğine etkisi (N=5).....	50
Şekil 6.5: Modifier olarak AuNP kullanarak örnek kütlelerinin Hg lineerliğine etkisi (N=5).....	50
Şekil 6.6: Sıvı standart Hg çözeltisinin doğrudan ve modifier ilavesinin lineer gösterimi.....	51

KATI ÖRNEKLEMELİ YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ ELEKTROTHERMAL ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE 2,5 PM HAVA PARTİKÜLLERİNDE CIVA TAYİNİ

ÖZET

Hava kirliliği insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve çeşitli tüketim faaliyetleri sonucu havanın doğal yapısının bozulmasıdır. Hava kirliliği üzerine yapılan çalışmalarda kirletici salınımları, bu salınımların zamanı ve salınımın yapıldığı yerler ile bu bölgelerde biriken kirleticilerin nitel ve nicel analizleri araştırılmıştır.

Sıklıkla karşılaştığımız hava kirleticileri; Kükürt oksitler, azot oksitler, karbon monoksit, organik maddeler, hidrokarbonlar, askıda partikül maddeler (tozlar ve aerosoller), ağır metaller .

Bu kirleticilerin başını endüstriyel atıklar arasında yaygın olan ağır metal iyonları çekmektedir ve canlı yaşamı için büyük tehlike oluşturmaktadır. Cıva bir çok sektörde kullanılmakta olup ağır metal kirliliğinin büyük kısmını oluşturmaktadır. Cıvanın endüstri de kullanım alanlarının başını tarım, elektrik endüstrisi, çimento endüstrisi, kağıt ve selüloz üretimi, boyalar üretimi, kimya endüstrisi, floresan ampullerin üretimi, termometre , barometre ve manometre üretimi ve dolgu maddesi (amalgamlarda) olarak diş hekimliğinde bugüne kadar kullanılmıştır. Ancak günümüzde cıva kullanımı çok zehirli olmasından dolayı bir çok alanda yasaklanmıştır.

Doğal cıva içeriği havada 0,005 – 0,06 ng/m³ arasında değişmektedir. Solunum yolu ile alınan cıva sinir sistemi üzerinde ağır tahribatlara neden olabilmektedir.

1997'de EPA'nın (çevre koruma örgütü) yaptığı açıklamada atmosferdeki cıvanın en büyük kaynağı olarak katı yakıt yakan fabrikalar gösterilmiştir. Amerikan İlaç Ve Gıda Örgütü (FDA) ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından günlük maksimum Hg alımı 0,03mg/gün olarak belirlenmiştir.

Geçmiş yıllarda cıva ölçümü için çok çeşitli metotlar kullanılmıştır.

- Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi,
- Emisyon spektrometrisi,
- Kütle spektrometrisi,
- Potansiyometri,
- Voltametri gibi
- Gaz veya sıvı kromatografi v.b.

Ancak günümüzde çok daha gelişmiş bazı yöntemler ön plandadır;

- Soğuk Buhar Absorpsiyon Spektrofotometrisi
- Spektroflorometrik Analiz
- İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Genelde Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ETAAS) ile eser elementlerin tayini için örnekler çözülmektedir. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) teknikleri ile rutin eser element analizi için genellikle örnekler asitlerle ya da bazlarla çözülmektedir. Analitlerin doğrudan katı örneklemeli AAS ile tayini örnek çözme yöntemleri ile karşılaştırıldığında bazı avantajları bulunmaktadır: (i) örnek çözeltilerle seyreltilmediği için daha az örnek miktarlarında çalışılabilir (çoğunlukla 0,05-1,0 mg arasında). Bu yüzden ekstra zenginleştirme yöntemleri gerekli değildir, Mikro gram kütleleri ve mikro litre hacimleri kullanılabilir; (ii) Örnek hazırlama ile oyalanılmaz.; (iii) çözme sırasında kullanılan toksik ve korozyif kimyasallardan kaynaklanan çevresel kirlilik riski bulunmaz; (iv) reaktiflerden, laboratuvar malzemelerinden ve diğer ekipmanlardan kaynaklanan kontaminasyonlar olmaz; (v) analit kaybı gözlenmez. Ancak diğer yandan çözme yöntemlerinde kullanılan madde miktarına göre fırına yüklenen her örnek bölümü için çok daha az miktarda örnek ile çalışıldığından (<1 mg), standart referans maddelerde dahil olmak üzere heterojen dağılımdan dolayı ortalama analit dağılımı tüm örneği temsil edememesi gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Dolayısıyla çözme yöntemleri ile kıyaslandığında doğrudan katı örneklemeye yönteminde kesinlik daha yüksek olabilir.

Bu çalışmada, 2,5PM hava partiküller örneklerinde katı örnekleme tekniği ile grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde Hg elementinin doğrudan analizi için yöntemler geliştirilmiş, metodun avantajları ve dezavantajları analitik sonuçlarla tartışılarak sonuçlar rutin çözme tekniği ile karşılaştırılmıştır.

Kuartz filtreler kullanılarak AirFlow PM2.5 (AnaliticaStrumenti, Pesaro, Italy) yüksek performanslı hava örnekleme cihazı ile örnekler toplanmıştır. Yaklaşık olarak 0,1-0,2 mg arasında filtreden alınan örnekler katı örnekleme sisteminin oto-örnekleyicisine bağlı platforma doğrudan yüklenmiştir. Piroliz sıcaklığı, atomlaşma sıcaklığı, madde miktarı etkisi modifier (AuNP, AgNP and Pd) kullanarak ya da kullanmadan etkisi incelenmiştir. Sulu standartlar ve katı örnekler arasındaki duyarlılık farklılığından kaynaklanan her hatayı gidermek için sıvı standartlar çözeltiler kullanılmıştır. Analiz sonucunda Aralık 2011'den Nisan 2012'ye kadar hava içerisinde bulunan Hg konsantrasyonu belirlenmiştir.

**SOLID SAMPLING HIGH RESOLUTION ELECTROTHERMAL ATOMIC
ABSOPTION SPECTROPHOTOMETRY 2,5 PM AIR PARTICLES
DETERMINATION OF MERCURY**

SUMMARY

Air pollution, negatively affects human health as a result of various consumer activities disturbance of the natural structure of the air. Increased combustion of fossil fuels in the last century is responsible for the progressive change in the atmospheric composition. Air pollution has both acute and chronic effects on human health, affecting a number of different systems and organs. Studies on air pollution focused on polluting emissions, emissions time, place of where emissions, contaminants accumulate in the areas on the qualitative and quantitative analysis .

Most of these pollutants are heavy metal ions which are common among industrial wastes and this constitutes are great danger for life. The term heavy metal refers to any metallic chemical element that has a relatively high density and is toxic or poisonous at low concentrations. Chronic exposure to these metals can have serious health consequences. Humans are exposed to heavy metals through inhalation of air pollutants, consumption of contaminated drinking water, exposure to contaminated soils or industrial waste, or consumption of contaminated food.

The heavy metal, mercury which is used in many industries has been a major part of heavy metal pollution. Mercury is a toxic heavy metal and a persistent environmental pollutant. Mercury is widely used in industrial areas ,agriculture, power industry, cement industry, paper and cellulose production, the production of dyes, chemical industry, production of fluorescent light bulbs, thermometers, barometers and manometers productions and filling material (as amalgam) in dentistry. Nowadays, usage of mercury is forbidden in many industries because of including highly toxic materials. Once in the environment, elemental mercury can be transformed by microorganisms to organic forms, most notably methylmercury. Methylmercury is of particular concern because it accumulates in plants, animals,

fish, and the human body, and it is more toxic at low doses than other forms of mercury.

Natural mercury content in the air is approximately 0.005 - 0.06 mg/m³. In 1997, the EPA (Environmental Protection Agency) announced that the largest source of mercury in the atmosphere, as shown in solid-fuel burning plants. American Drug and Food and Agriculture Organization (FDA) and the World Health Organization (WHO) determined that maximum daily intake of Hg is 0.03mg / day. The health risks associated with mercury are damage to the nervous system and deformities in infants exposed to mercury in the womb. At levels well below World Health Organization limits, it has been shown to affect unborn fetuses and their embryonic nervous systems, leading to learning difficulties, poor memory and shortened attention spans. In addition, short- and long-term exposures have also been linked with premature mortality and reduced life expectancy.

Various methods for the measurement of mercury used in the past years.

- Atomic absorption spectrophotometry,
- Emission spectrometry,
- Mass spectrometry,
- Potentiometer,
- Voltammetry
- Gas or liquid chromatography, etc.

Today, however, some methods are much more advanced in the foreground;

- Cold Vapor Absorption Spectrometry
- Analysis spectrofluorimeter
- ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

Determination of analytes by solid sampling AAS, has some advantages compared to sample digestion techniques: (i) Since sample is not diluted with solvents, much lower amounts of samples (mostly <1 mg down to 0.05 mg) can be used for analysis which is important for limited amounts of samples, e.g. hair. Therefore, extra preconcentration is generally unnecessary; (ii) There is no loss of time for digestion; (iii) There is no risk of environmental pollution from toxic and

corrosive chemicals during digestion; (iv) Contamination from reagents, laboratory wares and other apparatus does not occur. (v) Analyte loss is not involved. On the other hand, one of the disadvantages of solid sampling is that since the amount of sample introduced into the furnace is much smaller than that used in digestion methods, for every sample fraction introduced into the furnace (<1 mg), the average analyte distribution of the analyte in whole sample including CRMs may not be represented due to its heterogen distribution in microscale. Therefore, uncertainty is relatively high comparing to digestion method.

In this study, PM 2.5 particles in air samples by solid sampling technique of graphite furnace atomic absorption spectrometry methods (AAS) were investigated and the advantages and disadvantages of the method together with analytical results were discussed and compared with conventional wet digestion AAS technique.

This analytical method was applied for investigation of urban airborne particulate matter collected onto quartz fiber filters by high-volume aerosol samplers (AirFlow PM2.5, Analytica Strumenti, Pesaro, Italy) in the city center of Istanbul (Turkey).

The analytical measurements were carried out by a ContrAA 700 high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer equipped with a transversally heated graphite furnace containing pyrolytically coated graphite tubes with integrated PIN platform (Analytik Jena Part No. 407-A81.025), SSA600 solid sampling autosampler (Analytik Jena, Jena, Germany) and a 300W xenon shortarc lamp (XBO 301, GLE, Berlin, Germany) operating in a hot-spot mode as a continuum radiation source.

The PM2.5 fractions of urban airborne particulate matter were monthly collected from December 2010 to April 2011: for 96 h in 4 consecutive workdays. The samplers were installed about 10–15 m away from one of the main roads of the city centers (GPS coordinates of the sampling sites are: latitude 41°6.5' N, longitude 29°1.7' E in Istanbul), where traffic approximately 3800 vehicles per hour in Istanbul, respectively. The head of sampler was located about 4 m high above the ground. The loaded filters were cut into small pieces each weighing approximately 0,1-0,2 mg, and placed onto the platform for analysis.

Pyrolysis temperature, atomization temperature, amount of substance effect modifier (AuNP, AGNP and Pd) investigated the effect of using or not using it. Resulting from differences in sensitivity between the aqueous standards and solid samples of liquid standards, solutions was used resolve the error.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre; dünya üzerinde yaşamını sürdüren canlılarının hayatları boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortam olarak ifade edilebilir. Diğer bir deyişle; “ekosistem” olarak tanımlanabilir. Hava, su ve toprak çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını ifade etmektedir[1]. Atıklar ve havaya salınan maddeler çevre için büyük tehdit oluşturmaktadır. Havada bulunan cıva önemli derecede çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Çünkü; cıva toksik bir metaldir. Bu çalışmada; havada bulunan cıva miktarı grafit fırınlı AAS ile analiz edilmiştir. Çeşitli parametrelere bakılmıştır ve analiz edilmiştir.

1.1. Çevre Kirliliği

Doğal kaynakların aşırı, yanlış kullanılması ve tahrip edilmesi sonucunda çevrede dengenin bozulması, birtakım sorunların ortaya çıkmasına “çevre kirliliği” denir. Bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, çevre öğelerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması veya ekosistemlerde doğal dengeyi bozan ve insanlardan kaynaklanan ekolojik zararlardır.

1.1.1. Çevre kirliliğine neden olan etmenler

Doğada kirlenmeye neden olan etmenler; doğal etmenler ve insan faaliyetleri ile oluşan etmenler olmak üzere iki grupta toplanır.

Doğal Etmenler

- Depremler, volkanik patlamalar, seller gibi doğadan kaynaklanan etmenlerdir.

İnsan Faaliyetlerinden Kaynaklanan Etmenler

- Evler, iş yerleri ve taşıt araçlarında; petrol, kalitesiz kömür gibi fosil yakıtların aşırı derecede ve bilinçsiz tüketilmesi,

- Sanayi atıkları ve evsel atıkların çevreye gelişigüzel bırakılması,
- Kimyasal ve biyolojik silahların kullanılması,
- Orman yangınları, ağaçların kesilmesi, bilinçsiz ve zamansız avlanmalar,
- Bilinçsiz ve gereksiz tarım ilaçları, soğutucu ve sprelerde zararlı gazlar üretilip kullanılması,
- Nükleer silahlar, nükleer reaktörler ve nükleer denemeler gibi etmenlerle radyasyon yayılmasıdır.

Çevre kirliliği ile ilgili önlemlerin alınmasında, kirlenmenin önlenmesinde ve alınacak tedbirlerde, yapılacak harcamaların kirlenmen tarafından karşılanması esastır. Çevreyi kirlenmelerin aynı zamanda kirlenmenin önlenmesi için gerekli tedbirleri almaları da zorunludur. Yasalarla, her türlü atığın çevreye zarar verecek standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan veya dolaylı olarak yaşam ortamına verilmesi, depolanması veya taşınması yasaklanmıştır. Havada, suda ve toprakta kalıcı özellik gösteren ve ekolojik dengeyi bozan kimyasal maddelerin üretimi, ithali, taşınması, depolanması ve kullanımında çevre korunması dikkate alınmakta ve bu konuda yasal düzenlemeler yapılmaktadır.

1.2. Hava

Hava, atmosferi meydana getiren gazların karışımı olarak tanımlanabilir. Hava, insan ve canlıların yaşaması için hayati öneme sahiptir. Yerküreyi saran gaz kütleyle atmosfer adı verilmektedir. Atmosferdeki hava tabakasının kalınlığı yaklaşık 150 km' dir. Bunun sadece yaklaşık 5 km' si canlıların yaşamasına elverişlidir. Yeryüzünden uzaklaştıkça hava tabakasının yoğunluğu azalır. Atmosfer, yerkürenin etrafında adeta düzenleyici ve koruyucu bir örtü şeklindedir.

Saf hava, basta azot ve oksijen olmak üzere argon, karbondioksit, su buharı, neon, helyum, metan, kripton, hidrojen, azot monoksit, ksenon, ozon, amonyak ve azot dioksit gazlarının karışımından meydana gelmiştir. Havada yaklaşık olarak; Azot %78, Oksijen %21, Karbondioksit ve asal gazlar %1 oranında bulunur.

Havada bulunan gazları 3 grupta toplayabiliriz;

1. Havada devamlı bulunan ve çoğunlukla miktarları değişmeyen gazlar (*azot, oksijen ve diğer asal gazlar*)

2. Havada devamlı bulunan ve miktarları azalıp çoğalan gazlar (*karbondioksit, su buharı, ozon*)

3. Havada her zaman bulunmayan gazlar (*kirleticiler*)

Hava da tıpkı su ve toprak gibi kirlenebilen bir ortamdır. Bunlardan farklı olarak canlılar aç ve susuz günlerce yaşayabileceği halde nefes almadan birkaç dakikadan fazla duramaz. Bu yüzden doğal bileşimdeki hava, tüm canlılar için zorunlu olan yaşamsal bir haktır. Hava kirliliği modern yaşamın bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Sıkışık düzende kurup, içinde kendimizi yaşamaya hapsettiğimiz kentlerde; ulaşım, ısınma ve aydınlanma için gerekli enerji ve her geçen gün artıp çeşitlenen tüketim gereksinmemizi karşılamaya yönelik toplu üretimin artıkları, havayı yoğun gaz ve toz kalıntılarıyla doldurmaktadır. [2]

1.2.1. Hava kirliliği

Hava kirliliği; Ekolojik dengeyi bozan, insan sağlığını ve canlı hayatını olumsuz bir şekilde etkileyen insanların cesitli tüketim aktiviteleri ve ekonomik faaliyetler sonucu, yapay yollarla havanın bileşimindeki maddelerin normalin üzerinde yoğunluğa ve miktara ulaşması ile havanın doğal bileşiminin bozulmasıdır.

Hava kirliliği üzerine yapılan çalışmalar, genellikle belirli kirletici salınımları ile bu salınımların zaman ve yere bağlı olarak çevrede yol açtıkları kirletici derişimleri ve birikimleri arasındaki ilişkilerin nicelik ve nitelik bakımından incelenmesi üstüne yoğunlaşmıştır. Kaynak ve ortamdaki kirletici salınımlarının araştırılması, hem yoğun saha ve laboratuvar çalışmaları, hem de elde edilecek sonuçların, kirleticilerin atmosferde yayıldıkça ve başka tepkimelere girdikçe uğrayacakları fiziksel ve kimyasal süreçleri ve matematiksel açıdan ifade eden hava kalitesi modelleri içinde değerlendirmeye tabi tutulmasını kapsar. [3]

1.2.2. Hava kirleticiler

Doğal hava bileşimini bozan bütün maddelerin kirletici olarak tanımlanmasına karşılık, yanma reaksiyonunun doğal ürünleri olan karbon dioksit ve su buharını klasik hava kirleticiler arasında saymak pek doğru olmaz. Sıklıkla karşılaştığımız hava kirleticileri; Kükürt oksitler, azot oksitler, karbon monoksit, organik maddeler, hidrokarbonlar, askıda partikül maddeler (tozlar ve aeroseller), ağır metaller .

1.2.3. Ağır metaller

Son yıllarda, çevresel problemler tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi Türkiye’de de günlük yaşam problemleri arasında yer almaktadır. Hızlı sanayileşme sonucunda artan endüstriyel atıklar çeşitli yollarla hava, su ve karaya geçerek besin zincirine katılmaktadır. Endüstriyel atıklar arasında yaygın olan ağır metal iyonlarının çevreye yayılması birçok yaşam türleri için önemli bir tehlike oluşturmaktadır [4,5]. Metallerin çevreye geçişi dikkate alındığında farklı sektörlerden, farklı işlem kademelerinde metallerin çevreye atılımı gerçekleşmektedir.

Temel endüstriler ve bu endüstrilerden çevreye yayılan metaller Tablo 1’de verilmiştir [6].

Çizelge 1.1:Farklı sektörlerden çevreye yayılan metaller

Endüstri	Cd	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali üretimi	+	-	+	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	-	+
Demirçelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (Termik	+	+	+	+	+	+	+

Çizelge 1’den görüldüğü Cıva (Hg) metali belirtilen sektörlerin tümünde kullanılmakta ve çevreye yayılmaktadır. Bu nedenle ağır metal kirliliğinin büyük bir yüzdesini Cıva (Hg) metal kontaminasyonunun oluşturduğu söylenebilir. [7,8]

2. CIVA HAKKINDA BİLGİ

Cıvanın periyodik tablodaki sembolü “Hg” ve özkütlesi $13,6 \text{ gr/cm}^3$, atom numarası 80, atom ağırlığı 200,61’dir. “Hg” sembolü, Latince’deki *hydrargyrum* (sulu/sıvı gümüş) sözcüğünden gelir. Cıva için İngilizce’de iki sözcük kullanılır: “mercury” ve “quicksilver” (akıcı gümüş). Ağır, gümüş renkli bir geçiş metali olan cıva, oda şartlarında ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de) ya da normal şartlar altında sıvı durumda bulunan beş elementten biridir; diğerleri ise, metal olan sezyum, fransiyum ve galyum ile ametal olmayan bromdur.

Cıva; uçucu bir element olduğundan dolayı oda sıcaklığında sürekli buharlaşan tek elementtir. Buharlaştığı ortamda zehir etkisi yapar. Herhangi bir yüzeye cıva döküldüğü zaman üzerine toz kükürt serpilmesi gerekir. Yüksek yoğunluğu nedeniyle, ağır metaller sınıfına girer. Cıvanın eldesi, sıklıkla, şekil 2.1’de resmi görülen doğal cıva sülfür mineralinden (zincifre HgS) indirgenme ile olur.



Şekil 2.1: Cıva sülfür minerali

Cıvanın Hg^{+1} ve Hg^{+2} halinde çeşitli bileşikleri vardır. Başlıca cıva bileşikleri, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgSO_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HgO , HgS , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ’dir [3]. Cıva, zehirli ve pahalı bir elementtir ve inhibitör olduğu için çok tehlikelidir. Cıvanın toksik etkileri ilk çağlardan beri bilinir ve doğada yaygın olarak bulunur. Metalik (elementel), inorganik ya da organik formda bulunmaktadır[9]. Cıvanın erime noktası $-38,8 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $356,58 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir. Isı iletkenliği kötü olmasına rağmen elektrik iletkenliği oldukça iyidir. Cıva, diğer metallerle kolayca alaşım yapar. Bu alaşımlara “amalgam” adı verilir. Cıva; elektrik akımıyla birlikte

neon, argon, kripton, ksenon gibi soygazlarla birleşebilir. Cıvanın önemli özelliklerinden biri; canlılarda besin zinciri içinde büyüyerek birikebilmesidir. Bu özelliğe “biyolojik büyüme” denilmektedir [10]. Cıvadan etkilenim biçimlerinden biri, besinler yoluyla olan etkilenimdir. Bu tür etkilenimde toksik etkilere daha çok organik cıva bileşikleri sorumludur. Besinler, özellikle balık, balık ürünleri ve diğer deniz ürünleri, en önemli organik cıva kaynaklarıdır. Cıva; vücutta kan, idrar ve saçta saptanabilmektedir.

2.1. Cıvanın Kullanım Alanları

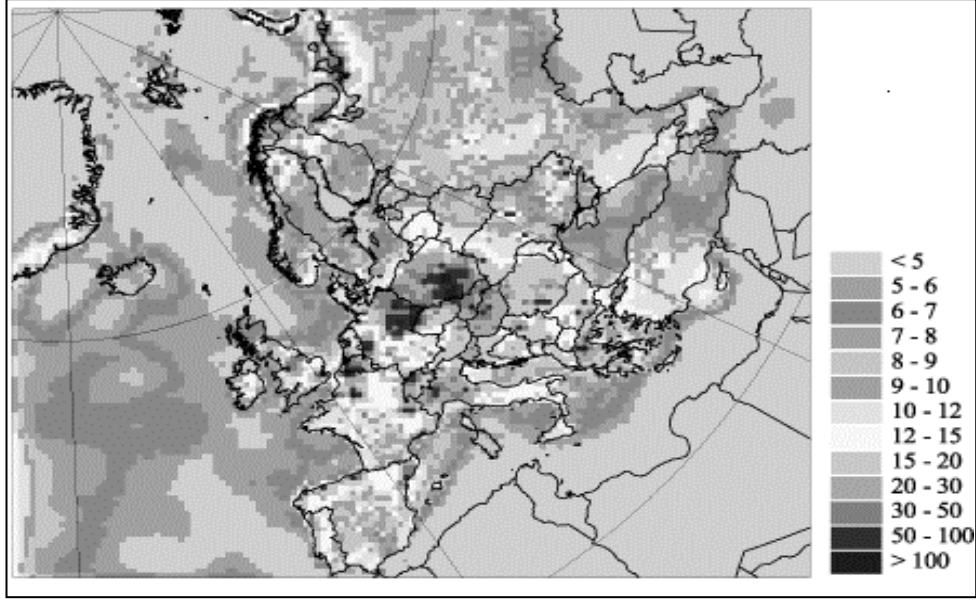
Cıva; tarımda, elektrik endüstrisinde, çimento endüstrisinde, kağıt ve selüloz üretiminde, boyalarda, katalizör olarak kimya endüstrisinde, pek çok elektrik prizinde cıva iletici olarak, floresan ampullerin üretiminde, termometre, barometre ve manometrelerde, taksidermi (hayvan postunu doldurma işi), dolgu maddesi (amalgamlarda) olarak diş hekimliğinde kullanımı çevresel kirlenmeye neden olmaktadır [9]. İnorganik cıva bileşikleri ve pestisitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bazı inorganik tuzlar antiseptik özelliğe sahiptir. Organik cıva bileşikleri, tahıllarda fungusit olarak kullanılmaktadır. Metil cıva geçmişte bu amaçla oldukça yaygın olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise bu amaçla metoksimetil cıva tercih edilmektedir. Organik cıva bileşikleri kâğıt ve selüloz endüstrisinde antibakteriyel olarak da kullanılmaktadır.

Sular organik ve inorganik cıva bileşikleriyle kirlenebilir. Sudaki inorganik cıva, çevre koşullarında organik form olan alkil bileşiklerine dönüştürülebilmektedir. Organik cıva bileşiklerinde cıva ve karbon arasında bir bağ bulunmaktadır. Organik kısım genellikle alkil ya da alkoksi alkil grubudur. Alkil grubu içerenler kolay emilip yavaş metabolize oldukları için çok toksiktir [11].

2.2. Cıva Toksisitesi

Yerkabuğunda ortalama 0,08 ppm oranında bulunan cıva deniz suyunda 3×10^{-5} ppm civarında bulunmaktadır. Doğal cıva içeriği havada 0,005–0,06 ng/m³; bitkilerde 0,001–0,3 µg/g (genelde < 0,01 µg/g) seviyelerindedir. Şekil 1’de atmosferik cıva dağılımı gösterilmiştir [12-14]. Cıva endüstride gerek metalik olarak gerekse organik ve inorganik cıva bileşikleriyle termometrelerde, bazı metallerin üretim proseslerinde, ilaç sanayiinde, diş tedavilerinde dolgu malzemesi olarak,

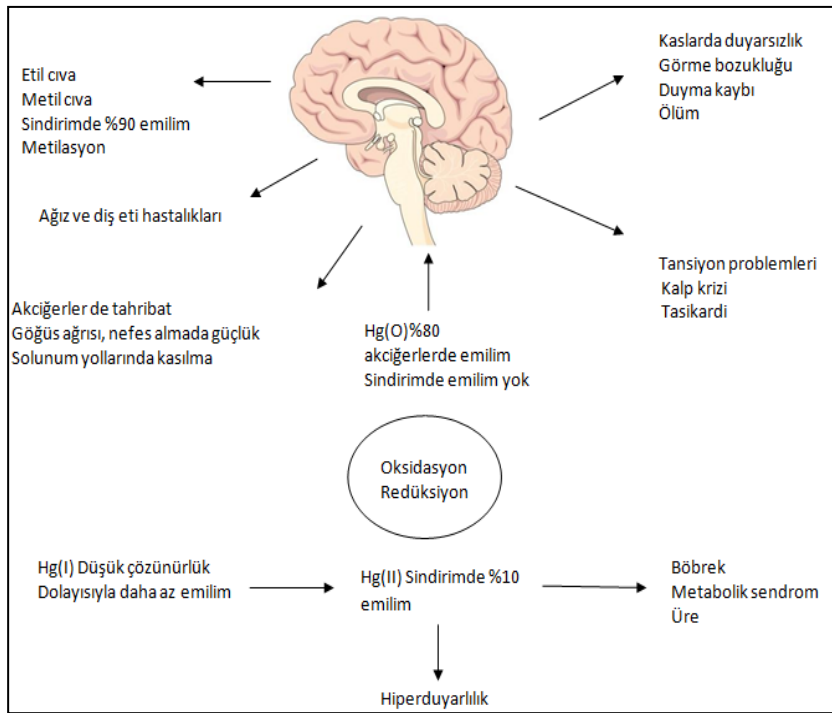
laboratuvar uygulamalarında, boya sanayiinde ve kağıt sanayiinde kullanılmaktadır. Ancak günümüzde cıva kullanımı gerek metalik formunun ve gerekse bileşiklerinin flora ve fauna için çok zehirli olmasından dolayı azaltılmaktadır ve bazı endüstri kollarında kullanımı yasaklanmıştır [12-18].



Şekil 2.2: Atmosferik Cıva Dağılımı[$\text{kg}/\text{km}^2/\text{m}^3$]

Bir diğer önemli kirletici kaynak metilcıvadır. Suya karışan cıvanın bakteriler ve organizmalar tarafından metilcıva'ya çevirilmesi ile meydana gelir. Planktonlar, onları yiyen küçük balıklar ve midyeler ve küçük balıklarla beslenen büyük balıklar ve deniz memelileri ile besin zincirine karışır. Cıva ile ilgili endüstri kollarında, cıva içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile *cıva konsantrasyonu yüksek sulara yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen* (Deniz canlılarının vücudundaki cıva konsantrasyonu 1 ppm'den yüksek ise yenmesi sakınca yaratmaktadır.) kişilerin bünyesindeki cıva miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. Bunların dışında bireysel olaylar ile vücuda cıva alımına evde kırılan termometre-barometre türü aletlerden yayılan cıvanın gerek solunum yolu ve gerekse vücutta bulunan açık yaralar ya da oral yollarla alınması ile diş tedavisi için yaptırılan amalgam dolgular (hastalar hassasiyet sınırlarına gelmemişler ise amalgam dolguların kullanılmasında sağlık açısından bir tehlike bulunmamaktadır) neden olabilir [14,15,17]. Sinir sisteminin cıva bileşiklerine karşı çok yüksek hassasiyeti vardır. Bunun yanında vücuda alınan cıvanın beyin ve

böbrekler üzerinde de ağır tahribatlar yarattığı yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Farklı cıva bileşiklerinin sinir sistemi, böbrekler ve beyin üzerinde farklı etkileri vardır ki bunların nedeni vücuda alınan cıvanın metalik, organik veya inorganik bileşik olmasına göre vücut içerisinde izleyeceği yol farklılık göstermektedir. Metalik ve metil cıva vücuda alındığında kana karışarak beyine kadar gider ve beyinde akümüle olur. Buna karşın inorganik cıva bileşiklerinin alınması durumunda bu bileşikler beyine gidemezler ancak bunlarda böbreklerde akümüle olarak böbreklerin çalışmasını engeller. Kısa süre yüksek dozlarda maruz kalınması durumunda cıvanın ciğerler, ağız ve boğaz ile solunum yollarında hasar yarattığı tespit edilmiştir. Bunun yanında cıva konsantrasyonunun vücutta yükselmesi, tansiyon yükselmesine, kalp krizine, derilerde kızarıklık ve yaraların oluşması ile gözlerin zarar görmesine neden olabilir. Şekil 2.3’de cıvanın vücut içindeki etki ve etkileşimleri gösterilmiştir [17,18].



Şekil 2.3: Cıva, vücuttaki farklı kimyasal türlerinin etkileri ve etkileşimleri

Cıva ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri amaçla yapılan çalışmalarda cıva ve bileşiklerinin solunum, oral yollarla ve deri teması ile vücuda alınması durumunda insanlar üzerinde meydana gelen tahribatlar tespit edilmiştir.

Solunum yoluyla vücuda alınan cıvanın ilk etkileri yukarıda da belirtildiği gibi sinir sisteminde görülür. Metalik ve organik cıva bileşiklerinin buharının 1-1,5 mg/kg

miktarında 3-4 ay solunması durumunda etkinin ani kalp durması, kalp krizi ve kan basıncının ani yükselmesine bağlı ölümlerle sonuçlandığı tespit edilmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde genellikle kısa sürelerde hayvanların ölümü ile sonuçlanmıştır. Kaza sonucu ortama yayılan 30-40 mg/m³ gibi yüksek konsantrasyonların yarım günlük çalışma süresinde solunması durumunda göğüs ağrısı, nefes almada güçlük, solunum yollarında kasılma gibi etkiler ortaya çıkar. Keza cıva buharının solunması insanların kas yapılarında, sindirim sisteminde, böbreklerde, deride ağrıların ve hastalıkların ortaya çıkmasını tetikler. Oral yolla cıva alınması durumunda (cıva, cıvasklorür ve metilcıva) 10-60 mg/kg oranlar insanlar için ölümcül olmaktadır. Cıva kontaminasyonu yüksek yiyeceklerin aşırı tüketimi durumunda tansiyon problemleri, kalp krizi ve taşikardi gibi kalp ile ilgili rahatsızlıklara rastlanmaktadır. Cıva içeren ilaçların yada insanlar üzerinde olumlu etkisi olduğu düşünülen cıva içerenkimyasalların deriye sürekli sürülmesi durumunda birkaç ay içerisinde ölümle sonuçlanacak etkiler ortaya çıkabilir. Elbetteki deriden cıva alınması durumunda ağır deri ve cilt hastalıkları meydana gelmektedir[14,15,19].

Tipik TLV/TWA (eşik limit değeri/zaman ağırlıklı ortalama) değeri 0,05 mg/m³'dür.

İnsanlarda soluma yoluyla alındığında en düşük bildirilen toksik konsantrasyonu (TCL) 150 µg/m³'dür [9,11].

2.3. Cıva Felaketleri

2.3.1. Minamata Körfezi - Japonya

1950'lerde Japonya'da yaşanan metil zehirlenmesi, organik cıva bileşiklerinin güçlü toksik etkilerinin fark edilmesine yol açmıştır. Japonya'nın güneybatısındaki Minamata Körfezi büyük miktarda cıva içeren endüstri atıkları maruz kalmıştır. Körfeze 1932-1968 yılları arasında bir asetaldehit fabrikasının atıkları ile 260-600 ton cıva boşaltılmıştır. Cıva; deniz suyundaki canlılar tarafından metil cıvaya dönüştürülmüş, bu da balıklarda ve deniz kabuklularında birikmiştir. Yüksek düzeyde cıva içeren balıkların bölge halkı, özellikle de balıkçılar ve onların aileleri tarafından tüketilmesiyle ölümler, sorunlar ve yaygın nörolojik hastalık tablosu ortaya çıkmıştır. 1953 yılının sonunda önemli nörolojik bozukluklar gözlenmeye

başlanmış, 1956 yılında bu durum bir epidemiyeye dönüşmüştür. Körfezden avlanan balıklarda oldukça yüksek, 30 ppm' in üzerinde cıva düzeyleri ölçülmüştür [20]. Minamata Hastalığı 1956 yılında yeni bir sendrom olarak tanımlanmış, ancak bunun cıva zehirlenmesine bağlı olduğu 1959 yılına kadar anlaşılamamıştır [20]. Metil cıva içeriği yüksek olan balıkların tüketilmesi sonucunda ortaya çıkan rahatsızlık “Minamata Hastalığı” olarak tanımlanmıştır. Sudaki bitki ve hayvanlarda ortaya çıkan biyolojik büyümenin nedeni, cıva düzeyi yüksek balıkların büyük miktarlarda ve sürekli tüketimidir. İlk olay 1953 yılında bir çocukta görülmüştür. Etkilenen çocukların tamamında mental bozukluk, koordinasyon bozukluğu ve yürümede güçlük gözlemlenmiştir. Erişkinlerin tamamında görme alanı daralması, çiğneme ve yutma güçlüğü saptanmıştır. Çocukların saç cıva düzeylerinin yüksek olduğu bulunmuştur [20].

Minamata Hastalığı ile ilgili tıbbi araştırmaların yapılması için 1978 yılında “Minamata Hastalığı Ulusal Enstitüsü” kurulmuştur. Buraya bağlı olarak da 2001 yılında halka da açık olan “Minamata Hastalığı Arşivi” oluşturulmuştur [21]. Kesin olarak Minamata Hastalığı tanısı konulan kişi sayısı 2001’ de 2955’tir [22].

2.3.2. Niigata Bölgesi ve Tokuyama Körfezi- Japonya

Bir asetaldehit fabrikasının atıklarının boşaldığı nehirdeki balıkların cıva ile etkileşmesi ve bunların tüketilmesi sonucu 1964-1965’te Niigata’da cıva zehirlenmesi olayı ortaya çıkmıştır. Bulgular Minamata Körfezi’ndekilerle benzer olup hastaların saç, kan ve idrar cıva düzeyi yüksek bulunmuştur [20]. İki klor alkali fabrikasının atıkları ile Tokuyama Körfezi 1952-1975 yılları arasında yoğun bir cıva kirliliği yaşamıştır ve balıkçılık faaliyetleri 1973 yılında yasaklanmış, ancak 1983 yılında tekrar başlamıştır [20].

2.3.3. Guizhou - Çin

Bir asetik asit fabrikasından yakındaki nehire, 1971-2000 yılları arasında büyük miktarda, cıva içeren atık boşaltılmıştır. Tarım arazileri yoğun biçimde kirlenmiştir. Ancak bunun canlılar ve insan sağlığı üzerine yaptığı etkiler bilinmemektedir [20].

2.3.4. Ontario - Kanada

Kloralkali fabrikasından kaynaklanan cıva kirliliğine bağlı olarak 1960'larda balıkçılarda nörolojik bulgular ortaya çıkmıştır. Ancak bu Minamata Hastalığı olarak adlandırılmamıştır [20].

2.3.5. Irak

Metil cıvanın tahıl üretiminde fungusit olarak kullanımı da başka cıva zehirlenmelerine yol açmıştır. Bunlar içinde en önemlileri, cıva bulaşmış tahılların yenmesi sonucu, Irak'ta 1960'ların ve 1970'lerin başlarında ortaya çıkan iki zehirlenme olayıdır. 1960'ların başında, cıva ile temas etmiş ekmekleri yiyen yüzlerce kişi hastalanmıştır. En yaygın olarak görülen rahatsızlıklar; uykusuzluk, nörolojik sisteme ait bulgular ortaya çıkmıştır. 1970'lerin başında ortaya çıkan zehirlenmede ise; 6530 kişi yatarak tedavi edilmiş, bunların 459'u ölmüştür. Duyu, motor ve bilişsel fonksiyon bozukluğunu içeren nörolojik rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır.

2.3.6. Diğer

Fungusitlerle etkileşmiş tahılların yenilmesi sonucu İsveç, Guatemala, Pakistan, Irak ve Amerika'da (New Meksiko) da benzer vakalar görülmüştür. Nörolojik etkiler hepsinde Minamata ile benzerdir.

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 [40] 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 [41,42]. İlk ticari aletler 1960 yılında piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile genişlemiştir [43].

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 dalga boyu

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 [41].

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

x ışının ortam içerisinde 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 terk eden 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 [44]. 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 [45]:

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

3.3.1. Doğal 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

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

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

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

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

veya

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

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

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

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 [45]

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 ediyorlarsa 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.

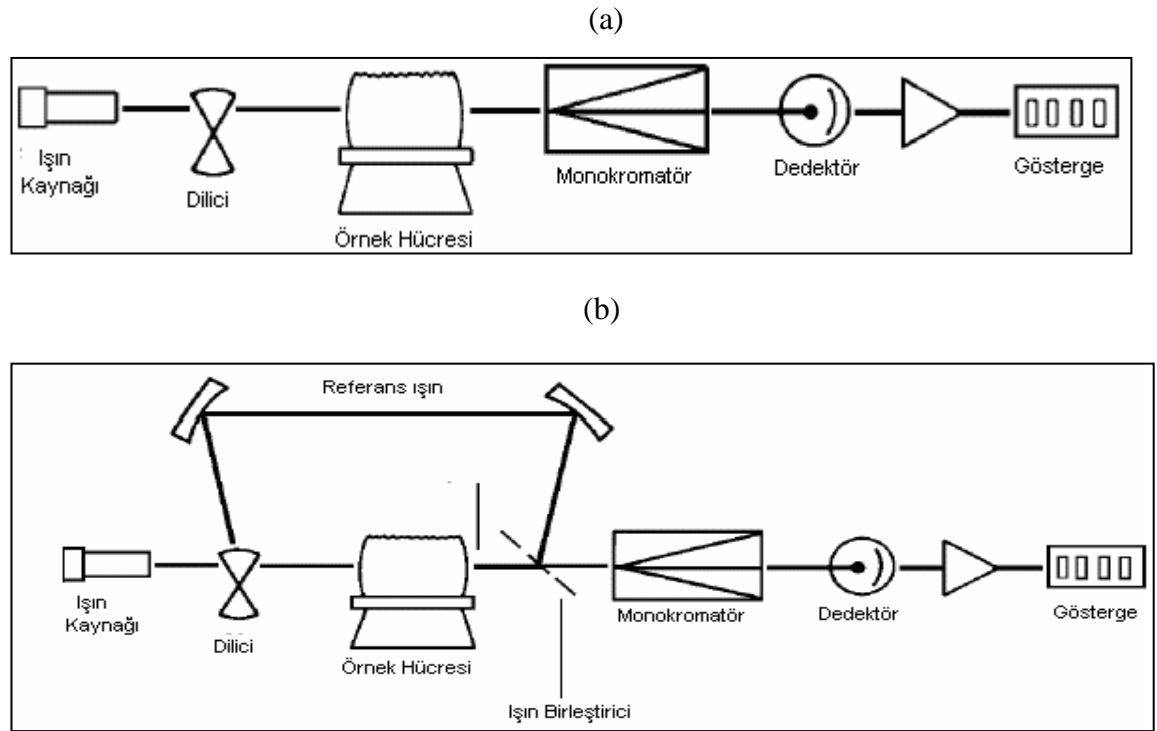
Çekirdek spin momentiyile elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılr. İnce yapı yarılması $10^{-3} - 1 \text{ cm}^{-1}$ mertebesindedir.

3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

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 ışımayı 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.[23-37]



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

3.4.1. Işın kaynakları

Kullanılan ışık kaynakları tayin edilen elementlerin absorpsiyon hatlarından daha dar hat spektrumları vermelidir böylece absorbans değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalmaz.

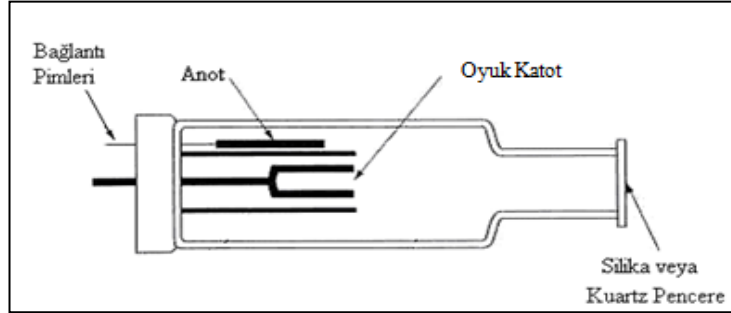
AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

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

3.4.1.1. Oyuk katot lambaları

İlk kez Paschen tarafından 1916 yılında dizayn edilen ve Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilen oyuk katot lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en yaygın olarak kullanılan ışık kaynaklarıdır [26-37].

Oyuk katot lambaları düşük basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 3.2). Katot genellikle 3-5 mm çapında oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 3.2: Oyuk katot lambasının yapısı

Lambaya uygulanan 100-400 V gerilim sonucu lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallerin de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış

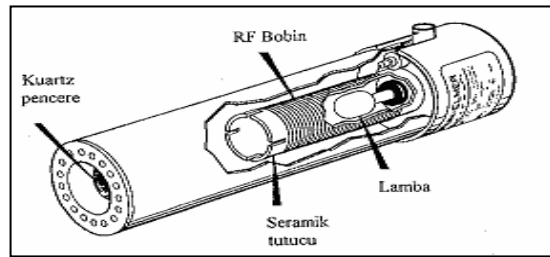
atomların yaydığı ışığı adsorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

Atomik absorpsiyon analizlerindeki en büyük dezavantaj; oyuk katot lambalarının her elemente özgü olup analiz sırasında spektrofotometreye yerleştirilmek zorunda olmasıdır. Bu sebeple çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür fakat pratik olmalarına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıf olduğundan sinyal/gürültü oranı artar ve bu da sonuçlarımızın kesinliğini etkiler.

3.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Işın şiddetleri oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır ve çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Düşük basınç altında 1-2 mg analiz elementi ve boşalım başlatan inert bir gaz (Ar, Ne, He gibi) içeren kuartz veya cam bir tüpten (Şekil 3.3).

Elektrotsuz boşalım lambaları hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışın şiddetinin önemli olduğu vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir. Ayrıca bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır [46].



Şekil 3.3: Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

3.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışın yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki

atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımali lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

3.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışımaya yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararludur ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan 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 değıştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [23-37].

3.5. Atomlaştırmacı Sistemler

Işık kaynağından yayılan tayin edilecek elementin emisyon spektrumu gaz halindeki tayin elementi atomlarının yer aldığı bir absorpsiyon ortamından geçer. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, bir örnekteki tayin edilecek elementin gaz halindeki atomlarını üretmektir. Yapılan analizin duyarlılığı, atomlaştırmacının etkinliğine bağılı olduğundan cihazın en önemli bileşenidir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan en yaygın atomlaştırmacılar alev ve elektrotermal atomlaştırmacıdır. [35-37]

3.5.1. Alev kullanılarak atomlaştırma

Alevli atomlaştırmacılar da örnek çözeltisi aleve bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağılıdır. Buharlaşma sonucu oluşan parçacıklar erir ve atomlaşır. Alevde organik bileşikler yanarken

inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleri ile ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözelti taneciklerinin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

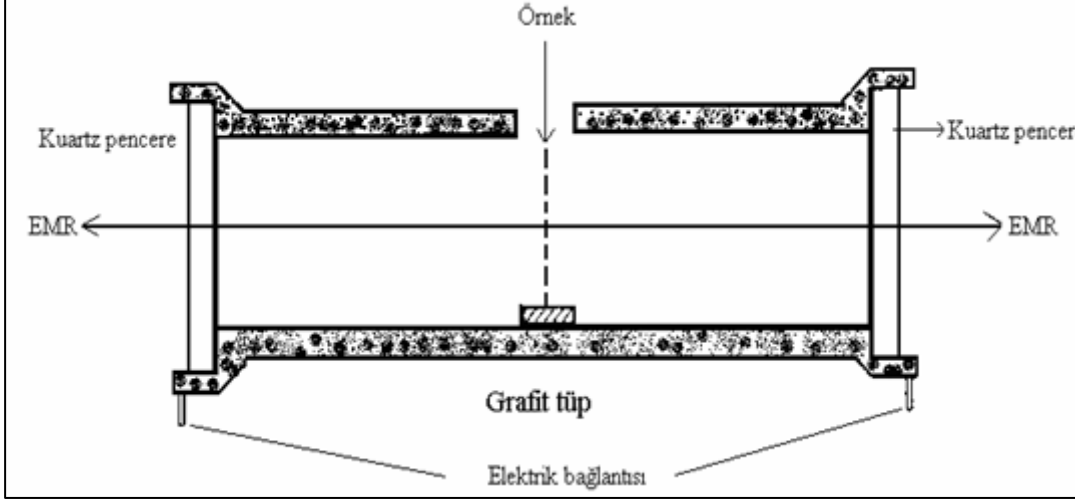
Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla (doğal gaz, propan, hidrojen, asetilen) 1700-2400 °C arasında sıcaklıklar elde edilir ve bu sıcaklıklar kolay atomlaşan elementler için kullanılır. Daha refrakter elementlerin atomlaşması için saf oksijen veya nitroz oksit kullanılması gerekir.

İki tür alev başlığı bulunmaktadır. Ön-karıştırmasız alev başlıklarında örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleri ile temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın hemen çıkışında karşılaşır ki bu yöntem AAS'de pek kullanılmaz. Ön-karıştırmalı alev başlıklarında ise ilk kısım sisleştiricidir. Sisleştiricide örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile kapiler boru tarafından emilip bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gaz ile karışır ve aerosol oluşur. Bu aerosol sisleştirici içinde bulunan kuartz çubuk ve levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Damlacıklar sisleştiriciden sonra püskürtme hücresine gelir. Bu hücrede damlacıklar alevde buharlaşabilecek küçük parçacıklar seçilip aleve gönderilir ve oksitleyici/yanıcı gazlarla aleve ulaşmadan önce iyice karışması sağlanır. Bundan sonra uygun damlacıklar aleve ulaşır, daha büyük olanlar ise sistemden atılır.

3.5.2. Elektrotermal atomlaştırma

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomlarını oluşturmak için elektriksel olarak ısıtılan sistemlerdir. Duyarlılık ve gözlenebilme sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamaların olmaması gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcılar olarak grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcıların kullanıldığı cihazlar grafit fırınlı AAS (GFAAS) olarak adlandırılır. Şekil 3.4'de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. İlk olarak B.V. L'vov tarafından geliştirilmiştir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için

genellikle pirolitik olarak grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde CH_4 ile ısıtılmasıyla hazırlanır. Fırın havanın oksijeni ile teması sonucu yanmaması için Ar veya N_2 ile korunur.



Şekil 3.4: Grafit tüplü bir fırının basit şeması

Daha sonra geliştirilen ve ilk ticari grafit fırın olan Massman tipi grafit fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Tüpe enjekte edilen örnek bir zaman-sıcaklık programına göre kademeli olarak ısıtılmaktadır. Bu tür fırınlarda örnek atomlaşma sırasında termal denge halinde bir ortamda olmadığından kimyasal girişimler oluşmaktadır. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür. Bu durumda oluşan atomların % 60'nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önermişlerdir. Tüpün dibine yerleştirilen platform fırın duvarlarından radyasyonla ısınmaktadır. Grafit tüp atomlaşma basamağına hızlı bir şekilde ısınırken platform, fırının duvarlarından gelen ışınla ısıtıldığından sıcaklığı fırın duvarlarına göre daha düşüktür. Sonuç olarak örneğin atomlaşması fırın sıcaklığına gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek sıcaklığın değişmediği ve daha yüksek olduğu bir ortamda atomlaştığından gaz fazı girişimlerinde azalma görülür.

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF) kavramını geliştirdiler. Bu kavram

hızlı ısıtma, pik yüksekliği yerine integre edilmiş pik alanı kullanma, pirolitik grafit platform ve pirolitik kaplı tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımı içermektedir.

Genellikle 10-50 µl arasındaki sıvı örnek, örnek verme deliğinden, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına veya tüpün içindeki platforma) verilir. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Bu sistemlerde çeşitli basamaklardan oluşan bir sıcaklık programı vardır:

- 1) Kurutma Basamağı: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30s) 110°C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık ve ısıtma hızı yeterince düşük olmalıdır.
- 2) Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200°C arasında değişir. Önatomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.
- 3) Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının oluştuğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5s) 2000-3000°C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta hassasiyeti arttırmak için genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır.
- 4) Temizleme Basamağı: Bu basamakta tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve bu sayede ortamdaki kalıcı veya az uçucu matriksler uzaklaştırılır.
- 5) Soğutma Basamağı: Bu basamakta fırın oda sıcaklığına kadar soğutulur.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum 1µg/l'nin altındaki seviyelerde çok sayıda elementin örneğin zenginleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar.
- 2) 5 ile 50µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır.

- 3) Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.
- 4) Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular veya kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.
- 5) Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

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

3.6. Monokromatörler

Monokromatörler spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına 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. [33]

3.7. Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılır ve ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürürler[33]. 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. Girişimler [23-25]

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

3.8.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri

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-karıştırıcı 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

3.8.1.1. 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.

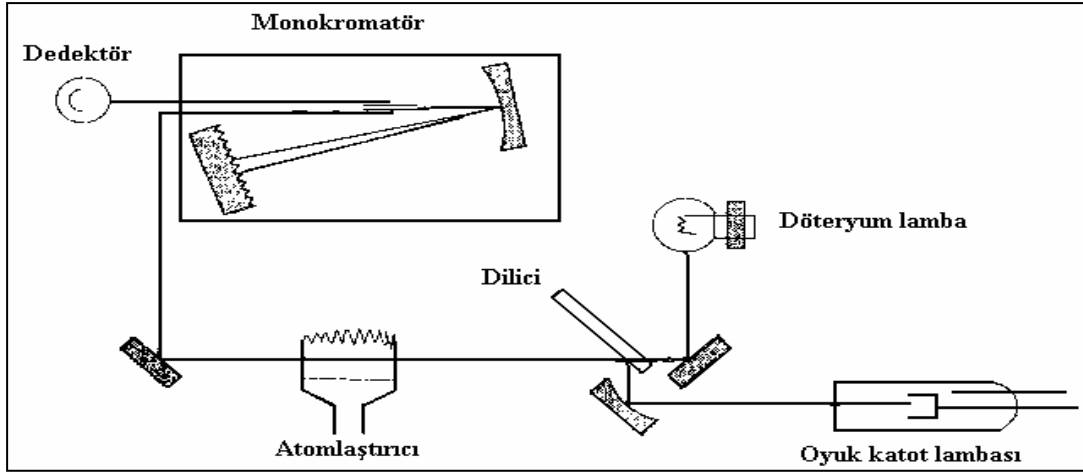
3.8.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

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.

3.8.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

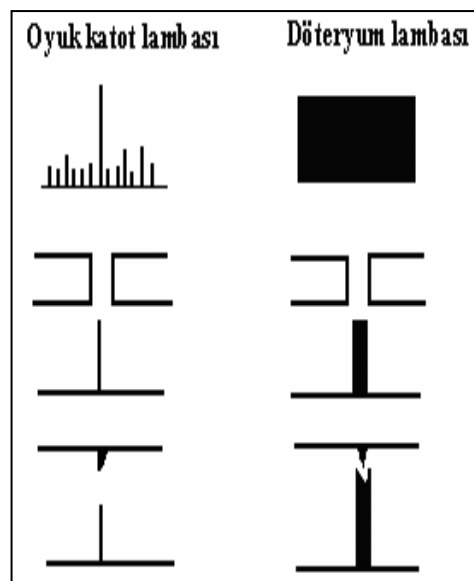
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışına yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2-0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür. [35]

Şekil 3.5’de 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 3.5: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi.

Şekil 3.6’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.



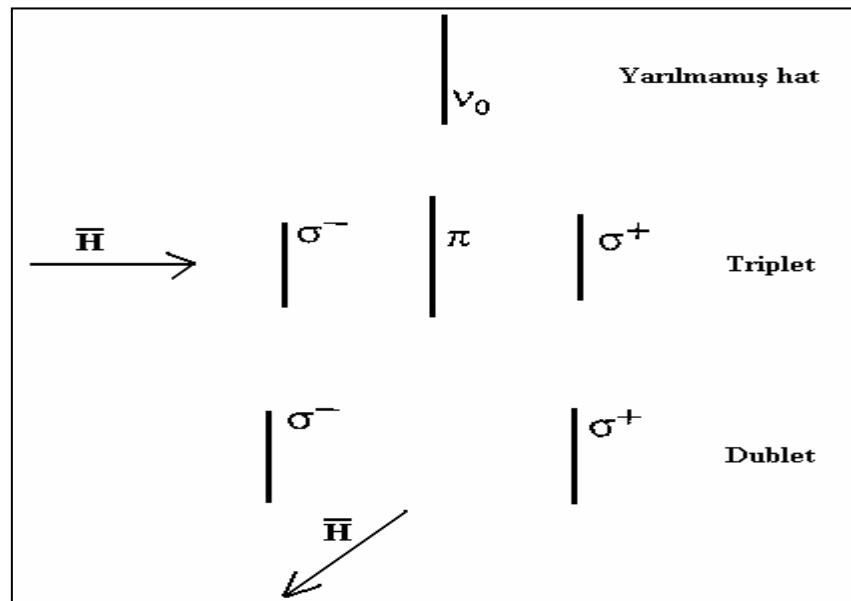
Şekil 3.6: Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

3.8.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılması olayına “Zeeman etkisi” denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.

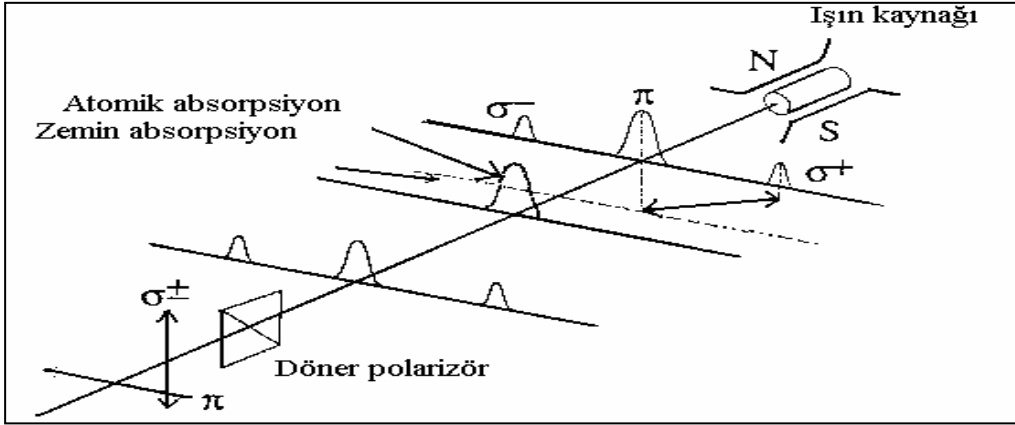
Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene ayrılır (Şekil 3.7). Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit 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 ayrılır. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 3.7: Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi ayrılması

Işın kaynağına yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanırsa σ bileşenleri bir elektrotermal atomlaştırıcı veya alevli atomlaştırıcıda 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. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile π ve σ bileşenlerini monokromatörden geçirir. π ve σ bileşenlerinin absorbanslarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: 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:

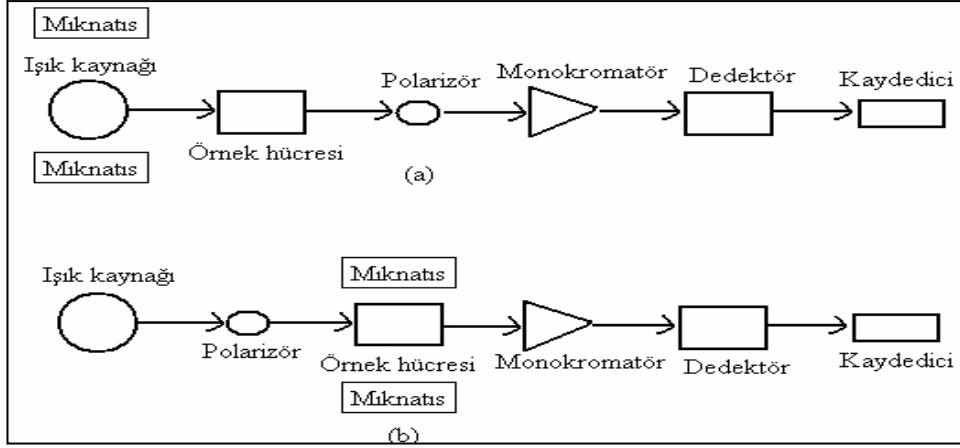
- (i) Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka hatlar olmamalıdır.
- (ii) Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.
- (iii) Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur. 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 atomlaştırıcı 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 söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorpsiyonların 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 hattın 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 3.9'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.9:Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (a) Işık kaynağına manyetik alanın uygulanışı (b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı.

3.8.2. Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanslarının 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 absorbansının referansa (standarda) 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. [26-30,34]

4. KATILARIN DOĞRUDAN ANALİZİ

4.1. Sıvı-Bulamaç- Katı Doğrudan Analizi [34,37]

Analiz bir örnek içerisindeki aranan maddenin varlığını belirlemek için yapılan işlemlerdir. Sadece maddenin varlığının belirlenmesine kalitatif, maddenin örnek içerisindeki miktarının belirlenmesine ise kantitatif analiz denilmektedir. Analiz edilen örnekler 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) olabilir. Katı örneklerin Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile doğrudan element analizleri, örnek hazırlama aşamasında ön işlemlerin çok az olması sebebiyle kolay gerçekleşmektedir. Sıvı örnekler içerisindeki eser element analizi ise genellikle uygun çözme, ayırma işlemleri sonunda AAS ile yapılabilmektedir. Katıların doğrudan analizi bu aşamada çok önem kazanmaktadır. Çünkü çözme işlemi sırasında zaman kaybı, asit kullanımı ve örneğin kirlenme riski artmaktadır.

Bir katı örnek içerisindeki eser metal analizi Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS) ile farklı teknikler kullanılarak yapılabilir. Katı analiz yönteminde toz haline getirilen katı örnekler özel platform içinde ve örnek verme sistemi ile doğrudan grafit fırın içine verilerek analizi yapılır. Diğer bir alternatif olarak yine öğütülerek toz haline getirilen katı örnek uygun bir sıvı ile karıştırılarak homojen ve stabil bir bulamaç oluşturulur ve bu karışım yine sıvı verme sistemleri ile (autosampler) grafit fırına enjekte edilir. Bulamaç tekniği sıvı ve doğrudan katı sistemleri arasındadır ve her ikisine ait özellikler taşır. Çizelge 4.1’de her basamağın işlem sırası görülmektedir. Doğrudan katı analize ile ön işlemlere gerek duyulmadığından analiz süresi kısaltmakta, örneğin kirlenme riski ve analitik hatalar azalmaktadır.

4.2. Katıların Doğrudan Analizinde Kalibrasyon

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

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

GFAAS (Çözerek)	GFAAS (Bulamaç)	Katı Örnekleme (Doğrudan Katı)
Kurutma	Kurutma	Kurutma
Eleme	Eleme	Eleme
Öğütme	Öğütme	Öğütme
Çözünürleştirme	Bulamaç hazırlama	
Parçalama		
Ekstraksiyon / ön zenginleştirme		
Matriks modifikasyonu		
Aletsel Analiz	Aletsel Analiz	Aletsel Analiz

4.2.1. 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 imkânsızdır. Yeni geliştirilen cihazlarda kalibrasyon maddesi ve metot seçmek için geniş bir alan oluşturulmuştur.

4.2.2. 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 [38]. İlk olarak atomlaşma basamağında analitik hacme giren serbest atomların sayısını her örnekteki analit miktarı ile orantılı olmasıdır, ayrıca katı örnek ve sulu çözeltideki analit 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 analitin buharlaşma/atomlaşma işlemlerini kuvvetlice etkilemesi dışında başka bir problemle karşılaşmamaktadır. Atomlaşma basamağında açığa çıkan analitin 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 analitin kararsızlık problemi referans çözelti %1'lik HNO₃ 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.

4.2.3. 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 analitin 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 analit miktarlarının aynı oranda olduğundan emin olunmalıdır.

4.2.4. Sentetik referans madde oluşturarak kalibrasyon

Örnek kompozisyonun çok iyi bilindiği durumlarda sentetik referans madde hazırlanabilmektedir. Örneğin gümüş içindeki Au ve Pd analizinde standart çözeltilere çözülmüş gümüş ekleyerek (400 µg) aynı tür matriks ortamı oluşturulmuş ve sinyalin azaltılmasının önüne geçilmiştir [35-37]. Katı sentetik referans maddelerin hazırlanması sıvı sentetik referans maddelere oranla daha zor olmasına rağmen bu konuda çeşitli teknikler geliştirilmiştir.

Sülfür filizi analizi için Langmyhr ve grubu matriks kompozisyonunu oluşturan maddelerin(ZnS, FeS, PbS, CuS, S) öğütülüp karıştırılmasıyla sentetik katı referans maddeyi elde edip, içerisine analit olarak kadmiyum sülfürü iki seyreltme basamağıyla ilave edip hazırlamış olduğu sentetik katı referansı kullanarak sülfür filizi içerisindeki Cd analizini gerçekleştirmiştir. Bu metotla elde edilen sonuçlar diğer metotlarla elde edilen sonuçlarla oldukça yüksek oranda uyum göstermektedir [35-37].

4.2.5. Standart ekleme metodu

Standart ekleme metodunda bilinen miktardaki analit bilinmeyen örnekle birleştirilir. İncelenen katı test örneği üzerine bir miktar bilinen analit çözeltisi eklendiğinde ancak çok özel şartlar altında eklenen analitin buharlaşma/atomaşma kinetiğinin örnek matriksi tarafından eşit oranda etkileneceğini varsayabiliriz. Klasik standart ekleme metodunda değişken oranlarda analit içeren referans çözeltiler sabit miktardaki (sabit hacim) test örneğine eklenir. Lineer regrasyon işlemleri ile “sıfır cevap” noktası yardımıyla örnek içindeki analit miktarı bulunmuş olur. Katı örneklemede sürekli aynı örnek miktarını almak mümkün olmadığı için farklı standart ekleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerden birincisi “değişken örnekli standart ekleme metodudur. Bu yöntemde eklenen analit miktarı sabit tutularak örnek miktarı değiştirilmektedir. Klasik standart ekleme yöntemindeki işlem basamakları ile örnek içerisindeki analit konsantrasyonu bulunabilir. Eğer hem örnek miktarı hem de eklenen analit miktarı aynı anda değiştirilir ise bu yöntem “değişken örnekli ve standartlı standart ekleme metodu” denir. Bu durumda üç boyutlu grafik elde edilir ve buradan örnek içerisindeki analit konsantrasyonuna geçilir[35-37].

4.3. AAS ile Katı Analizin Gelişimi

Grafit fırın tekniğinin katı örneklerin doğrudan analizi için uygun olduğu bu tekniğin atomik spektrometre ile element analizini geliştiren L'vov tarafından [41] 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 [42].

Katı örneklerin doğrudan analizinin sistematik gelişiminin ve temel metodolojik temellerinin atılması Oslo üniversitesindeki Langmyhr ve arkadaşları tarafından jeolojik örneklerin analizi sırasında şekillenmiştir [44].

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 [45].

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 [37].

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 sisteminin gelişmesi için büyük katkıları olmuştur [46].

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 [37].

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 [47]. Yapılan bu çalışmaların katı örnekleme için uygulamaları da olabilmektedir. Bunların yanı sıra son yıllarda sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometreleri de geliştirilmiştir[48]. Yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometreleri ile de katı örnekleme aparatı uygulanarak analizler yapılmaktadır [48].

4.4. 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 analiz yöntemi yüksek hassasiyet, kolay örnek hazırlama, düşük kontaminasyon ve volatilizasyon riski, toksik çözücüler kullanmaya gereksinim duyulmaması gibi avantajlar içermektedir. Yaş analiz metodunda örneği çözmek için kullanılan asitler eser elementlerin analizi sırasında girişimlere sebep olabilmektedir [34,37].

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 problemdir.

Örneklemedeki hataların sebepleri; analitin dağılım düzeni, partikül büyüklüğü, örnek miktarı ve analit konsantrasyonudur.

Doğrudan örneklemeli GFAAS de karşılaşılan en büyük problem kalibrasyonun güvenilirliğidir. Metot optimizasyonu sırasında sertifikalı referans madde kullanılırsa, analitik prosedürün kalite kontrolü için konsantrasyonu bilinen analit kullanılır. Eğer uygun sertifikalı referans madde yoksa analitik metodun doğruluğunu teyit etmek zorlaşacaktır [31].

Son zamanlarda doğrudan katı örneklemeli 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 örneklemeli analiz 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 örneklemeli 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 metotla karşıt özelliكتedir [48].

5. DENEYSEL KOŞULLAR

5.1. Kullanılan Cihaz

Bütün deneysel çalışmalarda cıva ölçümleri Analytikjena ContrAA 700 yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (birlikte SS-GF AAS)ile yapılmıştır.

Örnekleme için AirFlow PM 2,5 (AnaliticaStrumenti, Pesaro, Italy) yüksek performanslı hava örnekleme cihazı kullanılmıştır. Cihaz örnek toplama girişi yerden 4 m yüksekte olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Ayrıca katı örnekleme için SSA600 Katı Örnekleme ve boyuna ısıtmalı grafit tüp ile çalışılmıştır. Cihaza monte edilebilen bilgisayar kontrollü otomatik katı örnekleme cihazı kullanılarak örnekleme üzerinde bulunan 0,001 mg düzeyinde mikro terazi yardımıyla tartımlar alınmıştır. Pirolitik kaplı grafit tüpler ve katı örneklerin kullanımını amacıyla özel olarak üretilmiş pirolitik kaplı platformlar deneyde kullanılmıştır.

Farklı bir uygulama yapılmadığı takdirde genel olarak kullanılan grafit fırın programı Hg ölçümleri için aletsel parametreler çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1: Hg için AAS aletsel parametreleri

Element	Dalgaboyu (nm)	Spektra No	Piksel Aralığı *Piksel aralığı integrasyon alanını ölçerken kullanılır.	Spektral Aralık	
				Nm	piksel
Hg	253,6519	300	3	0,27	200

Hg elementi çok uçucu olduğundan önatomlaşma basamağı kaldırılmıştır. Atomlaşma basamağında amaca bağlı olarak sıcaklık ve süre değiştirilmiştir. Mikro terazide ölçülen değerler otomatik olarak ana işlemciye gönderilmiş, gerektiğinde sıvı standart veya modifier kullanımı için otomatik olarak sistem ayarlanmıştır. Sıvı

enjeksiyonlar $\pm 0,3 \mu\text{L}$ (%3,0) hassasiyetli Eppendorf mikro pipet kullanılarak $10 \mu\text{L}$ olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2: Katı örnekleme ile Hg tayini için grafit fırın programı*

Basamak	Fırın sıcaklığı (°C)	Çıkış hızı (°C/s)	Süre (s)	Toplam süre (s)
Kurutma 1	60	10	1	3.6
Kurutma 2	100	10	10	14.0
Gaz Adaptasyon	100	100	5	5.0
Atomlaşma	*	1000	8	9.3
Temizleme	1700	2000	5	5.2

*Doğrudan verilen Hg örnekleri için 1300°C , AuNP ve AgNP çözeltisi ilave edilmiş numuneler için 1400°C

5.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır (Merck, Almanya).

Hg stok çözeltisi 1000 mg/L den seyreltilerek kullanılmıştır (Titrisol, Merck, Almanya). Tüm çözeltilerin hazırlanması, seyreltilmesi işlemleri deneyden hemen önce destile-deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Modifier olarak AuNP, AgNP and Pd çözeltiler çözeltileri kullanılmıştır.

Sürükleyici gaz olarak %99,99 saflıkta Argon gazı kullanılmıştır.

5.2.1. Altın ve gümüş nanopartiküllerin hazırlanması

Altın nanopartiküller (13nm) Handley'in geliştirdiği metot kullanılarak, kloroaurik asit ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)'in sodyum sitrat ile indirgenmesi sonucu sentezlenmiştir[37].

Gümüş nanopartiküller (50 nm) ise Lee ve Meisel tarafından önerilen prosedür bağlı kalınarak, gümüş nitratın sodyum sitratla indirgenmesi ile elde edilmiştir [39].

5.3. Örnek Hazırlama

Örnekleme için AirFlow PM 2,5 (AnaliticaStrumenti, Pesaro, Italy) yüksek performanslı hava örnekleme cihazı kullanılmıştır. Cihaz örnek toplama girişi yerden 4 m yüksekte olacak şekilde yerleştirilmiştir. (Örnek toplama işleminin yapıldığı yerin koordinatları: Enlem 41 ° 6.5 'N, boylam29 ° 1.7 'İstanbul). Örnekler kuartz fiber filtreler üzerine 4 ardışık tam günde (96 saat, Whatman QM-A 150 mm çapında) .İncelenen toplam hava hacmi 2880 m³ olmuştur. Filtreler örnek toplama işlemi öncesinde ve sonrasında hava sızdırmaz hassas terazilerin içinde cam petri kapları üzerine konularak tartılmıştır. Örnek toplama işlemi Aralık 2011 ve Nisan 2012 tarihleri arasında yapılmıştır.

Toplanan 2,5 PM hava partiküller filtrelerden küçük parçalar seramik bıçak yardımı ile alınmıştır. Yaklaşık olarak 0,1-0,2 mg örnekler katı örnekleyici platforma yüklenmiştir. Platform üzerindeki örnekler otomatik olarak tartılmış ve fırına gönderilmiştir. Tüm çalışmada pik alanları üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Katı örnekleme sisteminde kullanılmak istendiğinde ek olarak AuNP, AgNP and Pd çözeltiler 10 µL hacminde mikropipet kullanılarak enjekte edilmiştir. Sulu standartlar ve katı örnekler arasındaki duyarlılık farklılığından kaynaklanan her hatayı gidermek için standartlar kullanılmıştır. Standart sapmayı belirlemek için LOD yapılmıştır. Sonuçlar 4-5 ölçümün ortalaması alınarak verilmiştir.

Katı örnekleyici sisteme verilen örneklerin heterojen dağılımından dolayı örnekler birbirine yakın kesitler alınarak verilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 2,5PM hava partiküller örneklerinde katı örnekleme tekniği ile grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde Hg elementinin doğrudan analizi için yöntemler geliştirilmiş ve sonuçlar rutin çözme tekniği ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla piroliz sıcaklığı ve atomlaşma sıcaklığının, modifier eklemenin ve örnek miktarının doğruluk, duyarlık ve kesinliğe etkileri incelenerek deneysel koşullar optimize edilmiştir. Optimize koşullarda analitik parametreler belirlenerek ve standart çözeltiler kullanarak yöntem validasyonu yapılmıştır. Farklı tarihlerde ve hava koşullarında toplanan örneklerle analizler yapılmış uygulanmıştır ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Analitin farklı zamanlarda toplanması göz önünde bulundurulduğunda belli zaman aralığı içinde havanın söz konusu analite maruziyetinin zamanla değişimi ve özellikle aşırı bir maruziyet varsa bunun ne zaman gerçekleştiği konusunda bilgi verebilmektedir. Katı örnekleme tekniği çok düşük miktarda örnek analizi için uygun olduğundan analit(ler)in hava filtreleri üzerindeki heterojen dağılımının incelenmesi bakımından özellikle önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla filtrenin farklı noktalarından örnek alımı ile optimize edilen katı örnekleme yöntemi ile analiz edilmiştir.

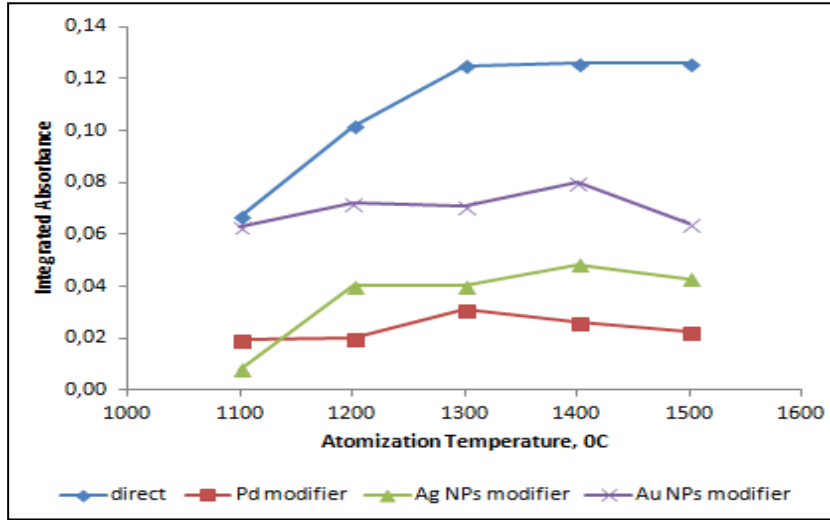
6.1. Cıva Tayini

6.1.1. Atomlaşma sıcaklığı optimizasyonu ve modifierın etkisi

Atomlaşma sıcaklığı eğrisi etkisini incelemek amacıyla Hg sulu standardı, kuartz filtreler üzerine toplanan 2,5 PM hava partikülleri içeren katı numune ile çalışılmıştır. Bu örnekler üzerine modifier ekleyerek ve eklemeyen deneyler yapılmıştır. Farklı koşullarda elde edilen atomlaşma eğrileri Şekil 6.1 de gösterilmiştir. Buna göre yapılan bir seri çalışma sonucu modifier eklemeyen doğrudan analiz 1300 ° C’de elde edilirken, modifier kullanıldığında 1400° C’de atomlaşma sıcaklığında maksimum absorpsiyon elde edilmiştir.

Grafit fırına verilen örnekler Hg içerdiği halde doğrudan katı örnekleme tekniğinde her seferinde tam olarak aynı miktarda verilmesi ve tartılması mümkün olmadığından sağlıklı karşılaştırma yapabilmek amacıyla farklı derişimlerde hazırlanan cıva sıvı standardı ve madde miktarı tayini maksimum absobansları referans alınarak örneğimizdeki Hg değerlerine karşılaştırılmıştır.

Modifier olmadan cıva sıvı standardı ve katı cıva örneği grafit fırında 1300 °C'ye kadar buharlaşmadan kalmaktadır. Buna karşın modifier çözeltisi (10 µg AuNP/AgNP) varlığında 1400 °C'ye kadar termal olarak stabil olarak kalabilmektedir (Şekil 6.1). Ancak absorbans değerlerinde düşmeye neden olduğu gözlenmiştir.



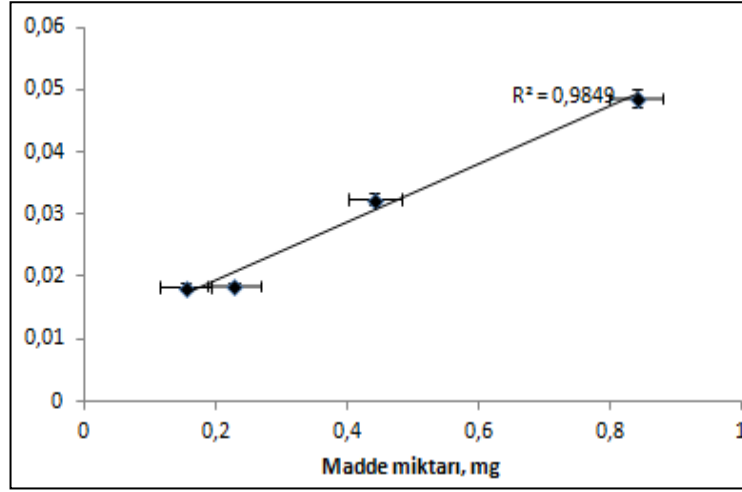
Şekil 6.1: Doğrudan katı örnekleme ile standart Hg çözeltisi ve topladığımız örnekler için Pd/ AgNP/AuNP modifier kullanılarak ve kullanılmadan atomlaşma sıcaklığı eğrileri (N=5).

Sulu standartların grafit fırına verilmesi sonrasında zemin düzeltmesine gerek kalmadan uygun sonuçlar gözlenmektedir. Ancak katı örneğin doğrudan ve modifier ilavesi ile verilmesi sonucunda zemin değerlerinde uygun olmayan sonuçlar gözlenmiştir. Bunun örneğin toplandığı filtreden kaynaklandığı gözlenmiştir.

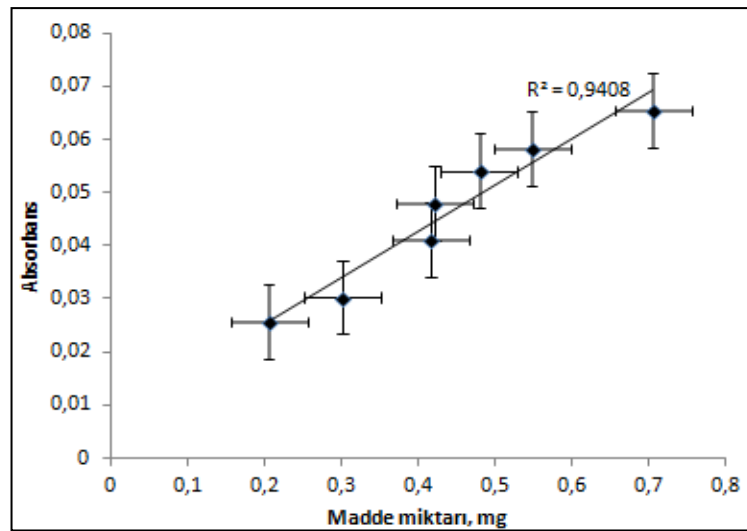
6.1.2. Madde miktarı etkisi

Doğrudan katı örnekleme tekniği için analit konsantrasyonuna ilaveten diğer önemli bir parametre olan platforma yüklenen madde miktarının da lineerliğe etkisi araştırılmıştır. Lineer olarak arttırılarak ve benzer örnek miktarları tekrarlanarak her

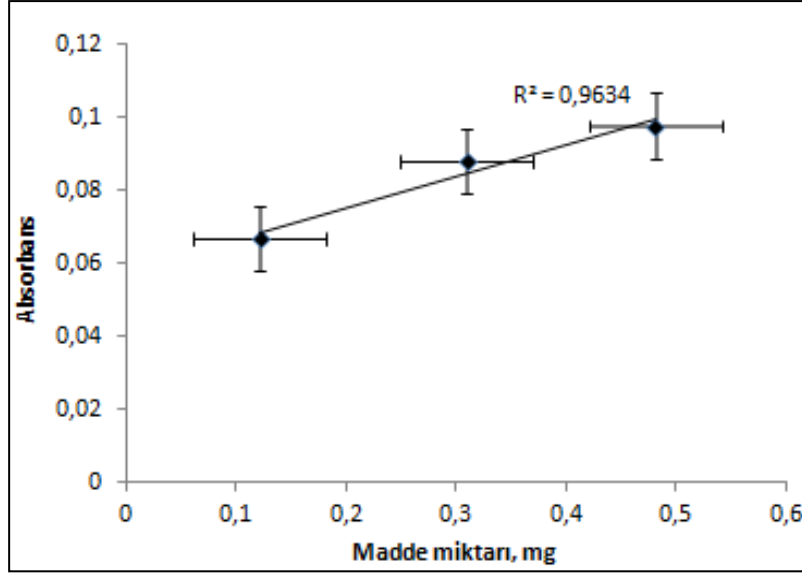
bir data noktası için ortalama değerler alınmış ve lineer olduğu aralık bulunmuştur. Buna göre göre doğrudan analiz ile madde miktarının lineer olduğu aralık 0,2 mg ile 0,8 mg arasında iken (şekil 6.2), Pd için 0,2-0,7 mg arasında (şekil 6.3), Ag nano parçacıkları kullanarak lineer madde miktarı aralığı 0,1-0,5 mg arasında (şekil 6.4), ve Au nano parçacıkları arasında 0,1-0,9 mg arasında lineer olduğu bulunmuştur (şekil 6.5). Metot optimizasyonu çalışmaları için kullanılan standart referans madde göreceli olarak yüksek Hg içerdiğinden bu örnek için sadece madde miktarı lineerliği sınırlayıcı bir kriter değildir. Ancak analit konsantrasyonu ne olursa olsun tartılan örnek miktarı sınırsız olamaz. Bu nedenle Hg çalışmalarında referans standard madde ile çalışabilmek için örnek miktarı 1 mg ile sınırlı tutulmuştur.



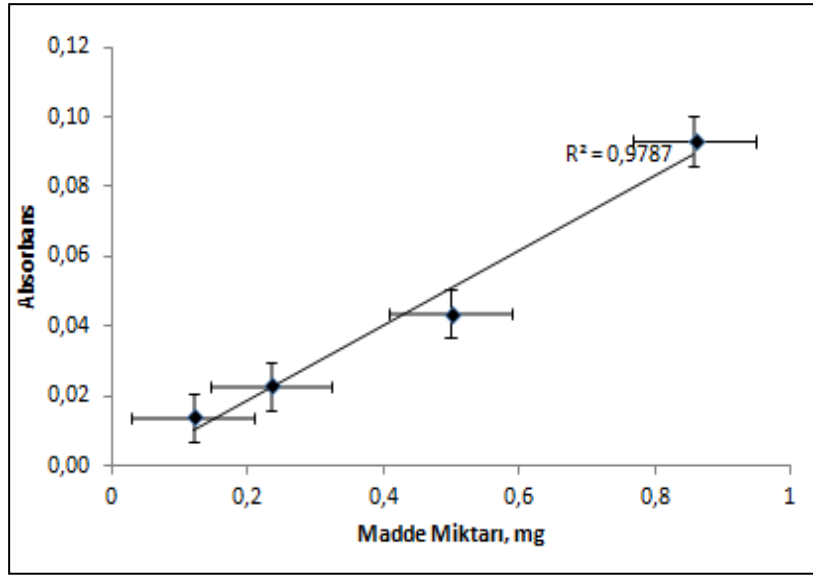
şekil 6.2: Doğrudan katı örnekleme ile Hg için kalibrasyon eğrisi(N=5).



şekil 6.3: Modifiyer olarak Pd kullanarak örnek kütlesinin Hg lineerliğine etkisi (N:5).



Şekil 6.4 : Modifier olarak AgNP kullanarak örnek kütesinin Hg lineerliğine etkisi (N:5).

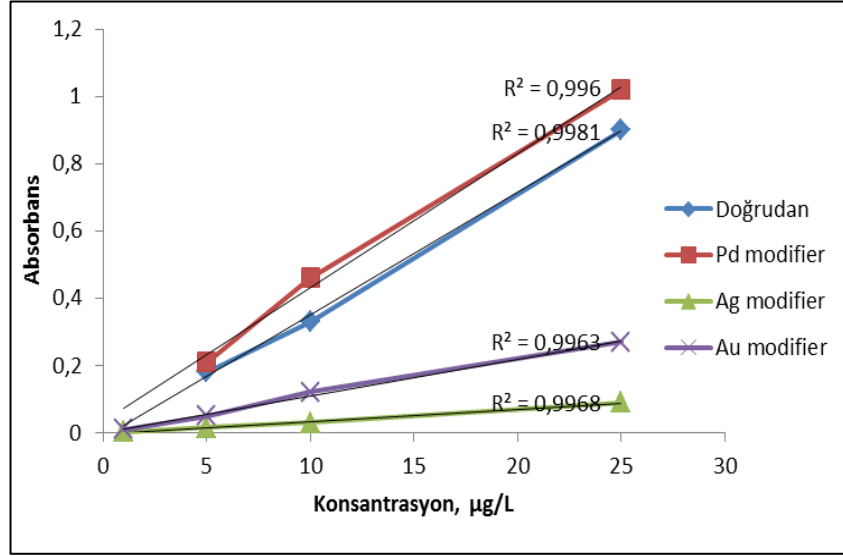


Şekil 6.5: Modifier olarak AuNP kullanarak örnek kütesinin Hg lineerliğine etkisi (N:5).

Katı örneklerimizin farklı miktarları kullanarak cıva için hazırlanan ortak kalibrasyon eğrileri Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 'de gösterilmiştir.

Doğrudan Hg analiz ile çeşitli modiferlar kullanılarak çalışılan analitin lineer olduğu aralık Şekil 6.6'da gösterilmektedir. Doğrudan analizde 5-25 µg/L arasında lineer çalışma aralığı gözlenirken, Pd modifier kullanıldığında da aynı aralıkta

çalışma sağlandığı bulunmuştur. Bunlara ek olarak AgNP ve AuNP in modifier kullanıldığında daha düşük konsantrasyonlarda da lineerlik sağlandığı görülmüştür.



Şekil 6.6: Sıvı standart Hg çözeltisinin doğrudan ve modifier ilavesinin lineer gösterimi.

6.1.3. Analitik özellikler ve metodun uygulaması

Tayin sınırı (LOD) ve en düşük gözlenebilirlik sınırı (LOQ), 3σ and 10σ ya göre 10 defa boş fırın absorbans değerlerinin okunmasıyla elde edilmiştir. Doğrudan analiz için LOD (3σ , N=10) $0,55\ \mu\text{g/L}$, Ag NP ile LOD (3σ , N=10) $0,38\ \mu\text{g/L}$, Au NP ile LOD (3σ , N=10) $0,19\ \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Doğrudan katı örnekleme ile cıva analizinde optimize edilen metod farklı zamanlarda alınan aylık örnekler üzerinde uygulanmış ve Çizelge 6.1’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Analizlerde sıvı standart ile kalibrasyon uygulanmıştır. Her bir örnek için de doğrudan katı örnekleme Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Modifier kullanarak ve kullanmadan bulunan ortalama değerler % 95 güven aralığında olup fark gözlenmemiştir. Doğrudan örneklemede RSD değerleri biraz daha yüksektir. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında doğrudan katı örnekleme ve AuNP ve AgNP çözeltileri modifier olarak kullanılarak hava örneklerinde cıva tayini için uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.1: Farklı hava örneklerinde doğrudan ve modifier kullanarak ETAAS ile cıva analizi ($\mu\text{g/L}$ cinsinden) ((N=5).

Örnek	Doğrudan analiz ($\mu\text{g/L}$)	AgNP modifier kullanarak ($\mu\text{g/L}$)	AuNP modifier kullanarak ($\mu\text{g/L}$)
Aralık 2011	1,84	1,15	1,74
Ocak 2012	1,26	1,18	1,31
Şubat 2012	3,7	3,48	3,49
Mart 2012	1,48	1,44	1,42
Nisan 2012	0,80	0,74	0,87

Çizelge 6.2: Farklı hava örneklerinde doğrudan ve modifier kullanarak ETAAS ile cıva analizi (pg/m^3 cinsinden) ((N=5).

Örnek	Doğrudan analiz (pg/m^3)	AgNP modifier kullanarak (pg/m^3)	AuNP modifier kullanarak (pg/m^3)
Aralık 2011	0,63	0,38	0,58
Ocak 2012	0,43	0,39	0,44
Şubat 2012	1,23	1,16	1,16
Mart 2012	0,49	0,48	0,47
Nisan 2012	0,27	0,25	0,29

6.2. Tartışma

Hava örneklerinde cıva tayini için uygun modifier kullanılması amacıyla AgNP ve AuNP'ları denenmiş ve kabul edilebilir sonuçlar bulunmuştur. Hava örneklerindeki cıvanın oda sıcaklığında bile uçucu olması nedeniyle örneklerde yüksek sıcaklıklarda analit kaybı gözlenmiştir. Bu sebeple bu çalışmada doğrudan katı örnekleme için AgNP ve AuNP modifier kullanılarak, piroliz sıcaklığı kullanılmadan daha yüksek atomlaşma sıcaklığına çıkılması sağlanmış olmakla beraber, doğrudan katı analizine göre daha düşük dedeksiyon limitlerine inmekte, daha düşük konsantrasyon ve daha geniş konsantrasyon aralığında çalışılabilmesine olanak vermektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] **Castro C., Durao A.** 2008. Mercury reduction studies to facilitate the thermal decontamination of phosphor powder residues from spent fluorescent lamps, *Waste Management*, **28**, pp. 2311-2319.
- [2] **Dr.B. Hilmioğlu, N. Güler, N.Özkurt;** Dış ortam hava kirliliğini engelleyen,azaltan yöntemler: Hava kalitesi yöntemi ,tübitak Dış Ortam Hava Kirliliği Sempozyumu Bildirisi, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya ve Çevre Enstitüsü, Gebze/KOCAELİ
- [3] **Prof. Dr. F. Ertürk;** Hava kirliliği vizyon ve misyon ,Yıldız Teknik Üniversitesi(http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/csk/EK-17.pdf)
- [4] **Mellor, A.,** “Lead and zinc in the wallend burn, an urban catchment in Tyneside UK.” *The Science of the Total Environment*, 269: 49-63, (2001).
- [5] **Aslan, A., Budak, G., Karabulut, A.,** “The amounts Fe, Ba, Sr, K, Ca and Ti in some lichens growing in Erzurum province (Turkey)” *Journal of Quantative Spectroscopy&Radiative Transfer*, 88 (4): 423-31, (2005).
- [6] **Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.,** Metallerin Çevresel Etkileri ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (Erişim adresi: <http://www.metalurji.org.tr/dergi>)
- [7] **Kitman, JL.,** “The secret history of lead” *The Nation*, (2000).
- [8] **Nriagu, J.,** “Saturnine Gout Among Roman Aristocrats: Did lead poisoning contribute to the fall of the empire” *N Engl J Med*, 308:1, (1983).
Cerrahpaşa Tıp Fak Uzmanlık tezi (1996).
- [12] **Fathi Habashi,** “Handbook of Extractive Metallurgy”, Volume II, WILEY-VCH, Germany, 1997
- [13] **www.webelements.com**
- [14] **ATSDR,** “Toxicological Profiles for Mercury”, Mart 1999,
- [15] **www.inchem.org**
- [16] **Baldwin DR, Marshall WJ.** “Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation” (Review Article), *Annals of Clinical Biochemistry* 1999; 36: 267-300
- [17] **Bingham, Eula; Cohrssen, Barbara.;** Powell, Charles H., “Patty's Toxicology (5th Edition) Toxicological Issues Related to Metals: Neurotoxicology and Radiation Metals and Metal Compounds”, Vol II, ISBN: 0-471-31943-0, John Wiley & Sons, 2001
- [18] **www.healthy .net**
- [19] **www.epa.gov**

- [20] **Eisler R.**, 2006. Case Histories: Mercury Poisoning in Japan and Other Locations, Mercury Hazards to Living Organisms, USA, CRC Press, 215-237.
- [21] **Japon Çevre Bakanlığı** (2002a), National Institute for Minamata Disease, <<http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata/nimd.html>>, alındığı tarihi 24.04.12.
- [22] **Japon Çevre Bakanlığı** (2002b), Minamata Disease The History and Measures, <<http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/ch4.html#sec2>>, alındığı tarihi 24.04.12.
- [23] **Welz, B., Sperling, M.**, 1999; Atomic Absorption Spectrometry, 3 rd Ed., Wiley-VCH. Weinheim, Newyork.
- [24] **Kurfürst, U.**, 1998; Solid Sample Analysis – Direct and Slurry Sampling Using GF AAS and ETV-ICP, Springer, Berlin.
- [25] **Walsh, A.**, 1955: Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108-117.
- [26] **Welz, B.**, 1985: Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [27] **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.
- [28] **Prichard, E., MacKay, M., and Points, J.**, 1996: Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- [29] **Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A.**, 1998: Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [30] **Akman, S.**, 1980. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [31] **Lajunen, J.L.H.J.**, 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- [32] **Welz, B. ve Sperling, M.**, 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [33] **Gündüz ,T.**, 1990 İnrümentel Analiz ,Bilge Yayıncılık, Ankara
- [34] **Coşkun, N.**, 2004. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Katıların Doğrudan Analizi için Yöntem Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] **Tokman, N.**, 2007. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [36] **Ozcan, M.**, 2001. Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girişim Mekanizmalarının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] **Demir, S.**, 2011. Doğrudan Katı Örneklemeli Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işık Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Camlarda Kurşun Analizi, **Yüksek Lisans Tezi**, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] **Brown, G.N., Styris, D.L., Hinds, M.W.**, 1995: Mechanisms controlling direct solid sampling of silicon from gold samples by electrothermal atomic absorption spectrometry.-Part 2. Atomization from aqueous and solid samples, *J.Anal.At.Spectrom.*, **10**, 527-530.
- [39] **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.
- [40] **Langmyhr, F.J., Solberg, R., Wold, L.T.**, 1974: Atomic absorption determination of silver, bismuth and cadmium in sulfide ores by direct atomization from the solid state, *Anal. Chim. Acta.*, **69**, 267-273.
- [41] **Skoog, D.A.**, 1985. Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [42] **L'vov, B.V.**, 1959: *Inzh. Fiz. Zh.*, **2**, 44.
- [43] **L'vov, B.V.**, 1970. Atomik absorption spectrochemical analysis, Adam Hilger, London.
- [44] **Langmyhr, F.J.**, 1977. Direct Atomic Absorption Spectrometric Analysis of Geological Materials; A Review, *Talanta*, **24**, 277-282.
- [45] **Hadeishi, T., McLaughlin, R.**, 1985: Direct ZAAS analysis of solid samples: Early development, *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **322**, 657-659.
- [46] **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.
- [47] **Miller-Ihli, N.J.**, 1992: A systematic approach to ultrasonic slurry GFAAS, *At. Spectrosc.*, **13**, 1-6.
- [48] **Welz, B., Vale, M.G.R., Borges, D.L.G., Heitman, U.**, 2007; Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal Bioanal Chem*, 389, 2085-209

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Esra SOYDEMİR

Doğum Tarihi ve Yeri: 23 Şubat 1987, KAHRAMANMARAŞ

Lisans Üniversite: Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü (2004-2009)

