

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SARÖZ KÖRFEZİ BAZI BALIK TÜRLERİNDE
SELENYUMUN HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK
ABSORPSİYON VE GRAFİT FIRIN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRE İLE TAYİNİ
Yusuf KAYAALP
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Danışman
Yrd. Doç. Dr. Yıldız KALEBAŞI
EDİRNE-2012

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SARUZ KÖRFEZİ BAZI BALIK TÜRLERİNDE SELENYUMUN HİDRÜR
OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON VE GRAFİT FIRIN ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRE İLE TAYİNİ**

Yusuf KAYAALP
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Yıldız KALEBAŞI

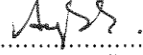
EDİRNE-2012

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Doç.Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.



Prof.Dr.Ayten SAĞIROĞLU
Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Yrd.Doç.Dr.Yıldız KALEBAŞI
Tez Danışmanı

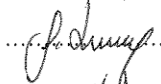
Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Hilmi İBAR

Doç.Dr. Gülay ŞEREN

Yrd.Doç.Dr. Yıldız KALEBAŞI



Tarih: 26/09/2012

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

10/10/2012

Ad,Soyad

İmzası

Yusuf KAYAALP


Yüksek Lisans Tezi

Saroz Körfezi Bazı Balık Türlerinde Selenyumun Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometre İle Tayini

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; grafit fırın atomik absorpsiyon (GFAAS) ve hidrür oluşturmalı atomik absorpsiyon spektrometre ile mikrodalgada çözünürleştirilmiş Tekir (*Mullussurmuletus* Linnaeus,1758) balığının farklı dokularındaki (kas, deri, solungaç ve bağırsak) Se miktarını belirlemektir.

Bu çalışmada Saroz Körfez’inde (Enez) yerel balıkçılar tarafından yakalanan Tekir balığı (*Mullussurmuletus* Linnaeus,1758) örneklendirildi. Balıklar, balıkçıdan yakalandığı gün satın alındı ve hemen laboratuvara getirildi. Parçalama işleminden önce balıkların uzunluk ve ağırlık ölçümleri alındı ve temiz aletler kullanılarak bağırsak, kas, deri ve solungaç dokuları kesildi. Parçalama işleminden sonra filtre kâğıdında kurutuldu, homojenize edildi ve analize kadar küçük polipropilen kaplara yerleştirilip - 25 °C’de saklandı. 1 gram numune 6 mL HNO₃ (65%) ve 2 mL H₂O₂ ile mikrodalga çözünürleştirme sisteminde çözüldü ve destile su ile 20 ml’ye seyreltildi. Mikrodalga sistemi çözünürleştirmenin daha kısa sürede olması, daha az asit tüketilmesi ve uçucu bileşiklerin çözücü içinde kalması gibi üstünlüklerinden dolayı diğer klasik yöntemlere göre avantajlıdır. Tüm numuneler üç tekrar alınarak AAS (Perkin Elmer-Analyst-AA800) cihazı ile analiz edildi. Numuneler GFAAS ve HGAAS metotları ile analiz edildi.

Bu iki metodun sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldı. Bu iki yöntemle yapılan sonuçların genellikle birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi. Tekir balığının (*Mullussurmuletus* Linnaeus,1758) kaslarında bulunan Se içeriğinin insan tüketimi için belirlenen yasal limitlerin altında olduğu bulundu.

Yıl : 2012

Sayfa Sayısı : 85

Anahtar Kelimeler : Tekir balığı (*Mullussurmuletus* Linnaeus,1758) HGAAS, GFAAS, Selenyum, Mikrodalga

Master Thesis

The Determination of the Accumulation of Selenium in Some Fish Species in Saroz Gulf with Hydride Generation and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

The purpose of this study was to determine selenium concentration in different tissues (muscle, skin, gill and intestine) of red mullet *Mullus Surmuletus* Linnaeus,1758 by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), prior to microwave assisted acid digestion.

Red mullet *Mullus Surmuletus* Linnaeus,1758 used in this study were sampled by local fisherman from the Saroz Bay (Enez). The fishes were purchased from the local fisherman in the same day capture and brought to the laboratory on ice immediately. Total fish length and weight were measured to the nearest millimeter and gram before dissection and muscle, gills, kidney, intestine and skin muscle tissues were dissected using clean equipment. After the dissection, muscle, gills, intestine and skin of the wet fish were dried in filter paper, homogenized, packed in small polypropylene bags and kept -25 °C until analysis. 1 g of the sample was dissolved with 6 mL HNO₃ (65%) and 2 mL H₂O₂ (30%) in the microwave digestion system and diluted to 20 mL with deionised water. The advantages of microwave digestion against the classical methods are the shorter time, less consumption of acid and keeping volatile compounds in the solutions. All digested samples were analyzed three times using AAS (Perkin Elmer-AA800). The samples were analyzed with GFAAS and HGAAS methods.

The results of these two methods were compared. It was observed that, these two results were generally compatible to each other. Selenium mean levels found in muscle in the Red mullet *Mullus Surmuletus* Linnaeus,1758 were below the legal limits for human consumption.

Year : 2012

Number of Pages : 85

Keywords : *Mullus Surmuletus*, Selenium, HGAAS, GFAAS, Microwave

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam sırasında en basından itibaren desteğini gördüğüm, tezin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından sürekli olarak faydalandığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yıldız KALEBAŞI'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yorum, öneri ve bilgi desteğiyle çalışmama büyük katkısı olan hocam Doç. Dr. Gülay ŞEREN'e teşekkürü bir borç bilirim. Deney aşamasında beraber çalıştığım arkadaşlarım Mümin ŞENTÜRK'e, Hasan KURNAZ'a, Nilgün DAĞDELEN'e, Ali DEMİRKAN'a ve Yusuf KARAÇAM'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca başta Kimyager Suat BATUR olmak üzere bana yardımcı olan ve moral desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Almanya'daki çalışmalarında bana yol gösteren ve beni orada her konuda destekleyen Köln Üniversite'si doktora öğrencileri Mehmet DİNDAROĞLU ve Osman ARSLAN'a da yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar beni her konuda destekleyip, aldığım her kararda arkamda duran kız arkadaşım Reyhan AKBALIK'a ayrıca teşekkür ederim.

Her zaman yanımda yer alan ve maddi manevi desteğini benden esirgemeyen annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamız “ Saroz Körfezi bazı balık türlerinde Selenyumun hidrür oluşturmali Atomik Absorpsiyon ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon spektrometre ile Tayini” isimli ve TÜBAP- 2012/123 numaralı proje ile desteklenmektedir.

İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
TABLO LİSTES	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
AĞIR METALLER.....	3
2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri	3
2.2 Ağır Metal Kirliliğine Yol Açan Kaynaklar	4
2.3. Ağır Metallerin Zehirliliğini Etkileyen Etmenler	5
2.4. Ağır Metallerin Besin Zinciri ile Taşınması	5
2.5. Ağır Metallerin Balık Tarafından Alınması ve Birikimi.....	6
2.6 Tez Çalışmasında İncelenen Eser Element	7
2.6.1 Selenyumun özellikleri	7
2.6.2 Selenyumun biyolojik önemi ve vücuttaki işlevleri	9
2.6.3 Selenyum eksikliği ve buna bağlı hastalıklar	9
2.6.4 Selenyumun zehirliliği	10
BÖLÜM 3	11
ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ	11
3.1 Eser Elementler ve Önemi	11
3.2. Eser Element ve Derişim Aralığı	12

3.3. Eser Element Tayinlerinde Önem Taşıyan Bazı Genel Kavramlar	13
3.4 Eser Analiz Ve Zenginleştirme Yöntemleri	15
3.5. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar.....	16
3.6. Zenginleştirme Yöntemleri	17
3.6.1 Ekstraksiyon.....	17
3.6.2 Uçurma.....	18
3.6.3 Elektrolitik biriktirme	18
3.6.4 İyon değiştirme	19
3.6.5 Katı faz ekstraksiyonu	19
BÖLÜM 4	20
MATERYAL VE METOT	20
4.1. Saroz Körfezi ve Coğrafi Konumu	20
4.2.1 Örneklerin toplanması.....	21
4.2.2 Numunelerin hazırlanması.....	21
4.2.3 Tez çalışmasında incelenen balık türü	22
4.3 Numune Parçalama Yöntemleri	23
4.3.1 İnorganik asitlerle parçalama.....	23
4.3.2 Yakma yöntemleri.....	24
4.3.3 Eritiş ile parçalama	24
4.3.4 Mikrodalga ile parçalama	25
4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	26
4.4.1 Absorpsiyonun temel kuralları.....	26
4.4.2 Atomik spektrum ve hat genişlemesi	27
4.5 Atomik Absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS)	28
4.5.1 Işın kaynakları.....	28
4.5.2 Atomlaştırıcılar	31

4.5.3. Monokromatörler	37
4.5.4 Dedektörler	37
4.6 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz.....	38
4.6.1 Lineer kalibrasyon yöntemi	38
4.6.2 Standart ekleme yöntemi	38
4.7 GFAAS’de Girişimler	39
4.7.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri.....	39
4.7.2 Spektral olmayan girişimler.....	45
4.8. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (HGAAS).....	47
4.8.1. Doğrudan transfer hidrür oluşturma yöntemleri	49
4.8.2 HGAAS yönteminde kullanılan atomlaştırıcılar.....	49
4.8.3 Hidrürün atomlaşma mekanizması	52
4.8.4 Hidrür oluşturma AAS yönteminde girişimler	53
BÖLÜM 5	57
DAHA ÖNCEKİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	57
BÖLÜM 6	60
SONUÇLAR	60
6.1 Numunelerin Hazırlanması	61
6.2 Numunelerin Çözünürleştirilmesi	62
6.3 GFAAS’de Yapılan Analiz Sonuçları.....	63
6.4 HGAAS’ de Yapılan Analiz Sonuçları	66
6.5 Balık Numunelerinde Se Derişiminin GFAAS ve HGAAS Sonuçları Açısından Karşılaştırılması	68
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

AES: Atomik Emisyon Spektroskopisi

AFS: Atomik Floresans Spektroskopisi

NAA: Nötron Aktivasyon Analizi

GFAAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

HGAAS: Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ETAAS: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

°C: Santigrad Derece

mL: Mililitre

RNA: Ribonükleik asit

mg: Miligram

µg: Mikrogram

ppm: Milyonda bir birim

ppb: Milyarda bir birim

IUPAC: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

ISO: Uluslararası Standartlar Teşkilâtı

(S/N): Sinyal/Gürültü

R: Geri Kazanma Verimi

ICP: Endüktif Eşleşmiş Plazma

ICP-MS: Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi

ICP-AES: Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometri

ICP-OES: Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi

SS: Standart Sapma

SRM: Standart Referans Madde

RSD: Relativ Standart Sapma

GP: Glutatyonperoksidaz

***Mullussurmuletus* Linnaeus, 1758:** Tekir Balığı

pg: Pikogram

fg: Femtogram

UV: Ultraviyole

nm: Nanometre

CCD: Yüklenme İliştirilmiş Araç

µs: Mikro Saniye

ETV: Elektrotermal Buharlaştırıcı

HDPE: Yüksek Yoğunluklu Polietilen Malzeme Kap

TABLO LİSTESİ

Tablo 6.1 *Mullus Surmuletus*(Tekir) için ağırlık ölçümleri

Tablo 6.2 Örneklerin çözünürleştirilmesinde kullanılan mikrodalga yakma programı

Tablo 6.3 Yıkama metot parametreleri

Tablo 6.4 Kül etme sıcaklığı

Tablo 6.5 Atomlaşma sıcaklığı

Tablo 6.6 GFAAS'de çalışma koşulları.

Tablo 6.7 GFAAS yöntemiyle balık örneklerindeki Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

Tablo 6.8 HGAAS'de atomik absorpsiyon çalışma koşulları

Tablo 6.9 HGAAS yöntemiyle balık örneklerindeki Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

Tablo 6.10 Bağırsak için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

Tablo 6.11 Solungaç için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

Tablo 6.12 Kas için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

Tablo 6.13 Deri için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

Tablo 6.14 Numunelerdeki Se içeriklerinin iki yöntem ortalamalarının karşılaştırılması

Tablo 6.15 GFAAS ve HGAAS ölçüm sonuçlarının istatistiksel karşılaştırılması.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Çevrede İz Elementlerin Taşınma Yolları

Şekil 3.1. Bir Temel Element İçin Doz-Tepki Eğrisi

Şekil 4.1 Saroz Körfezi Konumu

Şekil 4.2 Tekir Balığı

Şekil 4.3 Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi

Şekil 4.4 Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti

Şekil 4.5 Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

Şekil 4.6 Bir laminar akışlı bek

Şekil 4.7 a) Bir grafit fırının kesiti b) L'vov platform ve grafit fırındaki durumu

Şekil 4.8 a) Grafit tüp b) Tek oyuklu L'vov platform c) Çift oyuklu L'vov platform

Şekil 4.9 Sürekli kaynak zemin düzeltme sisteminin şeması (Skoog vd., 1998).

Şekil 4.10 Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması

Şekil 4.11 Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği

Şekil 4.12 Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi

(a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı

(b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı

Şekil 4.13 Hidrür Olusturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 4.14 Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması

Şekil 6.1 Mikrodalga çözünürleştirme sistemi.

Şekil 6.2 GFAAS yöntemiyle bulunan Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

Şekil 6.3 HGAAS yöntemiyle bulunan Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

Şekil 6.4 Bağırsak için iki yöntemin karşılaştırılması

Şekil 6.5 Solungaç için iki yöntemin karşılaştırılması

Şekil 6.6 Kas için iki yöntemin karşılaştırılması

Şekil 6.7 Deri için iki yöntemin karşılaştırılması

Şekil 6.8 İki yöntemin numunelerdeki Se içeriklerinin karşılaştırılması

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Balık ve diğer deniz ürünleri, insanların en eski besin kaynaklarının başında gelmiştir. Bitkilerin ekilip yetiştirilmesi ve hayvanların besin olarak kullanımı için evcilleştirilmesinden önceki dönemlerde en kolay elde edilebilen ve bu nedenle de en çok tüketilen besinlerin balık ve diğer deniz ürünleri olduğu bilinmektedir. Bilim ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak tarihin ilk dönemlerinde tüketilen bazı canlı türlerinin zaman içinde besin olarak tüketimi tercih edilmemişken, balık ve diğer deniz ürünleri tarihin ilk dönemlerinden günümüze kadar insanların diyetlerinde yer almıştır. Bileşimleri genel olarak sığır, koyun, domuz etleri gibi kırmızı etlere ve kümes hayvanlarının etlerine benzer olmakla beraber; yağ, bazı mineral ve vitamin içerikleri açısından farklılık da göstermektedir (Baysal, 2002).

Deniz ve iç sularımız yanlış yapılaşma, endüstriyel, evsel, komşu ülke akarsuların taşıdıkları atıklarla ve yaşanan kazalarla sürekli kirlenmektedir. Bu kirliliğin sonucu olarak kurşun (Pb), cıva (Hg), bakır (Cu), çinko (Zn), selenyum (Se), arsenik (As), kadmiyum (Cd) gibi ağır metaller suya, dolaylı olarak da su ürünlerine nüfuz ederler. Pb, Hg, Cu, Zn gibi ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksiktir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür (Hu vd., 2003).

Ağır metaller, doğal sularda eser miktarda bulunurken insan faaliyetleri sonucu özellikle endüstriyel atık suların içme sularına karışması veya ağır metalle kirlenmiş partiküllerin atmosfere oradan toprak ve suya geçmesiyle sulardaki konsantrasyonları artmaktadır. Ağır metaller beslenme zinciri ile üst seviyelere doğru birikirler (Türkoğlu, 2008 ve Üstün, 2011).

Ağır metaller beslenme zinciriyle, ya doğrudan planktonlarla ya da su ortamındaki diğer tüketici organizmalarla balıklara geçmektedir. Bu metallerin balıklardaki konsantrasyonu, balık türünün beslenme alışkanlığı ile ilgili olduğu gibi

balığın dokuları ve organları arasında da farklılık gösterir. Biyolojik döngünün bir halkasını oluşturan ve önemli bir protein kaynağı olarak tüketilen balıklarda giderek artan ağır metal birikimi hem balıklarda toksik etki yapmakta hem de insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Sucul ortamlarda ve balık dokularında biriken ağır metallerin belirlenmesine yönelik Türkiye’de pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalardan Mendil ve Uluözlü (2007), sediment ve balık dokularında en fazla biriken metalin Fe olduğunu bildirmişlerdir. Erdoğan ve Erbilir (2007), Karataş ve Şeker (2008), Mol vd. (2010), çeşitli baraj göllerinde yaptıkları çalışmalarda balık dokularında biriken metallerin insan sağlığı ve çevre açısından tehdit oluşturmadığını vurgulamışlardır. Yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir [Karadede ve Ünlü (2000), Çiçek ve Koparal (2001), Özmen vd. (2004), Kır vd. (2006), Karataş (2008), Özdemir vd. (2010)].

Bu çalışmamızda, Saroz Körfezi’nin Enez kısmında yaşayan ve besin kaynağı olarak da tüketilen balık türlerinde, ağır metal olan ve vücutta fazla olması durumunda toksik özelliği taşıyan selenyumun GFAAS ve HGAAS yöntemlerinin karşılaştırılması esas alınarak tayini söz konusudur. Balık türü olarak tekir balıkları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ancak şimdiye kadar Saroz Körfezinde, tekir balığı *Mullussurmuletus* populasyonunun ağır metal içeriği üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Literatürdeki bu boşluğu doldurmak için, bu araştırma ile Saroz Körfezi’nde tekir balığı, *Mullussurmuletus* populasyonunun selenyum içeriğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

AĞIR METALLER

Metaller, endüstri ve uygarlığın temelini oluştururlar. Taş devrinde bakır işlemeyi öğrenen insan giderek değişik metallerle uğraşmaya başlamıştır. Bir taraftan metalleri kendisi için faydalı şekilde kullanırken, diğer taraftan da çevresini kirletmeye başlamıştır.

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

Günümüzde 9 milyon kimyasal madde olduğu ve bunun yalnızca 7600'ünün günlük yaşamda kullanıldığı bilinmektedir. Bunlardan ağır metaller önemli bir grubu oluşturur. Ağır metal; organizmanın sağlıklı büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan ve miktarı organizmanın ağırlığının % 0,01'den az olan elemente denir. Diğer bir tanıma göre; özgül ağırlığı 5 g/cm³'den büyük ve atom numarası 22'den 92'ye kadar olan elementler ağır metal olarak tanımlanmaktadır.

Ağır metaller sık sık iz element olarak da adlandırılır. Ancak iz elementler organizmalardaki düşük konsantrasyonlar için kullanılır ve daha çok organizmaların ihtiyacı olan esansiyel metalleri ifade eder. Birçok metal organizma için esansiyel olup bunların yokluğunda hem büyüme hem de üreme durur. Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi majör iyonlar hayatın devamı için esansiyel olup diğerleri de ancak iz miktarda (Organizma kütlesinin % 0.01 den daha küçük) organizmada bulunur.

Biyolojik anlamda metaller 3 gruba ayrılır:

Esansiyel elementler: Canlının yaşaması için mutlaka gerekli olan metallerdir. Sıvı ortamlarda hareketli katyonlar olarak taşınırlar. Kalsiyum, potasyum, sodyum, magnezyum gibi.

Düşük konsantrasyonlarda esansiyel fakat yüksek konsantrasyonlarda toksik olan geçiş elementleri (Demir, bakır, çinko, kobalt ve mangan),

Eser elementler (Metaloitler): Metabolik aktivite için genelde gerekli olmayan ve oldukça düşük konsantrasyonlarda toksik etki yapan elementlerdir. Kadmiyum, arsenik, cıva, kurşun, kalay, selenyum, berilyum gibi.

Kalsiyum, magnezyum, potasyum, bakır, çinko, demir, kobalt, mangan gibi metaller canlılarda olmadığı zaman çeşitli semptomik bozukluklara yol açar, fakat belirli sınırların üzerinde olduğunda da toksik etki yapıp organizmaya zarar verir. Cıva, kurşun, arsenik ve kadmiyum ise endüstri atıkları sonucu ortama girer ve bu metaller çok düşük konsantrasyonlarda dahi canlı organizmada kuvvetli toksik etki meydana getirirler.

Kısacası, ağır metaller, organizmalara gerekli olsun ya da olmasın yüksek konsantrasyonda toksik etkiler meydana getirir. Ağır metaller etkilerini, enzimlerle reaksiyona girerek veya membran yapısına bağlanarak gösterirler. Metal ile hücre yapıları arasında olan bu etkileşimler yapısal ve fonksiyonel değişikliklere neden olur. Bunun sonucunda canlıların kas, dolaşım, solunum, hormonal ve bağışıklık sistemleri tahrip olur ve popülasyonlarda büyük değişiklikler meydana gelir.

2.2 Ağır Metal Kirliliğine Yol Açan Kaynaklar

Ağır metaller doğal sularda eser miktarda bulunurken, insan faaliyetleri sonucu sulardaki konsantrasyonları artış göstermektedir. Sucul ekosistemlerde ağır metaller önemli bir kirlilik kaynağı oluşturmaktadır.

Metaller normalde kayaların ve maden cevherlerinin bünyesinde bulunduğu için sularda, organizmalarda, sedimentlerde ve toprakta da bulunması doğaldır. Kayaların parçalanma, taşınma, tortulanma gibi süreçlerden geçmesi ve insan aktiviteleri sonucunda deniz ve göl diplerindeki ağır metal birikimi yıllar geçtikçe artmaktadır. Suda çözünür halde bulunan metaller çökerek sedimentte birikir, özellikle de nehirlerin göl ve denizlerle birleştiği geniş kısımlarda ağır metallerin birikimi daha yoğundur.

Ağır metaller ayrıca, erozyonla taşınan kaya parçalarıyla, rüzgarın taşıdığı tozlarla, volkanik aktivitelerle, ormanların yanmasıyla ve bitki örtüsüyle sulara taşınmaktadır. Kimyasal kirleticiler atmosfer yoluyla da önemli ölçüde sucul ortama karışmaktadır. Çünkü atmosferde bulunan bu elementler zamanla rüzgar ve yağışlarla suya geçmekte ve sucul sistem üzerinde etkili olmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayılımında en önemli etkenlerden biride endüstriyel faaliyetlerdir. Enerji santralleri, demir-çelik enstitüsü, metal kaplama, otomotiv, elektronik malzemeler ile mutfak ve ev eşyalarının işlenmesi, kağıt, boya, plastik ve cam sanayi gibi çeşitli endüstri alanlarında kullanımı ve tarımda verimi arttırmak için yaygın olarak kullanılan pestisit ve yapay gübrelerin bileşiminde kullanılması, bu metallerin su ortamındaki derişimlerini arttırarak su canlıları için toksik etki oluştururlar.

2.3. Ağır Metallerin Zehirliliğini Etkileyen Etmenler

Ağır metal içeren çözeltilerin zehirliliğini etkileyen faktörler, su ortamının; ısı, ışık, tuzluluk, oksijen miktarı, sertlik, pH değerine ve metalin cinsine, organizmanın türü, fizyolojik davranışı, yaşam döngüsü, beslenme alışkanlığı ve üreme zamanına göre değişiklik göstermektedir. Genel olarak metallerin tümü çok sayıda organ ve sistemi etkilemektedir. Örneğin kadmiyuma en duyarlı organ böbrekler olmakla beraber karaciğerlerde de etkisi görülmektedir.

Su ortamındaki metalin canlı üzerindeki etkisi, ekolojik ihtiyaçlar, metabolizma, besin, sediment ve diğer faktörlerle (mevsimsel değişimler, tuzluluk, sıcaklık, interaktif ajanlar) değişebilmektedir.

2.4. Ağır Metallerin Besin Zinciri ile Taşınması

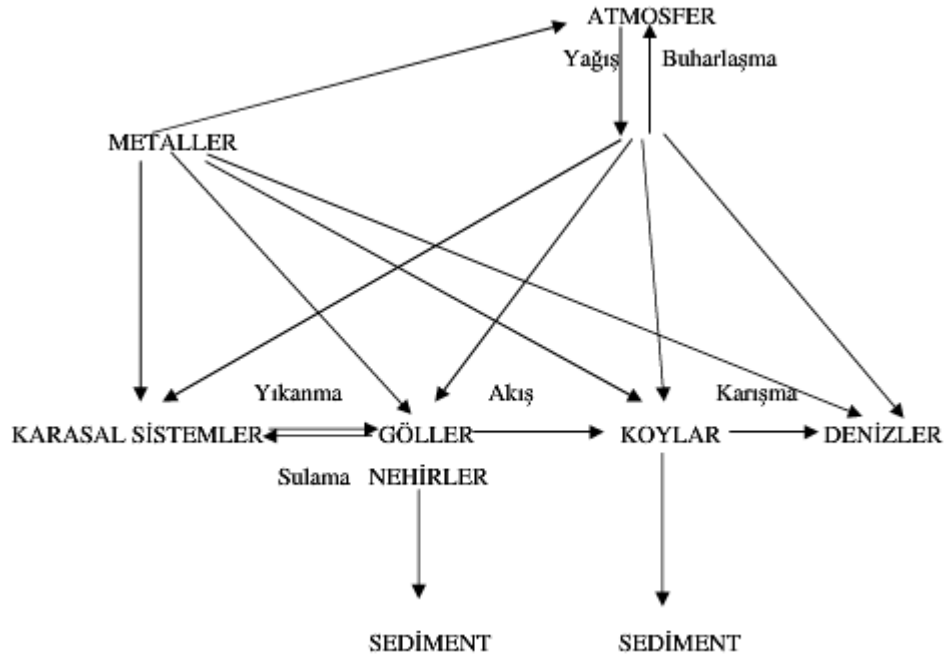
Bir ekosistemde madde iletimi canlılar arasındaki besin zinciriyle sağlanır. Ekosistemlerde bulunan türlere ait bireylerin diğer tür veya türlere ait bireyler üzerinden beslenmesi sonucu oluşan halkalar serisine besin zinciri denir.

Besin zincirinde halkaları oluşturan 3 grup vardır.

Üreticiler: Güneş enerjisinden yararlanarak inorganik maddelerden besinini sentezleyen tüm klorofilli canlılar üreticiler olarak tanımlanır.

Tüketiciler: Ototrof canlıların oluşturduğu ürünlerle beslenenler birincil tüketicileri oluştururlar.

Ayrıştırıcılar: Besin zincirinin son halkasını oluşturan ayrıştırıcılar bitki ve hayvan ölüleri ile atık maddelerle beslenen bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalardır.



Şekil 2.1 Çevrede İz Elementlerin Taşınma Yolları.

2.5. Ağır Metallerin Balık Tarafından Alınması ve Birikimi

Balık, besin zincirinin en önemli ögelerinden birisidir. Balık ve diğer deniz ürünleri zengin mineral içerikleri açısından sağlıklı beslenmede ayrı bir öneme sahiptirler. Çünkü iyot, selenyum balık ve diğer deniz ürünlerinde bol miktarda bulunan mineraller, bu besinlerin dışındaki besinlerin çoğunda çok az miktarlarda bulunmaktadır.

Ağır metallerden biri veya birkaçı, hücrede yüksek konsantrasyonlara eriştiğinde, insan vücudundaki fizyolojik fonksiyonları değiştirir. Özellikle Cd, Hg, Pb, ve Cr gibi ağır metalleri besin zinciriyle alan canlılar, bünyelerinde bu metalleri doğal fizyolojik yollarla atamadıkları için biriktirirler. Bunlar canlı vücudunda belirli konsantrasyonların üzerine çıkması halinde toksik etki yaparlar. Balıklar, besin zincirinde yüksek seviyededirler ve bazı metaller suda büyük miktarda birikmektedirler. Suda birikmiş bu metaller balıklara, balıklardan da insanlara geçmekte ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Ağır metallerin balık tarafından alınması, suyun ve sedimentin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin, suda artan kalsiyum konsantrasyonu; bakır, kadmiyum ve çinkonun alınmasını azaltır. Balıklar ağır metalleri vücut yüzeyinden,

solungaçlardan ve sindirim sisteminden olmak üzere başlıca üç yoldan vücutlarına alırlar. En fazla ağır metal absorpsiyonu solungaçlarla gerçekleşirken vücut yüzeyinden absorpsiyon oldukça azdır.

Solungaçlardan absorpsiyon: Balıklar, ağız yoluyla alınan sudaki oksijenin solungaçlardaki kılcal damarlardan geçmesi sırasında, suda çözünmüş veya askıda bulunan maddeleri de alırlar. Bu sırada suda bulunan ağır metaller de solungaçlardaki lameller tarafından vücut içerisine alınır.

Sindirim sisteminden absorpsiyon: Balıklarda en çok zehirlenmeler ağız yoluyla alınan toksik maddelerle olmaktadır. Bu nedenle gastrointestinal absorpsiyon oldukça önemlidir. Sindirim kanalından emilen toksik madde, kan dolaşımı ile tüm vücuda dağılarak zehirlenmeye yol açabilir. Bu zehirlenme, zehrin türüne, şiddetine ve emilen madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Ağız yoluyla vücuda giren toksik maddelerin absorpsiyonlarının fazla olduğu yer ince bağırsaklardır.

Deriden absorpsiyon: Deri genellikle toksik maddelerle temas halindedir. Ancak derinin ağır metallerle karşı fazla geçirgen olmayışı nedeniyle canlıların bu yolla zehirlenmeleri daha az görülür. Deride epidermis bölgesinde bulunan stratumcorneum tabakası epidermik bir bariyer olarak birçok kimyasal maddenin geçişini önlemektedir.

Vücutta metal düzenlenmesi, metal alım oranına paralel olarak atılım oranındaki artış ile sağlanmaktadır. Bununla birlikte, bir metalin organizmadaki konsantrasyonu, o metalin biriktirme oranına bağlıdır.

Balıkların doku ve organlarında biriken ağır metaller, etkide kalınan süreye ve ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. Balıklarda belirlenen bir metalin hangi doku ve organda depo edileceği türlere göre değişmektedir. Genelde en yüksek birikim karaciğerde, en düşük birikim ise kas dokusunda görülmektedir. Bunun en önemli nedeni ise genellikle ağır metallerin öldürücü olmayan konsantrasyonlarda balıkların metabolik olarak aktif olan organlarında daha fazla birikmesidir.

2.6 Tez Çalışmasında İncelenen Eser Element

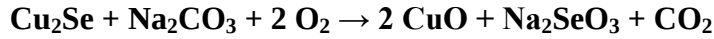
2.6.1 Selenyumun özellikleri

Selenyum ilk olarak 1817 yılında Jons Jacob Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Berzelius, bakır piritlerini ateşle kızdırdığında kırmızı tozlar oluştuğunu görmüş ve

bunun yeni bir element olduğunu tanımlamıştır. Bu elemente Yunanca “ay” anlamına gelen “selene” adı verilmiştir. Selenyum, magma ve volkanik gazların bileşiminde bazı nadir bulunan minerallerle (Örneğin Cu₂Se Berzeliannite, PbSe Lerbaite, Hg Tiemanite gibi) bakır piritlerinde ve kükürt filizlerinde safsızlık olarak bulunur.

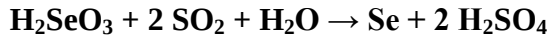
Periyodik çizelgenin VIA grubunda yer alan selenyumun atom kütlesi 78,96 g/mol, atom numarası 34, oda koşullarında gri renkli katı, erime sıcaklığı 221 °C, kaynama sıcaklığı 685 °C, yoğunluğu 4,819 g/cm³ ve molar hacmi 16,42 mL/mol'dür. Selenyum, -2, 0, +4, +6 yükseltgenme basamaklarında olabilmektedir. P blok elementi olan selenyum yarı metalik özellik göstermektedir.

Selenyum, geçmişte bakır sülfür filizlerinden elde edilirken, günümüzde selenyumun büyük bir kısmı bakırın elektrolizinden kalan anot çamurundan elde edilmektedir. Bakır selenyum mineralinin sodyum karbonat varlığında yükseltgenmesi sonucunda Na₂SeO₃ bileşiği elde edilir.



Bu elde edilen bileşiğin sülfürik asit ile muamelesi sonucunda selenöz asit (H₂SeO₃) oluşur.

H₂SeO₃'in SO₂ ile tepkimesi sonucunda Se elde edilir.



Selenyumun yeryüzündeki oranı yaklaşık kütlece % 7.10-5 olup, bu miktar kadmiyum ve antimonun bulunuş oranlarına yakındır.

Selenyumun kullanım alanlarından en önemlileri şunlardır:

- Elektrik iletkenliği ışık ile değiştiğinden fotosellerde,
- Fotoiletken özelliği nedeniyle fotokopi makinalarında,
- Seramikte ve renkli cam üretiminde renk vermek ve renksizleştirme için,
- Çelik üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.6.2 Selenyumun biyolojik önemi ve vücuttaki işlevleri

Selenyumun önemi, glutatyonperoksidaz (GP) enziminin yapısında bulunması ve bu enzimin etkinliği için gerekli bir element olmasından kaynaklanmaktadır. GP, doymamış yağ asitlerinin yükseltgenmesi sonucu oluşan peroksitleri suya dönüştürerek, hücre yapısını bozan ve hücre zarına zarar veren serbest radikalleri yok eder. Bu özelliği ile kuvvetli antioksidan olup, çoklu doymamış yağ asitlerinin yükseltgen etkisiyle parçalanmasını önleyerek, hidroperoksit ve lipoperoksitleri etkisizleştirmektedir.

Selenyum, toprak, bitki ve hayvanlar için oldukça önemli olan bir eser elementtir. Selenyum, spermatozoanın özel bir proteininin yapısında bulunur ve pürin ve pirimidin bazlarına bağlanabildiği için RNA'da işlevi vardır. Selenyum ayrıca, prostaglandin sentezinde, elzem yağ asitleri metabolizmasında rol oynar ve bağışıklık mekanizmasında önemlidir.

Selenyumun bir diğer özelliği de toksik ağır metallerin etkisini yok etmesidir. Deniz ürünlerinde cıva ve cıvanın metil esteri selenyumla birlikte bulunur. Her ne kadar mekanizması bilinmese de kadmiyum ve cıvanın toksik etkisini önlediği saptanmıştır.

Selenyumun E vitamini ile birlikte üstlendiği önemli görevlerden biri de antioksidan etki göstermesidir. Yeterli olmamaları durumunda GP enziminin de yetersizliği ile serbest radikallerin zararlı etkileri önlenememekte, hücrelerin yapı bütünlüğü bozulmakta ve metabolik işlevlerde eksiklik olmaktadır.

2.6.3 Selenyum eksikliği ve buna bağlı hastalıklar

Son yıllarda yapılan araştırmalar, insan vücudunda çok önemli işlevlere sahip ve bazı hastalıkların önlenmesinde etkili olan selenyumun mutlaka yeterince alınması gerektiğini göstermektedir. Selenyum eksikliğine bağlı olarak bireylerde kretenizm yanında algılama ve konuşma bozukluğu, anormal yürüyüş, el becerisinde azalma, denge bozuklukları da görülebilmektedir. Selenyum eksikliğinde görülen diğer önemli hastalıklar epilepsi (Sara) ve Down sendromudur.

Selenyumun ayrıca birçok kanser tipini, kan pıhtılaşmasını, hipertansiyonu, kalp hastalıklarını, romatizmal ağrıları, guatrı, astımı, seker hastalığını ve eklem kireçlenmelerini önlediği saptanmıştır.

2.6.4 Selenyumun zehirliliği

Selenyum her ne kadar insan beslenmesinde gerekli kabul edilse de, miligram seviyelerindeki yüksek dozları toksik etkiye sahiptir. ABD’de yapılan bir araştırmada haftada 30 mg’dan fazla selenyum tüketen insanlarda zehirlenme, yorgunluk, nefesin sarımsak kokması, bulantı, kusma, ishal, saç dökülmesi ve tırnaklarda şekil bozukluğu gibi belirtilerin ortaya çıktığı saptanmıştır.

Selenyumun çoğu kimyasal bileşii toksik değildir. Toksisite, selenyumun kimyasal yapısı ve alınan miktarı yanında yaş, fiziksel yapı gibi diğer faktörler ile de ilişkilidir. Ağız yolu ile doğrudan alınan asidik selenyum (selenöz asit), sersemlik hissi verir, tansiyonu düşürür, solunumu yavaşlatır ve sonuçta ölüme neden olur. Selenyum sülfid, hayvanlar için kanserojen, dimetilselenit ise insanlar için toksik etkiye sahiptir.

Son zamanlarda selenyum zehirlenmesinin, glutatyon ile selenotrisülfidlerin karşılıklı etkileşmesi sonucu toksik süper oksit ve hidrojen peroksite dönüşmesi ile oluşabileceği belirtilmektedir.

BÖLÜM 3

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME TEKNİKLERİ

3.1 Eser Elementler ve Önemi

Bazı elementler analiz örneklerinde öylesine küçük miktarlarda bulunur ki tayini mümkün olsa bile, mevcut tekniklerle kantitatif olarak analizi mümkün değildir. Böyle çok değişik derişimleri ifade etmek ve çok zor tayin edilebilen derişimleri açıklayabilmek amacıyla ‘eser’ tanımı kullanılır. Böyle elementlere de ‘eser element’ denir. Genel olarak, derişim 100 µg/g’ın altında olduğu zaman eser element olarak kabul edilir.

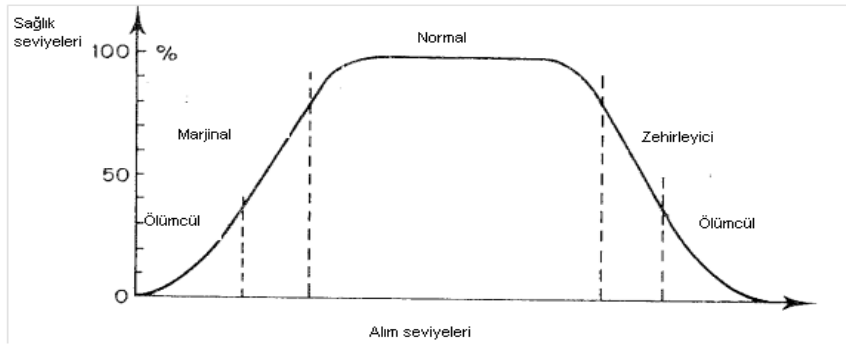
Eser elementlerin canlı organizmaların sağlıklı olmasında önemi büyüktür. Bu anlamda ‘temel’ ve ‘temel olmayan’ elementler olarak ayrılırlar. Bir element, canlı organizmada bir eksiklik sendromuna neden olup (fizyolojik ve yapısal bozukluk) bu bozukluk ilaçla tedavi edilebiliyorsa ‘temel element’ olarak tanımlanır. Bir elementin canlı organizmada bulunması gereken seviyeden daha az veya çok yüksek derişimde olması da problem yaratabilir. Gerekli miktarlarının alımında sağlıklı yaşam ve biyolojik fonksiyonların iyi durumu, aşırı miktarlarda da kesin zehirlenme gözlenir. Bundan dolayı bu tip elementlerin yiyeceklerle vücuda alınması belirli limitlerle sınırlandırılmıştır.

Bazı inorganik maddeler, örneğin demir (Fe), çinko (Zn), bakır (Cu), selenyum (Se), molibden (Mo), mangan (Mn), krom (Cr), kobalt (Co) ve iyot (I) esansiyeldir ve sağlıklı yaşam için her gün belli bir miktar alınmaları gerekmektedir. Bu elementler ‘Biyolojik eser element’ olarak adlandırılırlar.

Vücut eser element seviyesinin belirlenmesi; bu elementlerin çeşitli fizyolojik proseslerde ihtiyaç duyulmasına rağmen yüksek konsantrasyondaki miktarların bu prosesler üzerinde toksik etki yaratıyor olması, çevre kirliliğine maruziyetin ölçüsünün belirlenmesinde kullanıyor olması, vücudun nutrisiyonel durumu hakkında bilgi veriyor

olması, bazı hastalıkların teşhisinde ve tedavisinde rol oynuyor olması ve meslek hastalıkları ile olan ilişkisi bakımından son derece önemlidir.

Esansiyel elementler organizmanın normal fizyolojik fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için gereklidirler. Esansiyel elementler olmadan organizma yaşam döngüsünü tamamlayamaz ya da normal gelişimini gerçekleştiremez. Esansiyel elementler metalloenzimlerin yapısında kilit rol oynarlar. Ayrıca oksijen taşınması, hormonal aktivitelerin düzenlenmesi, serbest radikallerin etkisiz hale getirilmesi gibi birçok önemli biyolojik fonksiyonun yerine getirilmesinde yine bu elementler karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.1. Bir Temel Element İçin Doz-Tepki Eğrisi.

Eser element analizleri ile ilgili yapılan çalışmalar özellikle son yıllarda büyük ivme kazanmıştır. Bunun nedeni tıp, kimya, biyoloji, ziraat, arkeoloji, çevre bilimi ve hatta sanat tarihi çalışmaları gibi çok farklı alanlarda uygulama alanına sahip olmasıdır.

3.2. Eser Element ve Derişim Aralığı

İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir. Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı % 10^{-5} 'in altındadır (Minczewski, 1982).

1955 yılında New York'ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element derişim aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle eser element derişim aralığı da değişmiştir. 1940'a kadar $10^{-1} - 10^{-2}$ eser derişimi olarak

bilinirken, bu aralık 1950 yılında Rodden tarafından 10^{-3} – 10^{-5} ve 1965'te Alimarin tarafından 10^{-6} – 10^{-8} olarak verilmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (partspermillion), ppb(partsperbillion) tanımları verilmiştir. Minczewski derişim aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır (Yoe, 1957; Rodden, 1950; Alimarin, 1965; Kaiser, 1973; Minczewski, 1962).

Eser	10^{-1} – 10^{-3}
Mikroeser	10^{-4} – 10^{-6}
Ultra mikro eser	10^{-7} – 10^{-9}
Submikroeser	10^{-10} – 10^{-12}

Yaygın olarak eser element derişim aralığı 10^{-2} – 10^{-6} 'dır ve 10^{-6} altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir (Minczewski, 1982). Son zamanlarda geliştirilen tekniklerle eser bileşenler de ayrıca alt gruplara ayrılmıştır. Bunlar şöyledir:

- Eser bileşenler, derişimleri 100–10000ppm veya gramda 100–10000 mg olanlar,
- Mikro–eser bileşenler, derişimleri 10^{-7} – 10^{-4} ppm veya gramda 0.1-100 pg (pikogram) olanlar,
- Nano eser bileşenler, derişimleri 10^{-10} – 10^{-7} ppm veya gramda 0.1-100 fg (femtogram) olanlar,

Ayrıca örnek miktarı 0.1-1mg kadarsa ve bu numunede eser bileşenin derişimi %0.01 seviyesindeyse, buna sub-eser analiz, mikro eser analiz denir (Gündüz, 2002).

3.3. Eser Element Tayinlerinde Önem Taşıyan Bazı Genel Kavramlar

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO)'nun önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır (Duran, 2010).

Tekrarlanabilirlik: Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma, bağıl standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma olarak verilir. Yüzde bağıl standart sapma, farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır. Analitik işlemlerin farklı aşamaları için tekrarlanabilirlik verilebilir.

Doğruluk: Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” ile aynı olmalıdır, ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamaıyla bulunan ortalama değer “gerçek” değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metodların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir.

Kesinlik: Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Artarda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir.

Duyarlılık: Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net % 1’ lik absorpsiyonuna veya 0,0044’ lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

Gözlenebilme ve Tayin Sınırı: Genel olarak gözlenebilme sınırı %95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir.

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır.

Sinyal/Gürültü Oranı: Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu Sinyal/Gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa bağlı standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu oran, cihazın kalitesine ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır. (Skoog vd.,2004)

3.4 Eser Analiz Ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser analizlerde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Eser analizin gerçekleşmesi için ortamın eser analize etkisi olmamalıdır ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yönteme göre yüksek olmalıdır.

Birçok durumda matriks eser element analizlerinde olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde eser element derişimi analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmadığı için tayin yapmak imkânsızdır. Çünkü alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, örneğin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir.

Farklı ortamlarda aynı derişimdeki eser elementlerin farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser ağır metal iyonlarının analizlerinde karşılaşılan temel problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Eser element derişimini doğrudan tayinin yapılamayacak kadar küçük olması,
- Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğindeki ana bileşen yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
- Analizi yapılacak eser elementin çok büyük bir örnekten ayrılması,
- Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamak.

Eser elementlerin aletsel tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Analiti uygun bir ortam içine alarak ve küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacı ile

zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilir.

3.5. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Düşük derişimlerde bulunan elementlerin zenginleştirilmesinde bazı sınırlamalarla karşılaşılabilir. Bazıları aşağıda verilmiştir.

Kirlenme: Tayini yapılacak örneğe ayırma işlemleri sırasında farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Eser analizde karşılaşılacak önemli problemlerden biri kontaminasyondur. Kullanılan kaplar, reaktifler, ayırma için kullanılan diğer cihazlar ve laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye sebep olabilir. Bu nedenle kirlenmeyi belirleyebilmek amacı ile örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

Basitlik ve Hız: Ön işlemlerin uygulanması sırasında analit derişimi düştükçe çeşitli problemlerle karşılaşılır. Yapılan işlemlerin sayısının artması da yöntemi karmaşık hale getirebilir. Bu durum zaman kaybına ve fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Kullanılan fazla reaktifler ise kirlilik riskini artırır. Bu nedenle analiz sırasındaki işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğu kadar az tutulmalı ve yapılan çalışmalar hızlı olmalıdır.

Eser Element Kaybı: Zenginleştirme sırasında eser elementlerin bir kısmı ayırma işlemleri esnasında kayba uğrayabilir. Zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olmayan ayırma, araştırmacının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki kuvvetli absorpsiyon bu kayıplardandır. Eser element analizlerinde bu gibi faktörler bağıl hatanın yüksek olmasına sebep olurlar.

Örnek Miktarı: Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeniyle sınırlıdır. Ultra saf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir olarak bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. Ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1-10 g'dır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 ml'dir.

3.6. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleri ile eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir. Eser analizlerde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde aşağıdaki gelişmeler sağlanır.

- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

-Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.

-Büyük örnek miktarları ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

-Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.

-Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştiği için zemin girişimi azalır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde Geri kazanma verimi (R) kriter olarak kullanılır.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \cdot 100 -$$

Burada;

Q₀: Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırma için R, % 100 olmalıdır. Pratikte % 99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Burada bazı temel zenginleştirme yöntemleri hakkında bilgi verilecektir.

3.6.1 Ekstraksiyon

Uygun bir çözücü içinde çözünmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir. Bu yöntem, basitliği, hızlı ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan

iki faz kullanılır. Eser element uygulamalarında kullanılan fazlardan birisi genelde su, diğeri ise su ile karışmayan organik çözücülerdir. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir.

Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları ya da değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Diğer uygulamada ise ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Eser element analizinde yaygın uygulama şekli ikincisidir. Özütleme sistemlerinde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır

3.6.2 Uçurma

Uçurma ile zenginleştirme işlemi, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma, ya matriksin ya da eser elementin uçurulması ile yapılır. Ancak metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizinde yaygın değildir. AAS, AES ve AFS’de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), dc ark AES’de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile Elektrotermal atomlaşmalı-atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS)’de matriks ayrılması yaygındır.

3.6.3 Elektrolitik biriktirme

Elektroliz yöntemi, eser metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir. Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

3.6.4 İyon değiştirme

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme işlemi de geniş olarak uygulanmaktadır. Bu teknikte iyon değiştirici reğinelerden büyük hacimli eser element     ltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir el  ent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. iyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun el  ent bulunması dikkate alınmalıdır.

Bu yöntemde iyon değiştirici reğineler olarak,     lti ortamında     lmeyen büyük molek  ll  doğal ve yapay maddeler kullanılır. Bunlar, organik ve inorganik karakterli olabilir. Killer ve zeolitler inorganik iyon değiştiricilerdir. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır.

3.6.5 Katı faz ekstraksiyonu

Bu yöntemde metal iyonların zenginleştirilmesi, geniş yüzey alanına ve adsorblama özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak,     ltide bulunan iyon ya da molek  llerin bu maddeler üzerinde biriktirilmesi ile gerçekleştirilir. Örneğin aktif karbon bu özelliğe sahip bir maddedir. Aktif karbonun bu özelliğinden yararlanılarak eser element iyonları ortam bileşenlerinden ayrılarak zenginleştirilir. Bu amaçla ağır metal iyonları şelatları haline getirilir ve şelatlara adsorplayıcı üzerinde tutulur. şelatları halinde aktif karbon üzerinde tutunmuş olan bu metal iyonları karbon yüzeyinin asit ile bozundurulması ile geri kazanılır. Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmıştır. Fakat bu yöntem eluasyon tekniğine daha az uyar ve bu yöntemde çok saf aktif karbon elde etmek g   t r. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reğineler adsorban olarak kullanılmaktadır. En önemlisi ve yaygın kullanılanların basında gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reğineler olan Amberlit türü reğinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygındır.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

4.1. Saroz Körfezi ve Coğrafi Konumu

Ege Denizi'nin kuzey kesiminde yer alan Saroz Körfezi Antik çağdaki adıyla Melas Kolpos; güneyde Gelibolu yarımadası, kuzeyde Trakya kıyıları arasına yaklaşık 60 km. kadar sokulan üçgen biçimli bir girintidir. Kuzey ve güneyde jeomorfolojik açıdan yalı yarlı ve düzenlenmiş kıyılarla çevrili olan körfezin giderek daralan doğu ucunda Kavak Deresi'nin yığıldığı alüvyonlarla kaplı bataklık bir ova (Kadıköy-eski Evreşe ovası) yer alır. Araştırmalara göre Kuzey Anadolu fay hattının uzantısı olan iki kırık arasında çökmüş bir graben alanı sayılan körfez, bazı araştırmacılara göre de gerileme ve açılma sonucunda oluşmuştur.

Derinlik şartları asimetriktir. Trakya kıyılarında genişliği 10 km'yi bulan ve derinliği 90 metreyi geçmeyen bir şelf alanı uzanır. Bu alanın doğusunda yerleşilmemiş birkaç küçük ada (Eşek adaları) vardır. Gelibolu Yarımadası kıyıları önünde şelf yoktur ve aniden 500 metreyi aşan derinliklere geçilir. Düz tabanlı bir oluk görünümündeki bu derin kesim, batıya doğru Gökçeada ve Semendirek adası arasında derinliği 1000 metreyi aşarak uzanır.

Ege Denizi'nin en tuzlu kesimlerinden birini oluşturan Saroz Körfezi'nde karmaşık girdaplar çizen akıntılar görülür. Bu akıntılar nedeniyle de Saroz kendi kendini temizleyen bir körfez konumundadır. Dünya'da kendi kendini temizleyerek temiz kalan beş körfezden biri olduğu ileri sürülür. Suların yüksek oksijen içeriği ve körfeze dökülen akarsuların getirdiği bol besin tuzları nedeniyle tür bakımından zengin önemli bir balıkçılık alan olan Saroz Körfezi'nin her iki kıyısında da yazlıklar ve turistik kuruluşlar bulunmaktadır.

4.2.3 Tez çalışmasında incelenen balık türü

Mullus surmuletus Linnaeus, 1758

Vücudu kırmızı ve pembe renkli olup uzun sarı bantları vardır. Sırtı yeşilimsidir. Karnının alt kısmı sarı ya da pembedir. Başı büyüktür. Vücudunun uzunluğu baş boyunun 4 -4,3 katı kadardır. Ağız küçük ve eğridir. Üst çenede diş yoktur, alt çene de vardır. Alt çenede bir çift bıyık vardır. Vücut pulları iri olup biraz ovalanınca kolayca dökülürler.

Cinsî olgunluğa 1-2 yaşlarında başlar. En çok 10-12 yıl yaşarlar. Yumurtlama periyodu Marmara Denizi'nde mayıs başından temmuz sonuna kadar devam eder. Yapışkan yumurtalarını 10 – 60 m derinlere bırakır. Yumurtası pelajiktir ve yumurta çapları 0,80-0,90 mm arasındadır. Yumurtadan çıkan larvalar 1-2 ay pelajik yaşadktan sonra, erginlerin özelliğini kazanır ve diplere inerler. Gençlik safhasının 45-50 mm. olduğu zamanki döneminde ergine ait kırmızı renk meydana gelir.



Şekil 4.2. Tekir Balığı

4.3 Numune Parçalama Yöntemleri

4.3.1 İnorganik asitlerle parçalama

Bu yöntem aynı zamanda yaş kül etme yöntemi olarak da adlandırılabilir. Bunun nedeni sıvı reaktiflerin kullanılıyor olmasıdır. Yaş kül etme yönteminde organik numuneler HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 gibi asitlerle ayrı olarak parçalanacağı gibi bu asitlerin karışımı, yükseltgen reaktiflerle parçalanması da söz konusudur. Bir ısıtıcı yardımıyla numunenin asitteki süspansiyonu katı faz kayboluncaya kadar ısıtılır. Parçalanma sıcaklığı asidin kaynama noktasıdır.

Hidroklorik asit: Bu asidin yüksek konsantrasyonları organik maddelerin parçalanmasında sınırlı olarak uygulanabilmesine karşın inorganik maddeler için ideal bir çözücüdür. Bu asit aynı zamanda bazı iyonları indirgemek için de kullanılır.

Nitrik asit: Nitrik asit ile parçalama organik numunelerin eser element içeriklerinin tayininden önce yaygın olarak kullanılır. Bu asit çözünürleştirme işlemi için tek başına kullanıldığı gibi diğer asitlerle karışım oluşturarak da kullanılabilir.

Perklorik asit: Çok etkin bir yükseltgen maddedir. Derişik perklorik asidin sıcak çözeltisinin organik asitlerle veya kolay yükseltgenen inorganik maddelerle teması halinde patlayıcı özelliği olması nedeni ile özel yapım çeker ocakta hazırlanmalıdır.

Sülfürik asit: Sıcak derişik sülfürik asitte çok sayıda madde yükseltgenerek parçalanabilmektedir. Bunun nedeni sülfürik asidin sahip olduğu yüksek kaynama noktasıdır.

Hidroflorik asit: Hidroflorik asit silikat bileşiklerinin parçalanmasında çok kullanışlı olmasına rağmen parçalanma sonrasında ortamda kalan fazla hidroflorik asidin uzaklaştırılması uzun zaman alan ve oldukça zahmetli olan bir iştir. Ortamda kalan aşırı hidroflorik asit H_2SO_4 ve HClO_4 ile uçurulur. Ayrıca hidroflorik asit toksik özellikte olduğu için bu işlemler çeker ocakta yapılmalıdır.

Yükseltgen karışımlar: Numune çözme işlemlerini daha hızlı hale getirebilmek için bazı asitlerin karışımları hazırlanabilir veya kuvvetli aside yükseltgen maddeler ilave edilebilir. Örneğin çok iyi bir çözücü olan kral suyu 3 hacim hidroklorik asit ile 1 hacim nitrik asidin karıştırılması ile elde edilir. Brom veya hidrojen peroksidin asitlere eklenmesi de organik maddelerin yükseltgenmesini hızlandırarak çözücü etkiyi artırır.

Bu şekilde hazırlanacak çözeltilerin bir başka yararı da tek başınayken patlama tehlikesi olan asitlerin bu özelliğinin azaltılabilmesidir.

4.3.2 Yakma yöntemleri

Kuru kül etme: Organik maddelerin parçalanması işleminde kullanılan en basit ve yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Tayin edilecek elementi içeren numune bir kapsül ya da kroze içine konularak kül fırınında yakılır. Yapıda bulunan bütün karbonlu maddeler karbon dioksit'e yükseltgeninceye kadar ısıtma işlemi sürdürülür.

Bu yöntem basit olmasına rağmen çok hassas değildir. Uçucu olmayan bileşikler katı halde kalır ve hesaplamalarda hatalara neden olur. Bunun yanında uçucu bileşik oluşması durumunda da sorunlar çıkabilir. Bu da analizi yapılacak elementinde diğer uçucu bileşenlerle beraber buharlaşma tehlikesidir.

Sızdırmaz bir kap içerisinde oksijenle yakma: Kuru kül etme metodu gibi basit bir yöntemdir bunun yanında bu yöntemle daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu yöntemde numune sızdırmaz bir kapta oksijen ile yakılır. Reaksiyon kabı açılmadan önce yanma reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan ürünlerin uygun bir çözücü içinde absorplanması sağlanır. Son olarak bu maddeler uygun yöntemler kullanılarak analiz edilir. Bu yöntem kolay uygulanabiliyor olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir.

Yakma tüpü yöntemi: Organik birçok maddenin analizi genellikle oksijenle yakmak suretiyle gerçekleştirilir. Yalnız böyle bir işlemde en önemli sorun uçucu bileşiklerin kantitatif analizinin zor olmasıdır. Numunedeki bileşenlerin uçucu hale gelerek kaybolmasını önlemek amacıyla uçucu bileşenleri tutabilen aletler üretilmiştir. Yaygın olarak cam veya kuvars yakma tüpü ısıtma amaçlı olarak kullanılır. Geçirilen gaz karbon, oksijen, hidrojen, kükürt ve halojenlerle yükseltgen olarak etkir. Sağlanan gaz akımıyla uçucu bileşenler cihazın ölçme ile ilgili kısmına gelir. Böylelikle uçucu bileşenlerin miktarı tespit edilir. Bu aletlerin kullanımı kolay ve analiz süresi oldukça kısadır.

4.3.3 Eritiş ile parçalama

Eritiş hazırlamak suretiyle birçok inorganik maddenin parçalanması mümkündür. Bazı mineral alaşımları, silikatlar ve birkaç demir alaşımı sıvı reaktiflerden yavaş etkilendiği için bu maddeleri çözebilmek için eritiş maddelerine ihtiyaç vardır.

Eritiş maddesi bir alkali metal tuzu ile karıştırılır. Sonra bu karışım suda çözülür. Örneğin CaCO_3 ve NH_4Cl karışımı ısıtıldığında, CaO ve CaCl_2 oluşur; bunlar silikatları parçalayabilirler.

Yüksek sıcaklıkta hazırlandıklarından ve konsantrasyonları büyük olduğundan dolayı eritişler birçok maddeyi parçalama özelliğine sahiptir. Eritiş kullanımı genelde bir yaş çözme işleminden sonra olur. Yani öncelikle numune bir sıvı reaktifle muamele edilerek numunenin çözülmesi sağlanır. Sonra çözünmeden kalan kalıntı süzülerek ayrılır. Nihayetinde bu katı ile bir eritiş maddesi muamele edilir. Karışım soğutulduktan sonra eriyik çözülür ve numunenin esas çözeltisiyle birleştirilir.

Eritiş çeşitleri: Eritiş maddesi olarak genellikle alkali metal bileşikleri kullanılır. Eritişler; asidik, bazik ve yükseltgen eritişler şeklinde ayrılabilirler. Asidik maddeler etki eden bazik eritişler karbonatlar, boratlar, hidroksitler ve peroksitlerdir. Borik oksit, asit florürler ve piro sülfatlar ise asidik eritişlerdir. Yükseltgen özellikte bir eritiş olarak ise sodyum peroksit ya da az miktarda alkali nitrat ve kloratları Na_2CO_3 ile karıştırılmasıyla oluşan karışım kullanılabilir.

4.3.4 Mikrodalga ile parçalama

Hem organik hem de inorganik maddelerin parçalanabildiği bir yöntem olan mikrodalga ile parçalama diğer yöntemlere kıyasla daha yeni bir yöntemdir. Bu parçalama işlemi hem açık hem de kapalı kapta yapılabilir. Ancak yüksek basınç ve sıcaklık elde edilebilmesi bakımından kapalı kaplar daha çok tercih edilmektedir.

Kapalı kapların yüksek basınç ve sıcaklık sağlaması dışındaki bir diğer avantajı da buharlaşma kayıplarının önüne geçilebilmesidir. Burada az miktarda kullanılan reaktif parçalama ısı için yeterli olmaktadır. Böylece reaktiften gelen kirlenmelerin önüne geçilebilmektedir. Ayrıca böyle bir analiz kolaylıkla otomatik hale getirilerek zamandan tasarruf edilebilmektedir.

Mikrodalga ile parçalama metodu son derece hızlı yapılabilen bir yöntemdir. Diğer yöntemler ile saatler süren bir parçalama işlemi bu yöntemle çok kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Bu üstünlüğü sağlayan, enerjinin çözelti moleküllerine diğer yöntemlerden farklı olan bir mekanizma üzerinden aktarılmasıdır. Bu da mikrodalga kap hiç ısıtılmadan enerji aktarımı yapılabilirken diğerlerinde bir ısı iletiminin sağlanması için beklenmesi zorunluluğundan olur.

4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Tarihçe: Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarı metalin eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur (Welz ve Sperling, 1999; Ege, 2005).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya’da Walsh (Walsh, 1955) tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometrisi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda’da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür (Welz, 1985; Alkemade ve Milatz, 1955). 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı genişlemiştir (Prichard vd., 1996).

4.4.1 Absorpsiyonun temel kuralları

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş 1900 yılında Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$\Delta E = E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_0 = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h =Planck sabiti

ν =Absorplanan ışının frekansı

c =Işın hızı

λ =Absorplanan ışının dalgaboyu

1760 yılında Lambert homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (b) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terk eden ışının şiddetinin (P) gelen ışının şiddetine (P_0) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur

$$I=I_0.e^{-xd}$$

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

$$x=k.c$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A=\log P_0/P = a.b.c.$$

A=Absorbans

P₀=Gelen ışının şiddeti

P=Ortamı terkeden ışının şiddeti

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

c=Absorplanan maddenin derişimi

b=Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

4.4.2 Atomik spektrum ve hat genişlemesi

Planck eşitliğine göre bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir (Skoog vd., 1998)

Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer 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 (Akman, 1980):

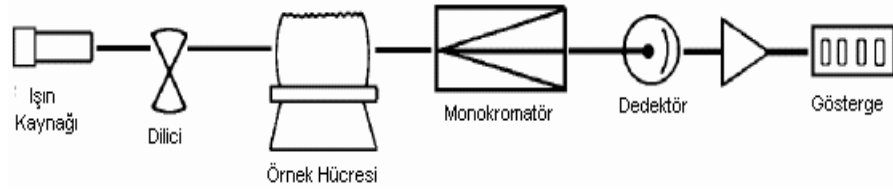
- 1) Tabii hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

4.5 Atomik Absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS)

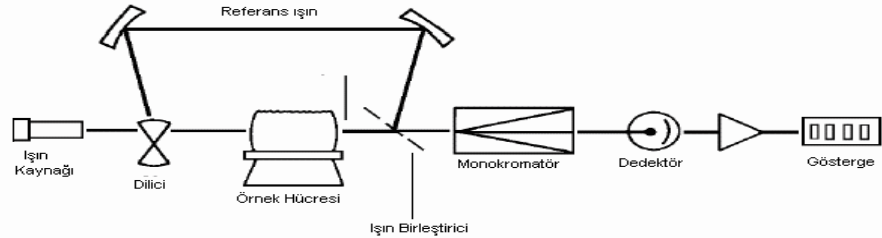
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel bileşenleri:

- Analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışımaya yapan bir ışın kaynağı,
- Örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı,
- Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör,
- Işın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir.

Şekil 4.3'de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir. (Welz ve Sperling, 1999; Welz, 1985; Lajunen vd., 1992)



(a)



(b)

Şekil 4.3 Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi (Perkin Elmer Handbook, Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, 2000)

4.5.1 Işın kaynakları

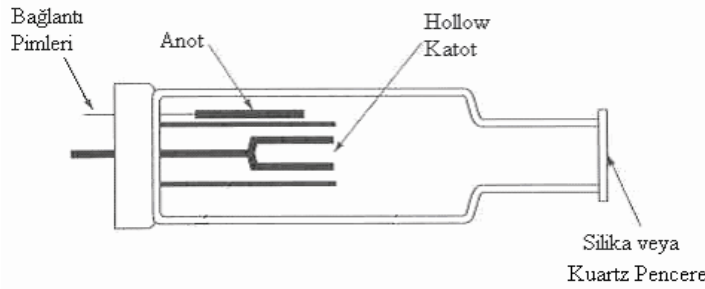
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir.

AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

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

Oyuk katot lambaları: Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir (Gündüz, 2002).

Oyuk katot lambaları birkaç torr 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 4.4). Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı 3-5 mm’dir. 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 4.4 Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti (Skoog vd., 1998).

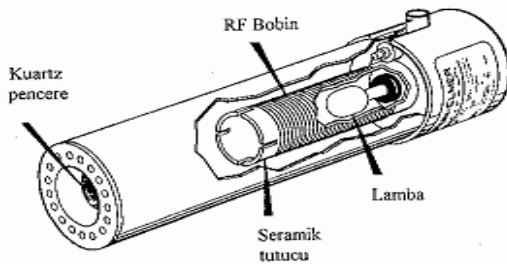
Eğer lambadaki anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış 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 spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambaninkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

Elektrotsuz boşalım lambaları: Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0.5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır (Şekil 4.5).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır (Lajunen vd., 1992).



Şekil 4.5 Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti (Skoog vd., 1998).

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

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 ışıma 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 ışımalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

Sürekli ışın kaynakları: Yeterli parlaklıkta ışıma yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu karardır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözleendiğinden ve yüksek absorbanslarla 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 (Yıldız vd., 1997; Harnly vd., 1997; Harnly vd., 1999; Schuetz vd., 1997)

4.5.2 Atomlaştırmacılar

Bir atomlaştırmacının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırmacıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle

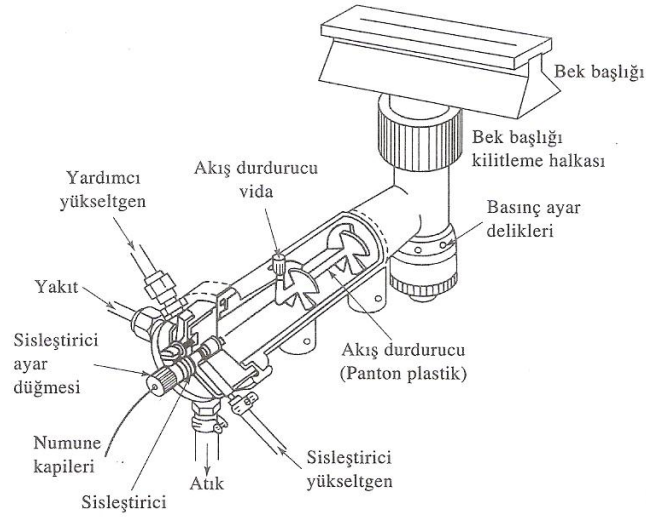
AAS’de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır.1970 yılına kadar örnek atomları ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti aleve püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır.

Atomlaştırıcılar genel olarak;

- alevli
- elektrotermal
- hidrür
- soğuk buhar

olmak üzere dörde ayrılır. (Welz ve Sperling, 1999; Welz, 1985)

Alevli atomlaştırıcılar (FAAS): Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 4.6). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. (Ege, 2005; Baysal, 2005)



Şekil 4.6. Bir laminar akışlı bek (Skoog vd.,1998).

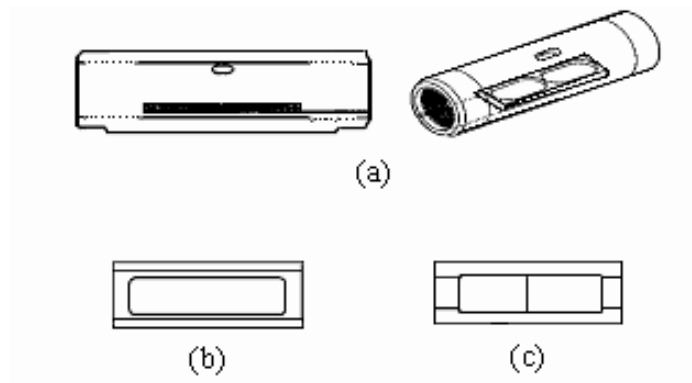
Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS): Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 4.7’de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içerisinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N₂ ile korunur.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasaya çıkmıştır. Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır. Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda olmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu tür fırınlarda oluşan atomların %60’nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

grafit platform ve tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir. Genellikle 10-50 µl arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır.

Grafit fırın sıcaklık programı farklı amaçlar için düzenlenmiş çok sayıda basamak içermektedir:

- *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 yeterince düşük olmalıdır.
- *Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı:* Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200°C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.
- *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 genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.
- *Temizleme Basamağı:* Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır.
- *Soğutma Basamağı:* Bu basamakta oda sıcaklığına kadar fırın soğutulur. Her basamak gerekirse birden fazla sıcaklık programı içerecek şekilde optimize edilmelidir.



Şekil 4.8 a) Grafit tüp b) Tek oyuklu L'vov platform c) Çift oyuklu L'vov platform (Welz ve Sperling, 1999).

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanır:

- Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum ppb seviyelerinde çok sayıda elementin örneğin derişikleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar (ultraeser analiz).
- 5 ile 50 µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkânı sunar (mikroanaliz).
- Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.
- Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.
- 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 derişimde element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silikon tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz. (Baysal, 2005; Braun, 1987; Jackson, 1999; L'vov, 1984; L'vov, 1961; Massman, 1968; Woodriff ve Ramelov, 1968; Slavin ve Manning, 1981; Broekaert, 2002; Cullen, 2003; Tunç, 2006; İnce, 2005)

4.5.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır.

Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

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 kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir (Welz, 1985).

4.5.4 Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. 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.

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeye kaplanmışır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193.7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852.1 nm (Cs)'dir.

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 (Welz, 1985).

4.6 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır. Bunlar; Lineer kalibrasyon yöntemi ve standart ekleme yöntemleridir.

4.6.1 Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, derişimleri tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbanları ölçülür. Derişim değerleri x ekseninde, absorban değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe “kalibrasyon grafiği” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “çalışma aralığı” denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analit derişimini bilinmeyen örnek çözeltisinin absorbanı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analit miktarı belirlenir.

4.6.2 Standart ekleme yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde örnekteki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analitin hassasiyetinin değişmesi halinde örnekteki ve standartlardaki analit absorbanlarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analitlerin aynı bileşimde

olması istenir. Ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Genellikle örneğin bileşimi tam olarak bilinmez. Bilinse bile matriks ile aynı bileşimdeki standartları hazırlamak için kullanılacak ve analiti eser olarak dahi içermeyen çok saf reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaz veya bu çok masraflı olacaktır. Bu nedenle, tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde analitin örnek matriksindeki standartını hazırlamak için standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra balonjojelere eşit hacimlerde alınır. Birinci kısım balonjojenin hacmine seyreltilip absorbansı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (ya farklı derişimlerde eşit hacimde veya eşit derişimlerde farklı hacimlerde) standart analit çözeltisi ilave edilir ve balonjoje hacmine tamamlanarak absorbanslar ölçülür. İlave edilen standart derişimleri x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, derişim eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analit derişimini verir. Bu yöntemin başarısı analitin örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; örnekteki analit organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analit inorganik bileşiği halinde ise ve bunların uçuculukları, kararlılıkları ve atomlaşma verimleri farklı ise sonuçlar hatalı olacaktır. Benzer farklı davranış aynı elementin farklı değerlikli türleri içinde geçerlidir. (Welz ve Sperling, 1999; Baysal, 2005)

4.7 GFAAS’de Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. (Welz ve Sperling, 1999; Lajunen, 1992)

4.7.1 Spektral girişimler ve düzeltilmeleri

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS’de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz.

Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki k    k par  acıkların ışığı sa masıdır.

Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde örnekte bulunan yüksek derişimdeki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayırılmaması nedeniyle oluşan mikro kristaller veya soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya t p duvarlarından gelen karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden 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 değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Grafit fırın tekniğinde matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek derişimde bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) 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. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz.       sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir.

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

- Çift hat yöntemi
- Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

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.

Çift hat yönteminin otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller.

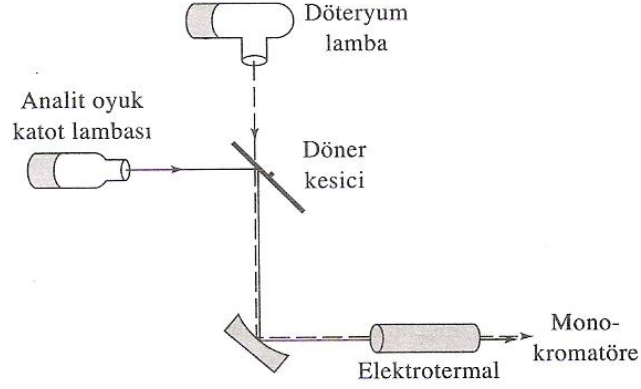
Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi: Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300 μ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir. (Welz, 1985; Skoog vd., 1998; Yıldız ve Genç, 1993; Skoog, 1985)

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 (0.2-0.7nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür.

Şekil 4.9’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 (Yıldız ve Genç, 1993).

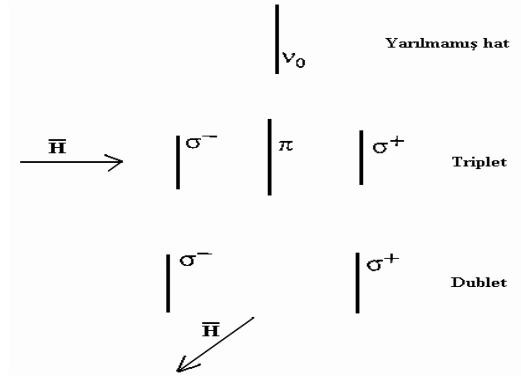


Şekil 4.9 Sürekli kaynak zemin düzeltme sisteminin şeması (Skoog vd., 1998).

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

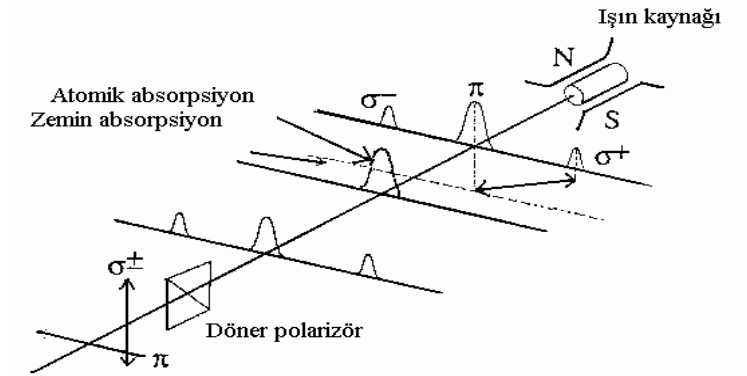
Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır (Şekil 4.10). Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit 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 yarılması sadece singlet hatlı atomlarda ($s=0$ olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.

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



Şekil 4.10 Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması (Yıldız ve Genç, 1993).

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 absorbanlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği (Yıldız ve Genç, 1993)

Bu tekniğin avantajları:

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

Dezavantajları ise:

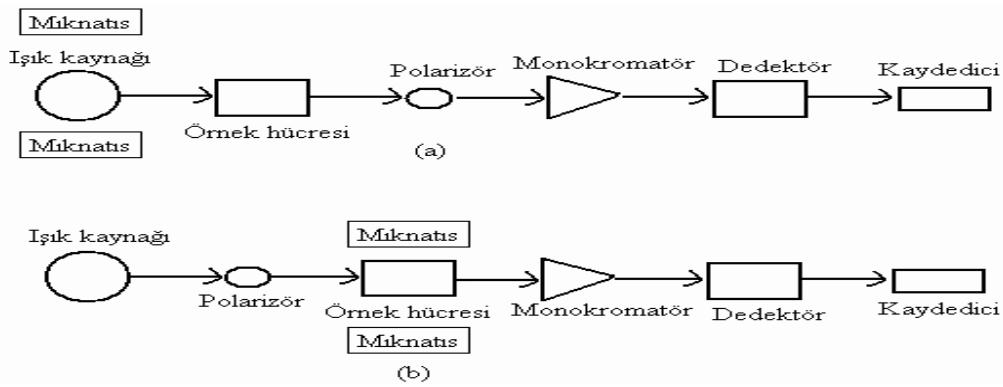
- Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka hatlar olmamalıdır.
- Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.
- Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur.

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. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbanların 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. (Yıldız ve Genç, 1993)

Zeeman etkisinin ışın kaynağına veya atomlaştırıcıya uygulanışı Şekil 4.12’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi (Yıldız vd., 1997)

(a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı

(b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı

4.7.2 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.

Çözücünün buharlaştırılması ve ön atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve bu bileşiğin atomlaşma öncesi moleküler veya atomal halde fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişimler yoğun faz girişimleri olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde gözlenen yoğun faz girişimleri özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması sonucu kayıpların oluşmasına neden olur.

Gaz fazı girişimleri ise ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor

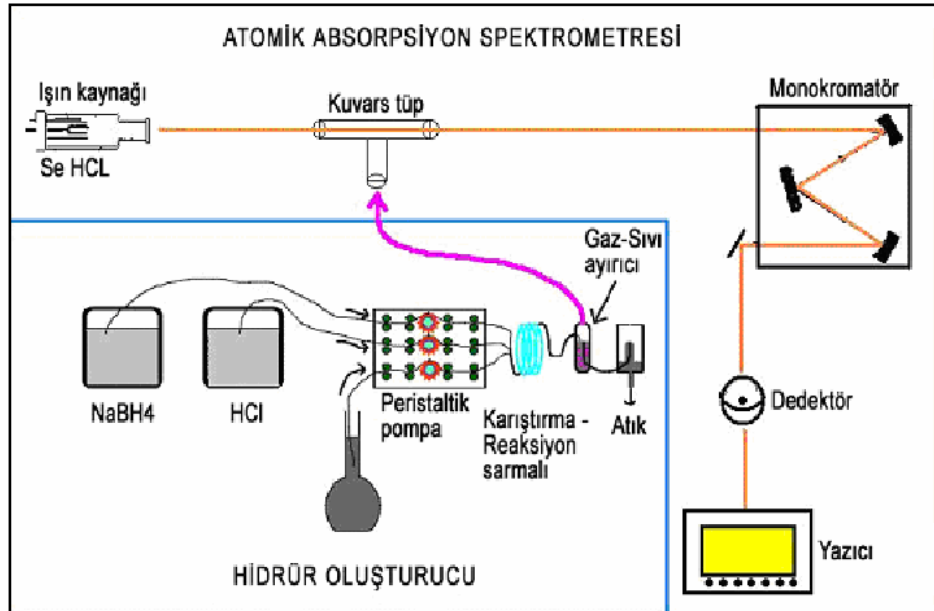
ayrışan bir bileşiği halinde olması veya oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir. Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişime neden olmazken bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin gaz faz girişimlerine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda olduğundan atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat sıcaklık düşürüldüğünde de birçok element atomlaşmadığından bu yol tam bir çözüm değildir.

Genel olarak spektral olmayan girişimler örnek ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda örnek ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiçbir girişim gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Bunun için hem matriks bileşenlerinin hem de örneğin çözülmesi sonucu analitin hangi kimyasal bileşiği olarak bulunduğu tam olarak bilinmesi gerekir. Ayrıca referans çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir. Özellikle alev tekniğinde ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması yeterlidir. Hatta rutin analizler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilmektedir. Örneğin kompozisyonu tam olarak bilinmiyorsa veya aynı matriks standartlar için hazırlanamıyorsa standart ekleme metodu tavsiye edilmektedir. Grafit fırın tekniğinde ligandların ve kimyasal bağların bir elementin termal davranışı ve uçuculuğu üzerine etkisi olduğu için ilave edilen element farklı bir kimyasal bir bileşiği olarak bulunuyorsa davranışı örneğin davranışından tamamen farklı olabilir, bu durumda girişim yok edilemeyecektir. İdeal olarak standart ekleme metodu alev tekniğinde gözlenen fiziksel girişimler gibi girişimleri yok etmekte kullanılır. Öte yandan iyonizasyon derişime bağlı olduğundan standart ekleme yöntemi bu girişim için çare değildir. İyonlaşma girişimlerini elimine etmek için standartlara ve örneğe kolayca elektron veren yani iyonlaşma enerjisi düşük bir element eklenerek ortamın elektron basıncı artırılır ve analatin iyonizasyon denge reaksiyonu bastırılarak daha az iyon oluşturmaları sağlanır. Diğer yöntem sıcaklığın düşürülmesidir ancak analat içeren moleküllerin parçalanmasını engeller ve gazı fazı birleşme reaksiyon verimini

arttırır. Grafit fırın tekniğinde, gaz faz girişimlerinin ve buharlaşmanın yok edilmesi ya da azaltılması için matriks modifikasyonu çok sık kullanılır. Bu amaçla analiz elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için standartlara ve örnek çözeltisine bir reaktif ilave edilerek ya analiz edilecek elementi daha az buharlaşabilen bir şekle dönüştürülür ya da matriks bileşenlerini daha uçucu hale getirilir. Böylece daha yüksek ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak analiz elementi henüz buharlaşmadan önce girişimlere neden olabilecek matriks bileşenlerinin ortamdan ayrılması sağlanır. (Baysal, 2005 ; Yıldız ve Genç, 1993)

4.8. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HGAAS)

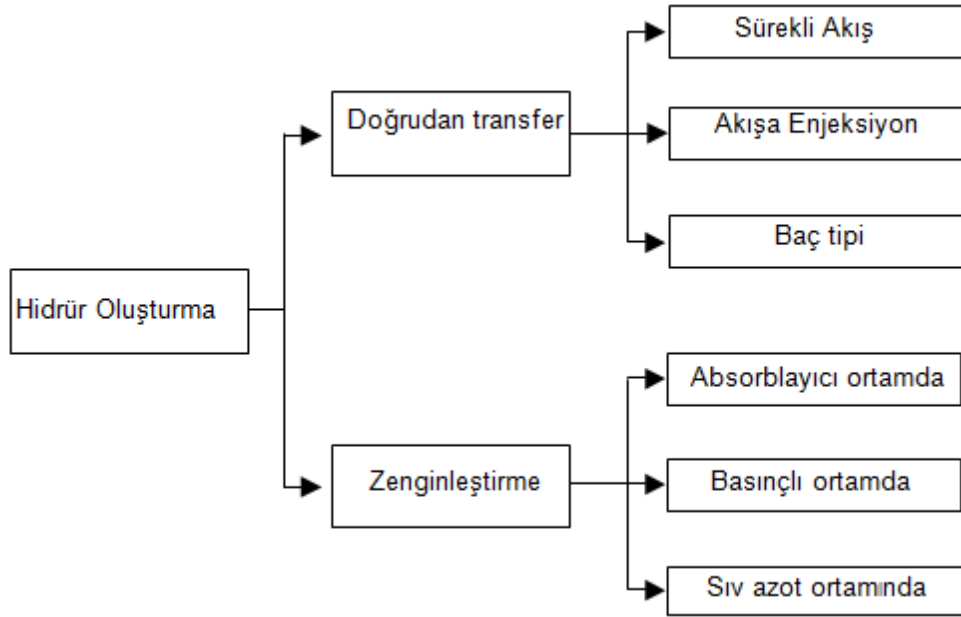
İlk kez 1969 yılında kullanılan Hidrür Oluşturma (Holak,1969), günümüzde As, Sb, Sn, Te, Se, Ge, Pb, Bi gibi hidrür oluşturan elementler için oldukça yaygın olarak kullanılan bir numune aktarma yöntemidir. Son yıllarda klasik hidrür oluşturan elementlerin dışındaki bazı elementlerin de (Cu, Ag, Zn, Ni, Pd, Rh, Pt, Ir, Ti, Mn, Co, Fe, Cr) asidik ortamda katı veya çözeltideki NaBH_4 ile reaksiyonu sonucunda uçucu türlerin oluşabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur (Moor vd., 2000; Sturgeon vd., 1996; Tao ve Sturgeon, 1999; Luna vd., 2000).



Şekil 4.13. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

HGAAS yönteminde analit, elektrolitik veya kimyasal yollarla uçucu türlere dönüştürülmekte ve oluşan uçucu türler azot, argon gibi gazlar yardımıyla atomlaştırıcıya taşınmaktadır. Basit ve ucuz bir yöntem olmasının yanında konvansiyonel püskürtmeye göre yüksek aktarma verimliliğinden dolayı yüksek duyarlılığa sahiptir. Ayrıca analitin matriksten seçici olarak ayrılması sonucu atomlaştırma aşamasında matriks kaynaklı girişimler de azaltılmaktadır.

HGAAS yönteminde atomlaştırıcı olarak çoğunlukla dışarıdan ısıtılmalı kuvars T-tüp kullanılmaktadır. Ancak Hg ve Cd elementlerinin tayini için atomlaştırıcının ısıtılmasına gerek yoktur; çünkü bu iki element oda sıcaklığında serbest halde bulunabildiği için atomik sinyal oluşturabilmektedir. Analitin zenginleştirilmesi ve türleme analizleri de akışa enjeksiyon veya sürekli akış modlarında HGAAS yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir (Tsalev, 1999). Dedina ve Tsalev, HGAAS tekniğini Şekil 4.14’de gösterildiği gibi sınıflandırmışlardır (Dedina ve Tsalev, 1995).



Şekil 4.14. Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması (Dedina ve Tsalev, 1995).

4.8.1. Doğrudan transfer hidrür oluşturma yöntemleri

Sürekli akış hidrür oluşturma sistemleri 1973 yılında önerilmiştir (Kan, 1973). İlk akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sistemi ise 1982’de Aström tarafından açıklanmıştır. (Aström, 1982). Akışa enjeksiyonlu ve sürekli akış hidrür oluşturma yöntemleri kullanım kolaylığı, otomasyona uygunluğu, duyarlılığı ile en uygun yöntemlerdir. Akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı ise duyarlılığın biraz daha düşük ve sistemin biraz daha karmaşık olmasıdır. Fakat akışa enjeksiyonlu sistemler örnek hacminin artırılması ile kolaylıkla sürekli akış sistemine dönüştürülebilir.

Baç tipi düzenekleri akış sistemlerinden ayıran en önemli fark, kullanılan kabın hem gaz-sıvı ayırıcı olarak hem de reaksiyonun gerçekleştiği yer olarak işlev görmesidir. Asit içerisinde hazırlanan analit genellikle cam bir kap içerisine konularak şırınga veya pompa yardımıyla gönderilen NaBH_4 çözeltisi ile karıştırılır ve taşıyıcı gaz ile atomlaştırıcıya gönderilir. Akış sistemlerinin günümüzde oldukça popüler olmasından dolayı bu sistemler çok fazla kullanım alanı bulamamaktadır. Çok daha basit ve ucuz düzenekler olmaları ise akış sistemlerine karşı avantaj sağlamaktadır.

4.8.2 HGAAS yönteminde kullanılan atomlaştırıcılar

HGAAS kullanılmaya başlandığı ilk yıllarda oluşan hidrür, hava-asetilen alevine gönderilmekteydi. Özellikle kısa dalga boylarında alevin yüksek absorpsiyonu sonucu $\text{N}_2\text{-H}_2$, Ar-H_2 alevleri alternatif olarak kullanılmıştır. Günümüzde HGAAS yönteminde 4 tip atomlaştırıcı kullanılmaktadır:

- **İnert gaz- H_2 difüzyon alevi**
- **Kuvars tüp atomlaştırıcılar**
- **Grafit tüp atomlaştırıcılar**
- **Metal atomlaştırıcılar**

İnert gaz- H_2 difüzyon alevi: Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrinin geliştirildiği ilk yıllarda argon-hidrojen alevi yaygın olarak kullanılmıştır (Nakahara, 1983). Oluşturulan hidrür, taşıyıcı gaz ile birlikte aleve aktarılmıştır. Sistem, alevli atomik absorpsiyon spektrometrinin standart alev başlığının dışında bir düzenek gerektirmemektedir. Bu alev tipinin hava-asetilen alevine kıyasla avantajı, düşük dalga boylarında çalışılan hidrür elementlerinde zemin sinyalinin çok

daha az olmasıdır. Buna rağmen zemin düzeltme tekniklerinin kullanımı zorunludur. Alevin kararlılığını artırarak gürültüyü azaltmak amacıyla yalıtılmış alev kullanılmıştır. Difüzyon alevinin hidrür ile kullanımında önemli bir dezavantaj ise hidrürün alev gazları ile önemli derecede seyrelmesidir. Bu nedenle günümüzde daha az zemin sinyali fakat daha yüksek duyarlılık sağlayacak atomlaştırıcılar tercih edilmektedir.

Kuvars tüp atomlaştırıcılar: Bu atomlaştırıcılar arasında en yaygın olarak kullanılan alev ile veya direnç teli ile ısıtılan kuvars T-tüp atomlaştırıcılardır. Bunlar, ışık yolundaki uzunluğu 10-15cm, ortasından T bağlantısı ile hidrür girişi olan kuvars tüplerdir. Isıtma elektrikle (Chu vd., 1972) veya tüpün hava-asetilen (Thompson ve Thomerson, 1974) alevinin üzerine yerleştirilmesi ile olabilmektedir. Bazı tasarımlarda ışık yoluna yerleştirilmiş atomlaştırıcı tüpün iki ucu kolaylıkla çıkarılıp takılabilen kuvars pencerelerle kapatılmıştır. Atomlaştırıcının ısıtılmasında alev kullanıldığında kuvars pencereler grafit conta yardımı ile sabitlenmektedir. Kuvars pencereler ve grafit conta, tüpün iç kısımlarına yayılan hidrojen gazının yanmasını önleyerek özellikle As ve Se için gürültü oluşmasını engellemektedir. Elektrikle ısıtılan kuvars atomlaştırıcılar direnç teli ile sarılır ve dış yüzeyi sıcaklık kaybını azaltacak şekilde yalıtılır. Çoğu zaman aynı kuvars tüp tasarımları hem elektrikle hem alevde ısıtılarak kullanılabilir.

Kuvars tüplerin sıcaklıkları kuvarsın termal dayanıklılığına, elektrikle ısıtılanlarda ise ısıtıcı aparata bağlıdır. Maksimum duyarlılıklar grafit fırınla ulaşılabilen sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda elde edilir.

Kuvars tüp atomlaştırıcıların bir türevi olan tüp içinde alevli atomlaştırıcılar da uygulanan sürekli hidrojen akışı dışarıdan ısıtmalı sistemlerde gerekli değildir. Fakat verimli atomlaştırmanın sağlanması için hidrojen gazının gerekli olduğu bilinmektedir. Dışarıdan ısıtmalı atomlaştırıcılarda tetrahidroborat ile asit çözeltisinin reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen gazı yeterli olmaktadır. Günümüzde kuvars tüpler en sık kullanılan atomlaştırıcılardır ve alevli atomlaştırıcılara kıyasla daha yüksek duyarlılık sağlamaktadır. Önemli dezavantajları ise kuvars yüzeyinin atomlaştırma sırasında neden olduğu girişimlerdir. Akışa enjeksiyon yönteminde ortamda bulunan radikallerin yetersizliği karşılaşılan girişimlerdeki esas problem değildir. Esas mekanizma girişim yapan türlerin kuvars yüzeyde birikmesi sonucu yüzeyin

değişikliğe uğrayarak analitin bozunmasına neden olmasındır.

Grafit tüp atomlaştırıcılar: Grafit tip atomlaştırıcılar ilk kez L'vov tarafından kullanılmıştır. Bu atomlaştırıcı 2900°C'ye kadar ısıtılabilir ve 2-4°C/ms ısınma hızına sahiptir. Atomların ışık yolunda kalış süresi daha uzun olduğu ve atomlaştırıcı hacmi küçük olduğu için alevli AAS'ye göre daha duyarlı bir tekniktir. Matrislerden kaynaklanan girişimler bu yöntem için en önemli dezavantajdır. Matris değiştiriciler kullanılarak bu girişimlerin önüne geçilebilmektedir (Welz,1999). Grafit tüp atomlaştırıcılar elektrotermal buharlaştırıcı (ETV) olarak ICP-MS, ICP-OES gibi yöntemlerde numune aktarma aracı olarak ve HGAAS'de yerinde özenginleştirme için de sıklıkla kullanılmaktadırlar. Grafit tüp atomlaştırıcılar hidrür oluşturmaya AAS tekniğinin kullanılmaya başladığı ilk zamanlardan itibaren atomlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. İlk uygulama Knudson ve Christian tarafından 1973'de rapor edilmiştir (Knudson ve Christian, 1973). Grafit fırın atomlaştırıcı olarak kullanıldığında hidrürün grafit tüp içinde tuzaklanması veya on-line atomizasyonu olarak iki tür kullanımı mevcuttur. On-line atomlaştırma, oluşturulan hidrürün önceden atomlaştırma sıcaklığına ısıtılmış grafit tüpe doğrudan transferi ile gerçekleştirilir. Sürekli akış hidrür oluşturma, (Dedina vd., 1998) baş tipi (Dittrich ve Mandry, 1986) kullanılmıştır. Oluşturulan hidrür genellikle grafit fırınların iç gaz hattı vasıtasıyla atomlaştırıcıya gönderilmektedir. Düzenek oldukça basit olmasına rağmen hidrürün soğuk metal veya grafit yüzeylerinde tuzaklanması gibi problemler ile karşılaşmıştır. Alternatif olarak grafit tüpün numune girişinden kuvars veya boronitrit tüp bağlantısı kullanılmıştır. Grafit fırın online atomlaştırıcı olarak kullanıldığında duyarlılığı kuvars tüp atomlaştırıcılar ile kıyaslanabilir düzeydedir. Hidrürün doğrudan sıcak grafit atomlaştırıcıya transferi sonucunda hidrojen alevi oluşması (Dedina vd., 1998) ve 2000°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda karbon ile reaksiyona girerek asetilen oluşturmaya (Krivan ve Petrick, 1990) zemin sinyali ve grafit tüpün ömrünün kısılmasına neden olmaktadır.

Metal atomlaştırmacılar: İdeal bir elektrotermal atomlaştırmacı materyalinin erime noktasının ve saflığının yüksek olması, yüksek ısınma hızı, stabilitesi, yüksek sıcaklıklarda inert olması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Grafit bu özellikleri ile elektrotermal atomlaştırmacılar iyi bir örnektir. Buna karşın pahalı olması, soğutma sisteminin gerekliliği ve yüksek sıcaklıklarda karbür oluşumu gibi sınırlamaları da mevcuttur; bu da tungsten, molibden, platin gibi çeşitli metal atomlaştırmacıların geliştirilmesine neden olmuştur. Bu atomlaştırmacılar arasında tungstenden yapılan atomlaştırmacılar önceliği almıştır.

Tungstenin yüksek erime noktası (3420°C), (Lide, 1994) sülfirik asit, hidroklorik asit, nitrik asit gibi birçok aside karşı dayanıklılığı ve ucuz olması AAS yöntemlerinde grafit atomlaştırmacılar alternatif olmasını sağlamıştır. Oksitlenmeyi önlemek için kullanılan Ar+H₂ gaz karışımı aynı zamanda soğutma işlemi için de yeterli olmakta dolayısıyla grafit fırında soğutma için kullanılan su sistemine gerek kalmamaktadır (Hou vd., 2001) Yine basit bir güç kaynağı bu metal atomlaştırmacının çalışması için yeterlidir bu da taşınabilir cihazlarla kullanılabilmesini sağlamaktadır. Analitin karbür bileşikleri oluşturmasının söz konusu olmaması yanında, zemin sinyali de grafit nazaran UV bölgede daha azdır ve grafit tüp atomlaştırmacılar göre 10 kat yüksek ısınma hızına sahiptir (Hou ve Jones, 2002). Çeşitli şekillerde olan tungsten atomlaştırmacılar arasında sarmal ve tüp şekilleri uygulamada yer edinmişlerdir. Tungsten atomlaştırmacıların yapısında safsızlık olarak bulunan Mo ve W hariç grafit tüp atomlaştırmacılı ETAAS’de tayin edilen tüm elementlerin tayin edilmesi mümkündür (Hou ve Jones, 2002).

4.8.3 Hidrürün atomlaşma mekanizması

Hidrürün atomlaşma mekanizması iki şekilde olur. Bunlar hidrürün termal parçalanması ve radikal oluşumdur. Kuvars tüp atomlaştırmacılar sıcaklık 1300°C’yi geçmemektedir. Bu sıcaklık hidrür oluşturan elementlerin ETAAS ile tayinlerinde anılan elementleri atomlaştırmak için yeterli değildir. Dedina (Dedina, 1992) selenyum hidrür ile bu mekanizmayı aydınlatmaya çalışmışlar ve gerçekleşen atomlaşma mekanizmasında serbest hidrojen radikallerinin etkin olduğunu ve bu mekanizmanın tüp içinde alevli atomlaştırmacılar ve dışarıdan ısıtmalı kuvars tüp atomlaştırmacılar için aynı olduğunu öne sürmüşler ve sadece radikal oluşum

mekanizmasının farklı olduğunu bildirmişlerdir.

4.8.4 Hidrür oluşturmali AAS yönteminde girişimler

AAS yöntemlerinde girişimlerin sınıflandırılması spektral ve spektral olmayan girişimler şeklinde yapılır. Spektral girişimler analit haricindeki türlerin ışığı absorptlaması veya ışığın saçılması sonucu gerçekleşmektedir. Spektral olmayan girişimler ise matriks bileşenlerinin analit sinyali etkilemesiyle gerçekleşir.

Analitin matriksten ayrılması sonucu HGAAS yönteminde spektral girişimlere çok az rastlanırken çizgi girişimleriyle hiç karşılaşılmaz. Analit dışındaki diğer türlerin belli miktarda atomlaştırıcıya taşınması moleküler absorpsiyona ve zemin sinyaline neden olabilmektedir. Bu durum genellikle diğer hidrür oluşturan elementlerin atomlaştırıcıya taşınmasıyla gözlenmektedir (Dedina ve Tsalev, 1995) .

Sıvı faz girişimleri, hidrürün sıvı fazdan salım hızının ve/veya hidrürün salım verimliliğinin azalmasına bağlıdır. Gaz faz girişimleri ise genellikle analit haricindeki hidrür oluşturan elementlerden kaynaklanmaktadır. Bu girişimler yüzeyde veya gaz-sıvı ayırıcısının ölü hacminde gerçekleşmektedir. Gaz faz girişimleri 2'ye ayrılmaktadır;

- Hidrürün atomlaştırıcıya taşınması sırasında analit hidrürün kaybı,
- Atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimler. Bu tip girişimler atomlaştırma verimliliğini azaltabilirler ya da atomlaşmanın gecikmesine neden olabilirler.

Spektral olmayan girişimler matriste bulunan diğer türlerin analite göre yüksek miktarlarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan birçok çalışmada girişimin büyüklüğünün sadece girişim yapan türün derişimine bağlı olduğu analit derişiminden bağımsız olduğu belirtilmiştir (Lajunen vd., 1984; Narasaki ve Ikeda, 1984; Welz ve Melcher, 1981/1-2; Welz ve Melcher, 1984; Mcintosh vd., 1992).

Girişim yapan türlerin bulunduğu ortamlarda çizilen kalibrasyonların doğrusallık göstermesi de girişimlerin analit derişiminden bağımsız olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca genellikle düşünülen, girişimlerin interferent/analit oranına bağlı olduğudur ki bu şekilde bir davranış çok olası değildir, çünkü analit miktarına oranla oldukça yüksek miktarda interferent bulunmaktadır.

Ancak standart ilave yöntemleri ile girişimlerin azaltılmasının mümkün

olması nedeniyle girişim etkisinin analit miktarından bağımsız olması sonucu çıkartılabilir. Standart katma yönteminin ancak girişim yapan tür veya türlerin analitik sinyali çok fazla etkilemediği durumlarda kullanılması söz konusudur. Diğer bir yöntem ise numuneyi seyreltmektir. Bu yöntem yüksek analit derişimine sahip numunelerde veya ölçüm yerinde tuzaklama yöntemleriyle uygulanabilir.

Sıvı faz girişimleri: Sıvı faz girişimleri analitin kimyasal formuna bağlı ve matriks kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır. Analitin kimyasal formu nedeniyle gerçekleşen girişimler, numunede ve standart çözeltilerde bulunan analitin farklı formlarda olması sonucu hidrür salım kinetiğinin farklılık göstermesinden kaynaklanır ve standart ilave yöntemiyle düzeltilemez. Matriks girişimleri, matriks bileşenlerinin hidrür salım verimliliğini etkilediği durumlarda gözlenir. Analitin hidrür oluşumunun engellenmesi veya çözeltide oluşan hidrürün salımı gibi nedenlerden kaynaklanır. Standart ilave yöntemiyle bu tip girişimler düzeltilebilir.

Sıvı faz girişimlerinde sıkça karşılaşılan ve en önemli olan geçiş ve soy metallerin yapmış olduğu girişimlerdir ve ilk kez Smith (Smith, 1975) tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Smith, metal iyonun ya analit ile birlikte çöktüğünü ya da oluşan hidrürün metal tarafından absorplanarak çökelek oluşturduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca tetrahidroboratın tüketilmesiyle ilgili bir mekanizma da önermiştir. Pierce ve Brown (Pierce ve Brown, 1976) önerilen tetrahidroboratın tükenmesiyle ilgili mekanizmayı desteklemişler ve girişim yapan katyonun indirgenmek için analit ile yarıştığını ve bu esnada tetrahidroboratın tükendiğini belirtmişlerdir. Kirkbright ve Taddia (Kirkbright ve Taddia, 1978) yüksek asit derişimleri kullanıldığında metal iyonlarının çözünürlüğünün arttığını ve matrikste bulunan metallerden kaynaklanan sıvı faz girişimlerinin azaldığını belirtmişlerdir. Welz ve Schubert-Jacobs (Welz ve Schubert-Jacobs, 1986) yüksek asit derişimlerinde ortamda bulunan tetrahidroboratın çok daha fazla tüketileceğini ve girişim yapan metallerin çökmesi için az miktarda tetrahidroborat kalacağını söylemişler ve bu şekilde As ve Se tayininde Co, Cu, Ni girişimlerini azaltmışlardır.

Gaz faz girişimleri: Gaz faz girişimleri hidrürün taşınması esnasında gerçekleşebileceği gibi atomlaştırıcıda da gerçekleşebilmektedir. Atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimlerin büyüklüğü, kullanılan atomlaştırıcıya bağlı olmanın yanında atomlaşma mekanizmasına da bağlıdır. Atomlaştırıcı olarak tüp içinde alevli atomlaştırıcı veya dışarıdan ısıtmalı kuvars tüp kullanıldığı durumlarda atomlaşma mekanizması benzerlik göstermektedir ve atomlaşma hidrojen radikallerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Girişim yapan tür, ya hidrojen radikallerini tüketerek ortamda analitin atomlaşması için yeterli miktarda hidrojen radikali kalmamasına ya da analitin bozunmasına neden olarak atomlaştırıcıdaki serbest atom miktarını azaltarak ışık yolunda daha az miktarda serbest atom kalmasına sebep olacak ve analitik sinyal azalacaktır. Hangi durumda olursa olsun karşılaşılan girişimin boyutu daha küçük atomlaştırıcılarda daha az olmalıdır.

Dedina ve Tsalev (Dedina ve Tsalev, 1995) As ve Sb varlığında sıcaklık, hidrojen akış hızı ve oksijen miktarı gibi parametrelerin Se'nin atomlaşmasındaki etkilerini incelemişler ve elde edilen sonuçların dışarıdan ısıtmalı kuvars tüp atomlaştırıcı için de geçerli olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimlerin radikal popülasyonuna mı yoksa analit atomlarının bozunmasına mı bağlı olduğunun ayrımını yapmışlar ve girişimlerin analitin bozunmasına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda yüksek sıcaklık kullanılarak girişimlerin azaltılabileceği Dittrich ve Mandry (Dittrich ve Mandry, 1986) tarafından önceden atomlaşma sıcaklığına ısıtılan grafit atomlaştırıcı kullanılarak çalışılmıştır. Yaptıkları çalışmada Sb tayininde atomlaştırma sıcaklığını 1600-2000°C arasında kullandıklarında Se, Bi ve As girişimlerinde belirgin bir azalma gözlemişlerdir.

Aynı şekilde Krivan ve Petrick (Krivan ve Petrick, 1990) As, Sb, Se ve Sn tayininde atomlaştırma sıcaklığı olarak 1800-2300°C kullanıldığında As, Bi, Sb, Se, Sn ve Te elementlerinin yapmış oldukları girişim etkisinin azaldığını belirtmişlerdir. Dittrich ve Mandry (Dittrich ve Mandry, 1986) As tayininde Sb, Se, Bi elementlerinin girişim etkilerini atomlaştırıcı olarak dışarıdan ısıtmalı kuvars tüp kullanarak incelemişler ve sinyalin %90 oranında bastırıldığını belirtmişlerdir. Ancak atomlaştırıcı olarak on-line grafit atomlaştırıcı kullandıklarında ise en düşük atomlaştırma sıcaklığında (1600°C) bile girişimlerin tamamen ortadan kalktığını belirtmişlerdir.

Bu yöntemde hidrür oluşturan diğer elementlerin girişimleri için;

- Tuzak verimliliğinin azalması,
- Atomlaşma verimliliğinin azalması olmak üzere iki mekanizma önerilmektedir.

Karşılaşılan girişimlerin sıvı fazda ya da atomlaşma esnasında oluşmadığı, mekanizmanın tuzak yerinde yarışmalı olarak birikmesi olduğu belirtilmiştir (An vd., 1992). Bu nedenle de girişimde interferent derişimi yerine grafit atomlaştırıcıda tuzaklanan toplam kütlenin etkin olduğu öngörülmüştür. Bu varsayıma karşıt olarak (Zhang vd., 1989) ve grubu As tayininde Ag, Ge, Pb, Sn, Bi, Se elementlerinin herhangi bir girişim etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Girişimler ile ilgili bu iki karşıt görüşün sebebi uygulanan tuzaklama sistemiyle ilgili olabilir ki her iki yöntemde de Pd kaplamış grafit tüp atomlaştırıcı kullanılmıştır.

BÖLÜM 5

DAHA ÖNCEKİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

William vd., sürekli akış hidrür sitemi ile yiyeceklerde arsenik ve selenyum miktarlarını belirlemiştir. Mikrodalga yöntemiyle 22 yiyeckte numune parçalama işlemleri yapıldı. Ayrıca 9 referans materyal kullanılarak gerekli ölçümler yapıldı. Yapılan ölçümler sonucu 1 gr numune için bulunan Se miktarı 0.02 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Diab, Plazma, eritosit, idrar ve saç örneklerindeki selenyum derişimleri, örnekler, nitrik, sulfirik ve perklorik asit karışımı ile özümledikten sonra, hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi, HGAAS, ile tayin edilmiştir. Kan örnekleri aç karna, saç örnekleri başın arka tarafından toplanılmıştır. HGAAS 'in duyarlılığına, bu duyarlılığı etkileyen hidroklorik asit derişimi, sodyum borhidrür derişimi ve hacmi, taşıyıcı gazın akış hızı ve örnek hacminin optimize edilmesi ile erişilmiştir. Plazma, eritrosit ve saç selenyum derişimlerinin yaşa bağıli olarak değıştığı gözlenmiştir. Bebeklerin (1 ay- 12 aylık) plazma ve eritrosit selenyum derişimlerinin yeni doğmuş (birkaç günlük) çocukların ve gençlerin selenyum derişimlerinden anlamlı olarak düşük bulunmuştur. Aynı çocukların plazma ve eritrosit selenyum derişimleri arasında iyi bir korelasyon bulunmuştur (Diab, 1990).

Low vd., ICP-MS yöntemini kullanarak Malezya'daki Jelebu da 3 farklı örnekleme yerinde alınan kırmızı tilapia balığın kas, karaciğer ve solungaç dokularında ağır metal birikimini saptamışlar. Balık doku numuneleri mikrodalga parçalama yöntemiyle çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Daha sonra ICP-MS ile bu dokulardaki Se miktarı içerikleri belirlenmiştir. Karaciğer doku numunelerindeki Se miktarı içerikleri diğer doku numunelerindeki hücrelerden yüksek çıkmıştır. Se içerikleri karaciğer > kas > solungaç olarak bulunmuştur. Se içerikleri karaciğer için 3,9 mg/kg, kas için 1,30 mg/kg ve solungaçlar için 1.25 mg/kg olarak bulunmuştur.

Türker vd., hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (HGAAS) ile tavuk eti, yumurta ve tavuk yeminde selenyum tayini yapmışlardır. Uygun çözme yöntemi ile HCl derişimi, NaBH₄ derişimi ve taşıyıcı gazın akış hızı vb. değişkenlerin en uygun değerleri deneysel olarak saptanmıştır. Uygun çözme yöntemi olarak açık sistemde parçalama yöntemi seçilmiş ve homojen hale getirilen numuneler HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, HCl karışımında çözülmüştür. Bu çalışmada seçicilik, doğruluk, kesinlik, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve duyarlık gibi analitik değişkenler de belirlenmiştir. LOD ve LOQ sırasıyla 0,78 µg/L, 2,35 µg/L olarak bulunmuştur. Yumurta ve tavuk etinde bulunabilecek elementler ile HGAAS'de tayin edilebilen elementlerin girişim etkileri de incelenmiştir (Türker, 2009).

Onsanit vd., Çin'in Fujian eyaletinde iki farklı kültür olan japon levreği ve izmarit deniz balıklarında ağır metal tayinleri yapmışlardır. Numuneler birkaç farklı istasyondan alınmıştır. İnorganik asitlerle numuneler çözünürleştirilip ICP-AES ile ölçümleri yapıldı. Çeşitli ağır metallerin balıkların kas, mide ve karaciğer dokularında nicel analizleri yapılmıştır. Bu iki balıktaki Se içerikleri karaciğer > mide > kas dokusu şeklinde tespit edilmiştir. Japon levreği için bulunan Se içerikleri kas dokusunda 0,18-0,87 µg/g, mide dokusunda 0,48-1,13 µg/g, karaciğer dokusu içinde ise 3,99-14,7 µg/g olarak saptanmıştır. Kırmızı izmarit balığı içinse bulunan Se içerikleri kas dokusunda 0,44-1,28 µg/g, mide dokusunda 0,73-2,77 µg/g ve karaciğer dokusunda 1,24-3,98 µg/g olarak saptanmıştır. Bulunan Se içerikleri kabul edilebilir düzeyin altında bulunmuştur.

Zhang vd., sürekli akış hidrür sistemi ile As, Se ve Bi belirlemişlerdir. NaBH₄ çözeltisinin içerisine indirgenmeyi sağlamak ve EDTA ve tiyoüre ilavesi ile geçiş metallerinin girişimini engellemek için Selenyum için hidroksilamin hidroklorür , As ve Bi için ise askorbik asit ve potasyum iyodür kullanılmıştır. Sınır limit Se için 0,2ng/L , Bi ve As için 0,3ng/L bulunmuştur (Zhang vd., 2008).

Ashoka vd., bir morina balığı filetosunda ağır metallerin dağılımını ICP-MS ile tayin etmişlerdir. Numuneler HNO₃ ve H₂O₂ asitleri ilavesinden sonra mikrodalga yöntemiyle çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Çoğu ağır metalin konsantrasyonları morina balığı filetosunda homojen olmayan bir dağılımı ile kaslardan filetonun kuyruğunun sonuna doğru lineer olmayan bir artış göstermiştir. Beyaz ve kırmızı kaslardaki Se metali içerikleri farklı olarak tespit edilmiştir. Beyaz kas için Se içeriği

4,3 ± 0,3 mg/kg olarak bulunmuştur. Kırmızı kas için ise Se içeriği 5,2 ± 0,2 mg/kg olarak bulunmuştur.

Yasumi vd., Hazar Deniz'inin kıyılarında belirledikleri farklı noktalardaki istasyonlardan topladıkları balıklarda 13 tane (V, Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Hg, Tl ve Pb) ağır metal tayinleri yapmışlardır. 4 farklı istasyondan numuneler toplanmıştır. Doku numunelerine nitrik asit ilave edildikten sonra 12 saat 80 °C'de mikrodalga yöntemiyle çözünürleştirme işlemi yapıldı. Se içeriklerinin belirlenmesi için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi (HGAAS) yöntemi kullanılmıştır.

Juana vd., hidrür oluşturmali atomik spektrometresini kullanarak İspanyanın güneyindeki yenilebilir 31 çeşit balık kas dokularında Se içeriklerini tayin etmişler. Örnekler nitrik asit içinde çözünürleştirme yapılmış. Çözünürleştirme yapılan bu çözeltiler ekzotermik bir reaksiyon olan HCl çözeltisi içinde Se⁶⁺ dan Se⁴⁺ e indirgenmiştir. Selenyum içeriği standart ekleme yöntemiyle tayin edilmiştir. Sonuçlar standart referans madde düzeylerin altında saptanmıştır. Se içerikleri 31 tür balık için 0,150 ile 2,014 µg/g olarak rapor edilmiştir. Ayrıca İspanya'nın güneyindeki günlük taze balık tüketimi dikkate alındığında, bir yetişkin için bu kaynaktan sağlanan günlük Se içeriği 15,78 µg/g olarak belirlenmiştir.

Renata vd., Brezilya'daki Rio de Janeiro yenilebilir deniz balıklarında inorganik eser element tayini yapmışlardır. 11 çeşit balık türünde Al, Zn, Fe, Mn, Co, Cu, As, Se, Cd, Ba, Pb ve Bi içeriği belirlemişler. Konsantrasyon oranları mg/kg olarak verilmiş ve diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Yaklaşık olarak her örnek için 0,5 gr numune analiz edilmiştir. Örnekler HNO₃ ve Mg(NO₃)₂ ilave edilip kuru yakma metoduyla çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Bu karışım ilk önce bir hot plate üzerinde kuruyuncaya kadar muhafaza ediliyor ve daha sonra kül fırında 12 saat 450 °C de bekletiliyor. Kalıntı 0,5 ml HNO₃ içinde çözülüp 14 ml polipropilen kaplara alınarak üzeri deiyonize su tamamlanmıştır. Yöntem olarak Se içerikleri ICP-MS belirlenmiştir. Yetişkin bireyler için önerilen günlük Se içeriği 55 µg/g olarak önerilmiştir.(Tıp Enstitüsü, 2001). Brezilya'daki balıklarda Se içeriği kabul edilebilir değerlerin altında olarak saptanmıştır. En yüksek Se içeriği S.salar türünde 0,3 mg/kg olarak belirlenmiş en düşük Se içeriği ise P.aretatus balığında 0,002 mg/kg olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

6.1 Numunelerin Hazırlanması

Numuneler Enez’de belirlenen yerel bir balıkçıdan, balıkların tutulduğu gün alındı ve laboratuvara getirildi. Analizi yapılmadan önce uygun bir cetvel yardımıyla boy uzunluğu ve hassas bir terazi yardımıyla ağırlık ölçümleri yapıldı. Daha sonra belirlenen organlardan(bağırsak, solungaç, kas, deri) yaklaşık 1 g alınıp mikrodalga çözünürleştirme işlemi için hazırlandı.

Mullussurmuletus (Tekir) balığı için yapılan ortalama boy uzunluğu (13 tane) 16 cm olarak ölçüldü. *Mullussurmuletus* (Tekir) balığı için ağırlık ölçümleri Tablo 6.1’ de verilmektedir.

Tablo 6.1 *Mullussurmuletus*(Tekir) için ağırlık ölçümleri

Numune No	Balık Ağırlığı (g)
1	51,59
2	56,18
3	59,24
4	70,27
5	83,78
6	49,75
7	63,10
8	58,65
9	37,96
10	39,95
11	54,60
12	50,60
13	41,40

6.2 Numunelerin Çözünürleştirilmesi

Balıkların çeşitli organlarından (bağırsak, solungaç, kas, deri) 1 g'lık numunelerin üzerine 2 mL H₂O₂ ve 6 mL HNO₃ ilave edildi. Daha sonra mikrodalga tüplerine konularak çeşitli basamaklar uygulanan çözünürleştirme işlemi yapıldı. Numunelerin asitte parçalanıp analize hazırlanması için CEM MARSXpress 5 mikrodalga çözme sistemi (Şekil 5.1) kullanıldı.

Mikrodalga fırın yüksek güçte mikrodalga enerjisi ile çeşitli örneklerin uygun asit karışımları içinde çözülmesini sağlayan ve özellikle AAS analizleri için geliştirilmiş bir sistemdir. Mikrodalga ile parçalanmalarda işlem çok kısa (~20 dakika) sürdüğü için hız önemli bir avantajdır. Bunun yanı sıra kapalı kap içinde ve yüksek basınçta çalışılabildiği için buharlaşma kayıpları önlenir ve bu nedenle az miktarda reaktifle çalışılabilir. Böylece reaktiflerden gelebilecek kirlenmeler en aza indirgenir.

Çözünürleştirilen numuneler süzülerek ultra saf su ile 20 mL'ye tamamlandı ve analize kadar saklanmak üzere HDPE saklama kaplarına alındı ve soğutucu dolaplarda -25 °C muhafaza edildi.

Her çözünürleştirmeden sonra mikrodalga fırın kapları uygun programla yıkanarak temizlendi ve bir sonraki çözünürleştirme işlemi için kullanıma uygun hale getirildi. Örneklerin çözünürleştirilmesinde kullanılan mikrodalga yakma programı ve yıkama metot parametreleri Tablo 6.2 ve Tablo 6.3 verilmektedir.



Şekil 6.1. Mikrodalga çözünürleştirme sistemi.

Tablo 6.2. Örneklerin çözünürleştirilmesinde kullanılan mikrodalga yakma programı.

Basamak	Güç	Zaman (dk)
1	400W	2
2	400W	2
3	400W	6
4	800W	8

Tablo 6.3. Yıkama metot parametreleri.

Basamak	Güç	Zaman (dk)
1	400W	2
2	800W	5
3	1600W	5
4	800W	5

6.3 GFAAS’de Yapılan Analiz Sonuçları

Bu çalışmada, balık organ numunelerinde HGAAS tekniğinin selenyum tayininde genel olarak kullanılan GFAAS ile kıyaslanması amaçlanmıştır. Balıklar için optimum sıcaklıklar belirlendi.

GFAAS ile yapılan ilk çalışmada, mikrodalga yöntemiyle yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta örneklerin tamamen parçalanması sağlandığı için matriks etkisi büyük oranda yok edilmiştir. Fakat ölçümlerin doğruluk ve tekrarlanabilirliğini arttırmak amacıyla üretici firma tavsiyesi ve matriks düzenleyicilerle ilgili araştırmaları da göz önünde bulundurarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ karışımı matriks düzenleyici olarak kullanıldı.

1mL Pd+0,1mL Mg çözeltilerinden alınıp 10 mL’ye tamamlandı, hazırlanan bu matriks düzenleyiciden toplam 5 µL tüm standart ve örneklerle ilave edildi.

GFAAS ile ölçümler sırasında absorbans okumaları her bir örnek çözeltisi için iki okuma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümlerin bağıl standart sapmaları (RSD) %8’in altındadır.

Tablo 6.4. Kül etme Sıcaklığı

Sıcaklık (°C)	Sinyal
1300	0,0032
1400	0,0015
1500	0,0020
1600	0,0012
1700	0,0016

Tablo 6.5 Atomlaşma Sıcaklığı

Sıcaklık (°C)	Sinyal
1900	0,0217
2000	0,0014
2100	0,0012
2200	0,0012
2300	0

Balık doku numunelerinde optimum sıcaklıklar belirlemek için GFAAS'de metot geliştirilme teknikleri kullanılarak bulundu. Bu işlemlerden sonra kül etme sıcaklığı 1300 °C olarak tespit edildi. Atomlaşma sıcaklığı ise 1900 °C olarak bulundu.

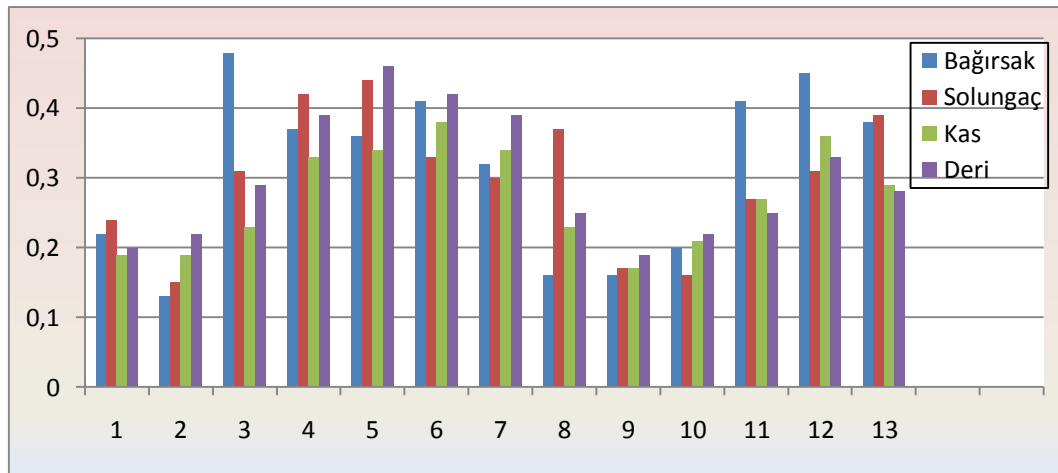
GFAAS analizlerinde kullanılan cihaz koşulları Tablo 6.6'de verilmiştir.

Tablo 6.6. GFAAS'de çalışma koşulları.

	Se
Işık Kaynağı	Perkin Elmer Se EDL lamba
Dalga Boyu	196nm
Slit Genişliği	2nm
Atomlaştırıcı	THGA
Enjeksiyon Hacmi	20µl
Zemin Düzeltmesi	Zeeman zemin düzeltme
Kimyasal Modifier	Pd/Mg

Tablo 6.7. GFAAS yöntemiyle balık örneklerindeki Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

Selenyum, mg/kg (GFAAS)				
Numune No	Bağırsak	Solungaç	Kas	Deri
1	0,22	0,24	0,19	0,20
2	0,13	0,15	0,19	0,22
3	0,48	0,31	0,23	0,29
4	0,37	0,42	0,33	0,39
5	0,36	0,44	0,34	0,46
6	0,41	0,33	0,38	0,42
7	0,32	0,30	0,34	0,39
8	0,16	0,37	0,23	0,25
9	0,16	0,17	0,17	0,19
10	0,20	0,16	0,21	0,22
11	0,41	0,27	0,27	0,25
12	0,45	0,31	0,36	0,33
13	0,38	0,39	0,29	0,28
Ortalama ± SS	0,31 ± 0,011	0,30 ± 0,09	0,27± 0,07	0,30 ± 0,09



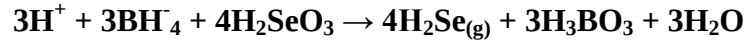
Şekil 6.2.GFAAS yöntemiyle bulunan Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

6.4 HGAAS' de Yapılan Analiz Sonuçları

Hidrür oluşturmali AAS tekniği ile analiz yapabilmek için bazı değişkenlerin en uygun değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu değişkenler; hidroklorik asit derişimi, sodyum bor hidrür derişimi ve taşıyıcı gaz akış hızıdır.

Hidroklorik asit (HCl), HGAAS sisteminde taşıyıcı çözelti olarak kullanılmaktadır. Çözelti halindeki numunenin tepkime tüpüne taşınmasını sağlar ve burada numune, hidroklorik asit ve sodyum bor hidrür ile karışarak bir tepkime meydana gelir.

Sodyum bor hidrür (NaBH₄), hidrür oluşturuu bir maddedir. Burada NaBH₄, Se(IV)ile tepkimeye girerek hidrojen selenür (selenyum hidrür) oluşmasını sağlar.



HGAAS'de taşıyıcı gaz olarak ortamdaki diğer maddelerle tepkimeye girmeyen (inert) bir gaz kullanılmaktadır. Bunun için genellikle argon veya azot gazı tercih edilir. Bu çalışmada argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı, tepkime tüpünde hidrürüne dönüştürülen Se⁴⁺ün atomlaştırıcıya iletilmesini sağlamaktadır.

HGAAS'de çalışmalara başlarken yukarıda bahsedilen üç değişkenin belirlenmesi için deneyler yapıldı. Hangi değişken inceleniyorsa, o değişkenin değeri değiştirilerek diğer değişkenler sabit tutuldu.

İndirgen: 0,25 molar NaOH içerisinde hazırlanmış 0,8 molar NaBH₄ 2,5 g NaOH ve 7,5 g NaBH₄ tartılarak balonjojeye alındı ve deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlandı.

Ön indirgeme: 1 mL numune çekilip üzerine 1 mL konsantre HCl ilave edilip su banyosu içerisinde yarım saat bekletildi ve daha sonra üzerine deiyonize su ilave edilip 10 mL'ye tamamlandı.

Ön indirgeme yapmamızın sebebi, numune içerisinde bulunan Se⁶⁺ hidrürü haline dönüşmediği için bu işlemi yaparak Se⁶⁺, Se⁴⁺ indirgenir ve hidrürü oluşturarak okuma işlemi gerçekleştirilir.

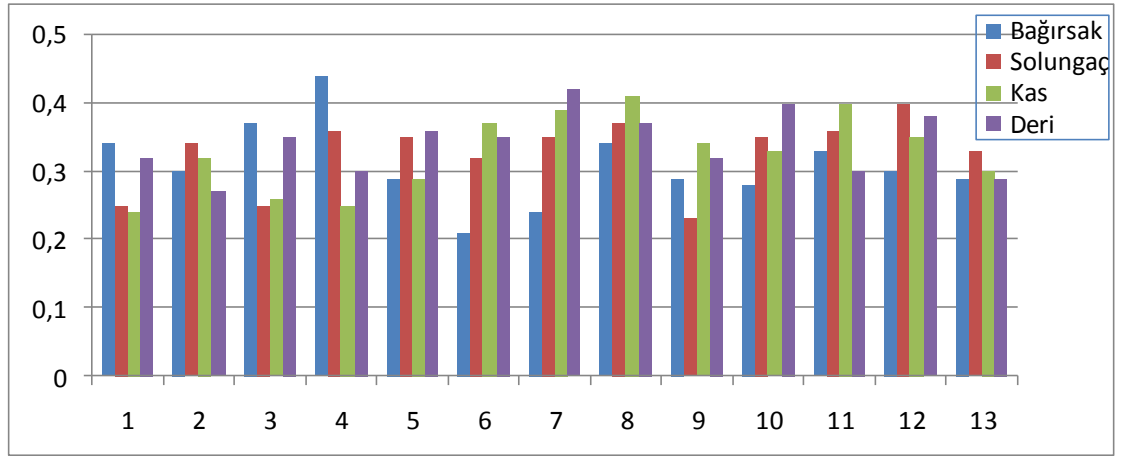
Perkin Elmer AAnalyst 800 AAS ve MHS-15 Hidrür sistemi için programlanan çalışma koşulları tablo 6.8.'de verilmiştir.

Tablo 6.8. HGAAS'de atomik absorpsiyon çalışma koşulları

Işık Kaynağı	Perkin Elmer marka EDL lamba
Dalga Boyu	Se 196 nm
Atomlaştırıcı	Alevle ısıtılan kuartz T- hücre (QTA)
Alev	Hava/Asetilen alevi
Hava Basıncı	200 kPa
Taşıyıcı Gaz	Argon
Taşıyıcı Gaz Basıncı	2.0-2.5 bar
Ölçüm Süresi	20 s

Tablo 6.9. HGAAS yöntemiyle balık örneklerindeki Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

Selenyum, mg/kg (HGAAS)				
Numune No	Bağırsak	Solungaç	Kas	Deri
1	0,34	0,25	0,24	0,32
2	0,30	0,34	0,32	0,27
3	0,37	0,25	0,26	0,35
4	0,44	0,36	0,25	0,30
5	0,29	0,35	0,29	0,36
6	0,21	0,32	0,37	0,35
7	0,24	0,35	0,39	0,42
8	0,34	0,37	0,41	0,37
9	0,29	0,23	0,34	0,32
10	0,28	0,35	0,33	0,40
11	0,33	0,36	0,40	0,30
12	0,30	0,40	0,35	0,38
13	0,29	0,33	0,30	0,29
Ortalama ± SS	0,30 ± 0,06	0,33 ± 0,05	0,32 ± 0,05	0,34 ± 0,04



Şekil 6.3. HGAAS yöntemiyle bulunan Se içeriklerinin organlara göre dağılımı

6.5 Balık Numunelerinde Se Derişiminin GFAAS ve HGAAS Sonuçları Açısından Karşılaştırılması

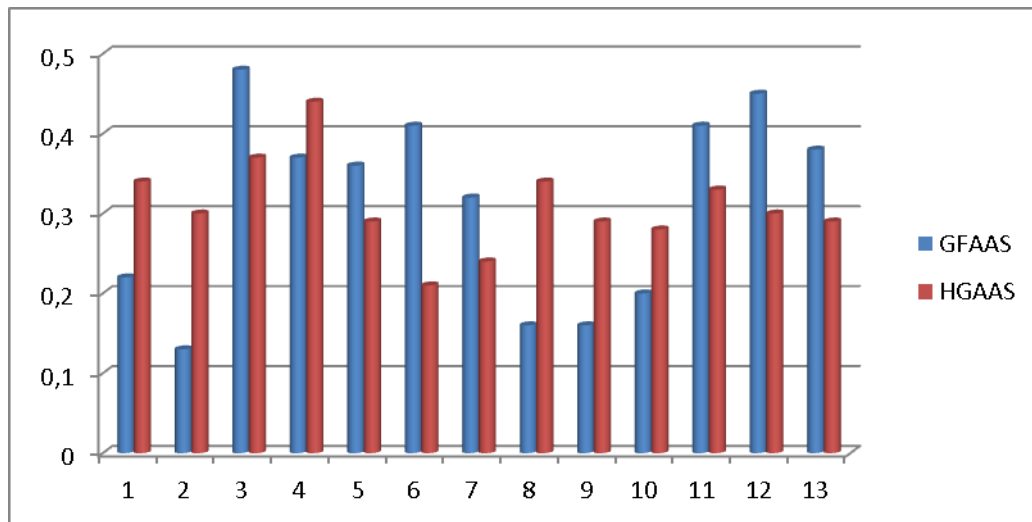
Yapılan analizler için geçerli olan en önemli parametre çözünürleştirmenin tam anlamıyla gerçekleştirilmesidir. Bundan dolayı balık numunelerinin analizinde mikrodalga çözünürleştirme ve GFAAS yöntemi çalışmamızın da temelini oluşturan yöntemdir.

Amacımız Se açısından optimum koşulları belirlenen yöntemi balık numunelerine uyguladıktan sonra analiz süresi açısından daha kısa ve analiz elementinin uçucu hidrürü şeklinde atomlaştırıcaya matriksten ayrılarak ulaşması gibi önemli avantajları olan HGAAS yönteminin tercih edilebilirliğini incelemektir.

Her organ için ayrı ayrı istatistiksel değerler hesaplanarak grafiğe döküldü.

Tablo 6.10. Bağırsak için iki yöntemin bulunan Se içerikleri (mg/kg).

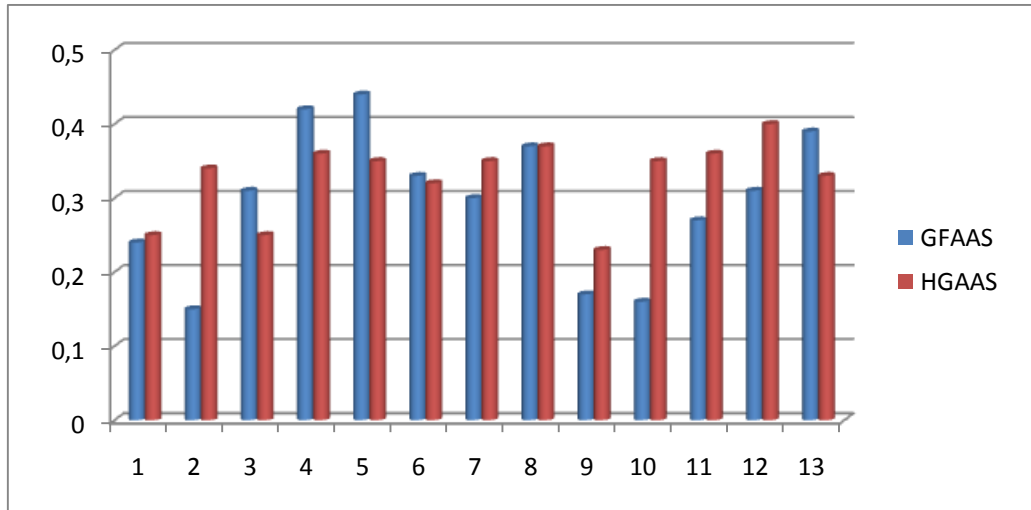
Numune No	GFAAS	HGAAS
1	0,22	0,34
2	0,13	0,30
3	0,48	0,37
4	0,37	0,44
5	0,36	0,29
6	0,41	0,21
7	0,32	0,24
8	0,16	0,34
9	0,16	0,29
10	0,20	0,28
11	0,41	0,33
12	0,45	0,30
13	0,38	0,29
Ortalama ± SS	0,31± 0,11	0,30± 0,06



Şekil 6.4. Bağırsak için iki yöntemin karşılaştırılması

Tablo 6.11. Solungaç için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

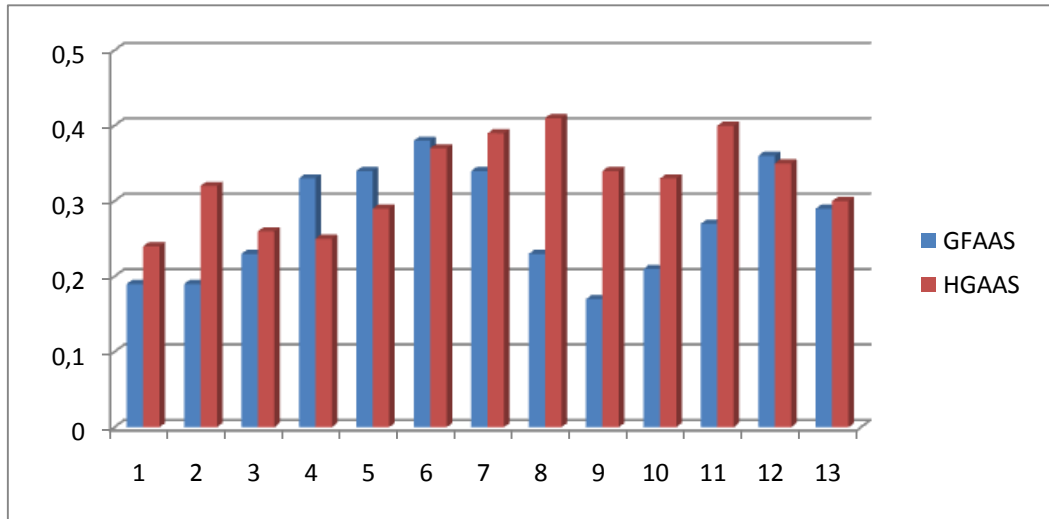
Numune No	GFAAS	HGAAS
1	0,24	0,25
2	0,15	0,34
3	0,31	0,25
4	0,42	0,36
5	0,44	0,35
6	0,33	0,32
7	0,30	0,35
8	0,37	0,37
9	0,17	0,23
10	0,16	0,35
11	0,27	0,36
12	0,31	0,40
13	0,39	0,33
Ortalama $\pm$ SS	0,30 $\pm$ 0,09	0,33 $\pm$ 0,05



Ŗekil 6.5.Solungaç için iki yöntemin karŖılaŖtırılması

Tablo 6.12. Kas için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

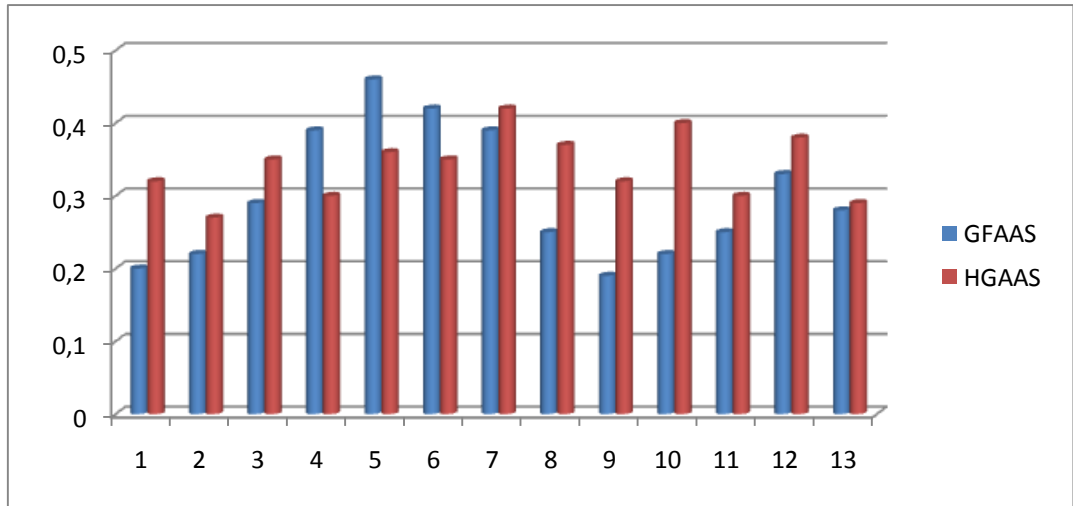
Numune No	GFAAS	HGAAS
1	0,19	0,24
2	0,19	0,32
3	0,23	0,26
4	0,33	0,25
5	0,34	0,29
6	0,38	0,37
7	0,34	0,39
8	0,23	0,41
9	0,17	0,34
10	0,21	0,33
11	0,27	0,40
12	0,36	0,35
13	0,29	0,30
Ortalama $\pm$ SS	0,27 $\pm$ 0,07	0,32 $\pm$ 0,05



Şekil 6.6.Kas için iki yöntemin karşılaştırılması

Tablo 6.13. Deri için iki yöntemin bulunan Se içerikleri(mg/kg).

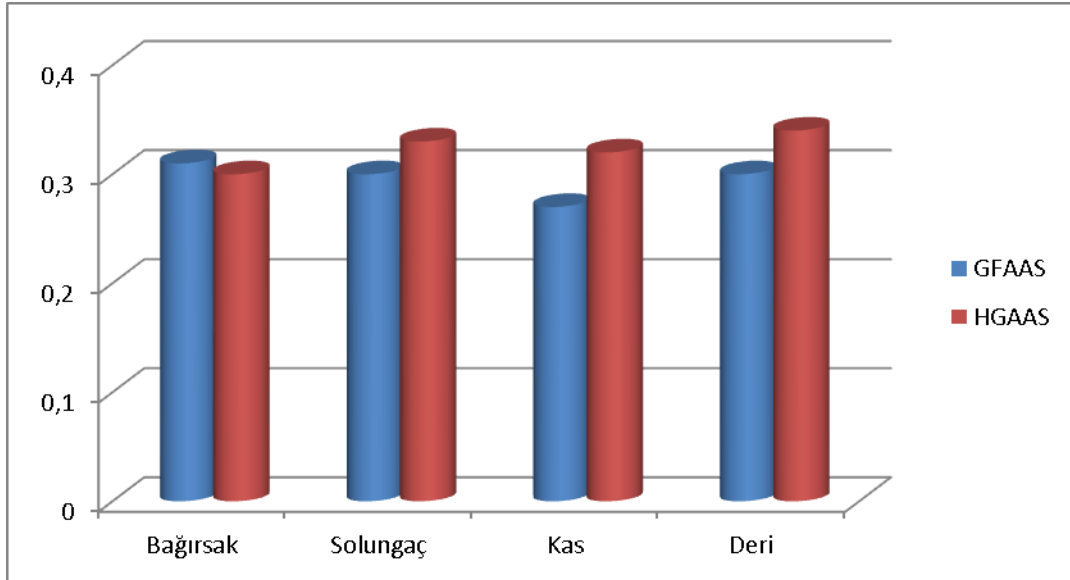
Numune No	GFAAS	HGAAS
1	0,20	0,32
2	0,22	0,27
3	0,29	0,35
4	0,39	0,30
5	0,46	0,36
6	0,42	0,35
7	0,39	0,42
8	0,25	0,37
9	0,19	0,32
10	0,22	0,40
11	0,25	0,30
12	0,33	0,38
13	0,28	0,29
Ortalama $\pm$ SS	0,30 $\pm$ 0,09	0,34 $\pm$ 0,04



Şekil 6.7 Deri için iki yöntemin karşılaştırılması

Tablo 6.14 Numunelerdeki Se İçeriklerinin iki yöntemin ortalamalarının karşılaştırılması(mg/kg).

Numune	GFAAS	HGAAS
Bağırsak	0,31	0,30
Solungaç	0,30	0,33
Kas	0,27	0,32
Deri	0,30	0,34



Şekil 6.8 İki yöntemin numunelerdeki Se içeriklerinin karşılaştırılması

İki yöntemin sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla istatistiksel analiz yapıldı. Bu amaçla ortalamaların karşılaştırılması yapılarak iki yöntem sonuçlarının birbirinden farklı olup olmadığı değerlendirildi (Skoog vd., 1998; Skoog vd., 2004)|

$$|X_{ort1} - X_{ort2}| \leq t s [(1/N_1) + (1/N_2)]^{1/2} \text{ ise iki yöntem arasında anlamlı bir fark yoktur.}$$

X_{ort1}: GFAAS ortalaması

X_{ort2}: HGAAS ortalaması

t: İstatistiksel faktör

s: Standart sapma

N₁: GFAAS ölçüm sayısı

N₂: HGAAS ölçüm sayısı

Burada:

$$s = [(N_1 - 1) (s_1)^2 + (N_2 - 1) (s_2)^2 / (N_1 + N_2 - 2)]^{1/2}$$

$$t = 2.00 \text{ (} N_1 + N_2 \text{ için \%95 güvenirlilik düzeyinde)}$$

değerleri deneysel verilerden ve istatistik tablolardan hesaplanmaktadır (t değeri). Bağırşak için bu iki yöntemin karşılaştırılması bu formül kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$|0.30 - 0.31| < 2.00 s [(1/13) + (1/13)]^{1/2}$$

$$s = [(13 - 1) (0.11)^2 + (13 - 1) (0.06)^2 / (13 + 13 - 2)]^{1/2}$$

$$s = 0,09$$

$$0.01 \leq (0.09) (2.00) (0.392)$$

$$0,01 < 0,014$$

Deneysel ortalamaların farkının t'den hesaplanan değerden daha büyük olması iki yöntem arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir.

Bu şekilde diğer organlardaki Se sonuçlarının iki yöntemle karşılaştırılması Tablo 6.15'de yer almaktadır.

Tablo 6.15 GFAAS ve HGAAS ölçüm sonuçlarının istatistiksel karşılaştırılması.

Numune	Selenyum
Bağırsak	0,010 < 0,014
Solungaç	0,03 < 0,05
Kas	0,05 ≤ 0,05
Deri	0,04 < 0,05

İki yöntemin ortalamalarının istatistiksel karşılaştırılması sonucu elde edilen verilere bakıldığında Se sonuçlarının her iki yöntem için bütün doku numunelerinde birbiriyle uyumluluğu olduğu tespit edilmiştir.

Örneklerin çözünürleştirilmesinde kapalı sistem mikrodalga fırın sisteminin kullanılması hem GFAAS hem de HGAAS çalışmalarında yararlı olmuştur. Bu şekilde çözünürleştirme tam gerçekleştirilmiş, sistem kapalı olduğu için buharlaşma kayıpları yok edilmiştir. HGAAS ve GFAAS ile bulunan sonuçlar birbiri ile uyumludur.

Se elementinin uçucu hidrürleri halinde matriksten ayrılarak atomlaştırıcıya ulaşması önemli bir avantajdır. Bu şekilde matriks girişimleri önemli derecede bertaraf edilmiştir.

Analiz süresinin GFAAS'ye göre daha kısa ve maliyetin daha düşük olması gibi özellikler HGAAS'nin çevre örneklerinde As ve Se gibi uçucu elementlerle çalışılırken önemli bir fark yaratmaktadır.

Balıkların doku ve organlarındaki ağır metal birikimi üzerine yapılan birçok çalışmada en yüksek metal birikiminin karaciğer ve solungaç dokusunda olduğu, en düşük birikimin ise kas dokusunda olduğu görülmüştür (Köse, 2007; Yılmaz ve Doğan, 2007; Erdoğan ve Erbilir, 2007; Tekin-Özan ve Kır, 2008; Türkoğlu, 2008; Alhas vd., 2009; Mol vd., 2010).

Yapılan bazı çalışmalar sonucunda, Saroz Körfezi'nde yılda 2 bin ton balık tutulduğu ve tekir balığının 10 ton ile 60 ton arasında tutulduğu belirlenmiştir. Ülkemizin önemli balık yataklarından biri olarak kabul edilen Saroz Körfezi'nde tutulan

balıkların bazılarının bölgede yaşadığı, bazılarının ise göç yollarının körfezden geçtiği belirtilmektedir.

Ege Denizi'nin en tuzlu kesimlerinden birini oluşturan Saroz Körfezi'nde karmaşık girdaplar çizen akıntılar görülür. Bu akıntılar nedeniyle de kendi kendini temizleyen bir körfez konumundadır. Dünya'da kendi kendini temizleyerek temiz kalan beş körfezden biri olduğu ileri sürülmektedir. Suların yüksek oksijen içeriği ve körfeze dökülen akarsuların getirdiği bol besin tuzları nedeniyle tür bakımından zengindir.

Bu çalışma Saroz Körfezi'nde *Mullus surmuletus* (Tekir) balığındaki selenyum konsantrasyonları hakkında bilgi vererek daha önce bu konuda çalışma yapılmadığı için bir eksiği tamamlamıştır.

Sonuç olarak çalıştığımız bölgede gıda zincirinde yer almış olan *Mullus surmuletus* (Tekir)'un yenilebilir kas dokularındaki Se konsantrasyonunun, literatürlerle benzer olduğu, HGAAS ve GFAAS ile bulunan sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu ve kabul edilebilir limitlerin altında olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Ağcasulu, Ö., Sakarya Nehri Çeltikçe Çayı'nda Yaşayan *Capoeta tinca* (Heckel, 1843)'nın Dokularında Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Ankara (2007).
- Akbulut, A., Akbulut, N.E. The Study of Heavy Metal Pollution and Accumulation in Water, Sediment, and Fish Tissue in Kızılırmak River Basin in Environ. Monit. Assess., 521-526 (2009).
- Akgün, M. Sakarya Nehri Çeltikçi Çayı'ndaki Tatlı Su Kefallerinin (*Leuciscus cephalus* L.,1758) Dokularında Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Ankara (2006).
- Akman, S. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara (1980).
- Alam, M.G.M., Tanaka, A., Allinson, G., Laurenson, L.J.B., Stagnitti, F. A Comparison of Trace Element Concentrations in Cultured and Wild Carp (*Cyprinus carpio*) of Lake Kasumigaura, Japan. Ecotoxicology and Environmental Safety, 53, 348-354 (2002).
- Alarcon-Diaz, J.P., Alarcon, M.N., Martinez-Lopez, M.C., Garcia-Lopez, H. Determination of Selenium in Fresh Fish from Southeastern Spain for Calculation of Daily Dietary Intake. J.Agric.Food Chem., 42, 334-337 (1994).
- Alimarin, I.P. Methods for Analysing High Purity Materials, Moscow (1965).
- Alhas, E., Oymak, S.A., Karadede-Akın, H. Heavy metal concentrations in two barb, *Barbus xanthopterus* and *Barbus rajanorum mystaceus* from Atatürk Dam Lake, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment 148: 11-18 (2009).
- Alkemade, C.T.J., Milatz, J.M.W., Appl.Sci.Res.Sect. B,4, 288-289 (1955).

- Amundsen, P., Staldevik, F.J., Lukin, A.A., Kashulin, N.A., Popova, O.A., Reshetnikov, Y.S., 1997. Heavy Metal Contamination in Freshwater Fish from the Border Region Between Norway and Russia. *The Science of the Total Environment*, 201, 211-224.
- Anan, Y., Kunito, T., Tanabe, S., Mitrofanov, I., Aubrey, D.G. Trace element accumulation in fishes collected from coastal waters of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 882-888 (2005).
- Ashoka, S., Peake, B.M., Bremner, G., Hageman, K.J. Distribution of trace metals in a ling fish fillet. *Food Chemistry*, 125, 402-409 (2011).
- Aström, O. *Analytical Chemistry*, 54, 190-193 (1982).
- Baysal A. Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (2005).
- Beyazıt, N., Peker, İ. Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri. I. Atık Su Sempozyumu, 22-24 Haziran 1998, Kayseri (1998).
- Braun, R.D. *Introduction to Instrumental Analysis*, Mc-Graw-Hill International Editions, Singapore (1987).
- Broekaert, J.A.C. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- Celiloğlu-Begenirbaş, A.S. Porsuk Çayı (Kütahya Bölümü)'ndeki Tatlısu Midyesi (*Unio sp.*)'nde Bazı Ağır Metallerin Araştırılması. Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 47s. Eskişehir (2002).
- Chu, R.C., Barron, G.P., Baumgarner, P.A.W. *Analytical Chemistry*, 44, 1476-1479 (1972).
- Çiçek, A. ve Koparal, A.S., "Porsuk Baraj Gölü'nde yaşayan *Cyprinus carpio* ve *Barbus plebejus*'da kurşun, krom ve kadmiyum seviyeleri", *Ekoloji Çevre Dergisi*, 39: 3-6 (2001).

Çepel, N. “Ekolojik sorunlar ve çözüm önerileri”, Tubitak Popüler Bilim Kitapları, 183, (2003).

Cullen, M. Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, CRC Pres, Boca Raton (2003).

Dedina, J., Tsalev, D.L. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Wiley, New York (1995).

Dedina, J., Frech, W., Lundberg, E., Cedergrén, A. J.Anal.At.Spectrom., 4, 143-148 (1998).

Dittrich, K., Mandry, R. Part I Analytical results, Analyst, 111, 269-275 (1986).

Duran, A. AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi, Doktora Tezi, Tokat (2010).

Ege, A. Deniz Suyu ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin $Al(OH)_3$ ile Birlikte Çöktürülerek Ayrılması ve FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (2005).

Erdoğan, Ö., Erbilir, F. Heavy metal and trace elements in various fish samples from Sır Dam Lake, Kahramanmaraş, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment 130: 373–379 (2007).

Gündüz, T. Instrumental Analiz, 9-10 (2002).

Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechens, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Radziuk, B. J.Anal.At.Spectrom., 12,617-627 (1997).

Harnly, J.M. J.Anal. At. Spectrom., 14, 137-146 (1999).

Holak, W. Anal. Chem., 41, 1712-1713 (1969).

Hou, X., Levine, K.E., Salido, A., Jones, B.T., Ezer, M., Elwood, S., Simeonsson, J.B. Analytical Science, 17,175-180 (2001).

Hou, X., Jones, B.T. Spectrochim. Acta Part B, 57, 659-688 (2002).

Hu, F.B., Cho, E., Rexrode K.M., Fish and Long –Chain n-3 Fatty Acid Intake and Risk of Coronary Heart Disease and Total Mortality in Diabetic Women.Circulation

107:1852-1857, 2003.

Jackson, W.K. Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York (1999).

Jones, J.R., J.B., Case, V. W., 1990. Samplin, Handling and Analysing Plant Tissue Samples. Chapter 15 In R.L. Westerman (ed) Soil Testing and Plant Analysis (Third edition) P: 390-420 SSSA Madison U.S.A

İnan, V. Batı Anadolu Göllerinde (Apolyont-Manyas-Eğirdir-Çivril ve Marmara) Yaşayan Tatlısu İstakozunda (*A. leptodactylus* Esch. 1823) Bazı Ağır Metal Birikimleri ve Bu Elementlerin Toksik Etkilerinin Araştırılması. Ege Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 82s. Bornova-İzmir (1991).

İnce, M. Ultra eser düzeydeki ağır metallerin amberlite-XAD ile önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi (2005).

Kaiser, H. Pure Appl.Chem.,34,35 (1973).

Kan, K.T. Anal.Lett., 6, 603-611 (1973).

Karadede, H., and E. Ünlü. 2000. Concentrations of Some Heavy Metals in Water, Sediment and Fish Species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. Chemosphere. 41: 1371-1376.

Karataş, M., Seker, Y., Heavy metal levels in tissues of *Cyprinus carpio* from Kaz Lake in Tokat, Turkey. Asian Journal of Chemistry 20 (4): 3310-3312 (2008).

Karataş, M. Evaluation of heavy metals in fishes (*Cyprinus carpio* and *Barbus plebejus*) of Bedirkale Dam lake, Turkey. Asian Journal of Chemistry 20 (7): 5741-5744 (2008).

Köse, E. Enne Barajı'nda yaşayan balıklarda ağır metal birikiminin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya (2007).

Kır, Ğ., Tekin-Özan, S., Barlas, M. Heavy Metal Concentrations in Organs of Rudd, *Scardinius erythrophthalmus* L., 1758 Populating Lake Karatağ-Turkey. Fresen. Environ. Bull., 15 (1), 25-29 (2006).

- Kirkbright, G.F., Taddia, M. *Anal.Chim.Acta*, 100, 145-150 (1978).
- Krivan, V., Petrick. K. *Fresenius J.Anal.Chem.*, 336, 480-483 (1990).
- Knudson, K.J.,Christian, G.D. *Anal. Lett.*, 6, 1039-1054 (1973).
- L'vov, B.V. *Spectrochim.Acta Part B*,17, 761-770 (1961).
- L'vov, B.V. *Spectrochim.Acta Part B*,39, 149-157 (1984).
- Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75 edition, CRC pres, Boca Raton, 1994.
- Lajunen, L.H.J., Merkkiniemi, T., Hayrynen, H. *Talanta*, 31, 709-713 (1984).
- Lajunen, J.L.H.J. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992).
- Luna, A.S., Sturgeon, R.E. *De Compos RC*, 72, 3523-3531 (2000).
- Massman, H. *Comparison of Atomic Absorption and Atomic Fluorescence in graphite cuvettes*, *Spectrochim Acta Part B*, 23, 215-226 (1968).
- Mcintosh, S., Li, Z., Carnrick, G.R. *Spectrochim. Acta Part B*, 47, 897-906 (1992).
- Medeiros, R.J., Dos Santos, L.M.G., Freire, A.S., Santelli, R.E., Braga, A.M.C.B., Krauss, T.M., Jacob, S.C. *Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. Food Control*, 23, 535-541 (2012).
- Mendil, D., Uluözlü, Ö.D., *Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. Food Chemistry* 101: 739-745 (2007).
- Minczewski, J. *Acta Chim:Acad.Sci.Hung.*, 34, 123 (1962).
- Minczewski, J., Chwastowska, J., Dbycynski, R. *Seperation and Preconcentration Methods in İnorganic Trace Analysis*, John Wiley and Sons, New York (1982).
- Mindak, W.R., Dolan, S.P. *Determination of Arsenic and Selenium in Food using a Microwave Digestion-Dry Ash Preparation and Flow Injection Hydride Generation*

Atomic Absorption Spectrometry. J.of Food Composition and Analysis, 12, 111-122 (1999).

Mol, S., Özden, Ö., Oymak, S.A., Trace metal contents in fish species from Atatürk Dam Lake (Euphrates, Turkey). Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 10: 209-213 (2010).

Moor, C., Lam, J.W.H., Sturgeon, R.E. J.Anal.At.Spectrom., 15, 143-149 (2000).

Nakahara, T. Prog. Anal. At. Spectrose., 6, 163-223 (1983).

Narasaki, H., Ikeda, M. Anal.Chem., 56, 2059-2063 (1984).

Onsanit, S., Ke, C., Wang, X., Wang, K.J., Wang, W.X. Trace elements in two marine fish cages in Fujian province, China. Environmental Pollution, 158, 1334-1342 (2010).

Özdemir, N., Yılmaz, F., Tuna, A.L., Demirak, A. Heavy metal concentrations in fish (Cyprinus carpio and Carassius carassius), sediment, and water found in the Geyik Dam Lake, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin 19: 798-804 (2010).

Özden, Y. Enne ve Porsuk Barajı Sedimentine Bağlı Ağır Metallerin Cyprinus Carpio' nun Değişik Dokularına Biyoakümüülasyonunun Araştırılması. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Kütahya (2008).

Özkan, F., Göçer, M., Karayakar, F., Koyuncu, E., Dönmez, E., Sağlamtimur, B., Mersin Yöresinde Ekonomik Değere Sahip Çipura (Sparus aurata L., 1758), Barbun (Mullus barbatus L., 1758) ve Kefal (Mugil cephalus L., 1758) Türlerinde Bakır, Çinko ve Kadmiyum Birikimi. IX. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 17-19 Eylül 1997, Eğirdir-Isparta (1997).

Özmen, H., F., Külahçı, A., Çukurovalı, and Doğru, M. Concentrations of Heavy Metal and Radioactivity in Surface Water and Sediment of Hazar Lake (Elazığ, Turkey). Chemosphere. 55: 401-408 (2004).

Perkin Elmer Handbook, Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, 2000

Pierce, F.D., Brown, H.R. Anal.Chem., 48,693-695 (1976).

Prichard, E., MacKay, M., Points, J. Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).

Rashed, M.N. 2001. Monitoring of Environmental Heavy Metals in Fish From Nasser Lake. Environment International. 27: 27-33

Rodden, C.J. Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Mc-Graw Hill, New York (1950).

Schuetz, M. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum source atomic absorption, Ph.D.Thesis, Technical University of Berlin, Germany (1997).

Skoog, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Saunders College Publishing, Philadelphia (1985).

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. Enstrümental Analiz İlkeleri, 1.Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara (1998).

Skoog, D.A., Holler, F.J., West, M.D., Crouch, S.R. Analitik Kimya Temel İlkeleri, 8.Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara (2004).

Slavin, W., Manning, D.C. At.Spectrosc., 2, 137-145 (1981).

Smith, A.E. Analyst, 100, 300-306 (1975).

Sturgeon, R.E., Liu, J., Boyko, V.J., Luong, V.T. Anal.Chem., 68, 1883-1887 (1996).

Tao, G.H., Sturgeon, R.E. Spectrochim.Acta Part B, 54, 481-489 (1999).

Tekin-Özan, S., Kır, G., Barlas, M. Balıklarda Ağır Metal Birikimi ve Etkileri. Tabiat ve İnsan Dergisi, 38 (1), 23-33 (2004).

Tekin-Özan, S., Kır, İ. And Barlas, M. Barlas. 2004. Determination of some heavy metals in water of Kovada Lake (Isparta) and pike perch (*Stizostedion lucioperca* L., 1758), (in Turkish). I. Ulusal Limnoloji Çalıştayı, İstanbul Üniversitesi, 16-19 Mayıs 2004, Sapanca.

Tekin-Özan, S., Kır, İ. Seasonal variations of heavy metals in some organs of Carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) from Beyşehir Lake (Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment* 138: 201-206 (2008).

Thompson, K.C., Thomerson, D.R. *Analyst*, 99, 595-601 (1974).

Tslev, D.L. *J.Anal.At.Spectrom.*, 14, 147-162 (1996).

Tuncay, Y. Kovada Gölü'nde Yağayan Istakozlarda (*Astacus leptodactylus* Eschscholtz, 1823) Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Isparta (2007).

Tunç, M. Biyolojik sınırlarda bazı eser elementlerin tayini ve metod geliştirme, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi (2006).

Topçuoğlu, B., Önal, M.K., Arı, N. Toprağa Uygulanan Kentsel Arıtma Çamurunun Domates Bitkisine Etkisi I. Bitki Besinleri ve Ağır Metal İçerikleri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. 16(1): 87-96 (2003).

Toroğlu, S. Aksu (Kahramanmaraş) Nehrinin Bakteriyolojik Kirlilik Düzeyinin Belirlenmesi ve Enterobacteriaceae Üyelerinde Antibiyotik ve Ağır Metal Dirençliliği. Basılmamış Doktora Tezi, Ç.Ü. Fen Bil. Enst., Adana (2003).

Türkoğlu, M. Van Gölünden alınan su, sediment ve İnci Kefali (*Chalcalburnus tarichi*, Pallas, 1811) örneklerinde bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Van (2008).

Usero, J., C. Izquierdo, J. Morillo, and I. Gracia. 2003. Heavy Metals in Fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from Salt Marshes on the Southern Atlantic Coast of Spain. *Environmental International*. 1069: 1-8.

Üstün, G.E., The assessment of heavy metal contamination in the waters of the Nilüfer Stream in Bursa. *Ekoloji* 20 (81): 61-66. (2011)

Walsh, A. *Spectrochim. Acta*, 7, 108-117 (1955).

Welz, B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany (1999).

Welz, B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.(1999).

Welz, B. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim (1985).

Welz, B., Melcher, M. Spectrochim. Acta Part B, 36, 439-462 (1981).

Welz, B., Melcher, M. Analyst, 109, 569-572 (1984).

Welz, B., Schubert-Jacobs, M. J.Anal.At.Spectrom., 1, 23-27 (1986).

Woodriff, R., Ramelov, G. Spectrochim. Acta Part B, 23, 665-667 (1968).

Yazkan, M., Özdemir, F., Gölükcü, M., 2004. Antalya Körfezinde Avlanan Bazı Yumuşakçalar ve Karideste Cu, Zn, Pb ve Cd İçeriği. Turk. J. Vet. Anim. Sci. 28, 95-100.

Yıldız, A., Genç, Ö. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (1993).

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (1997).

Yılmaz, A.B., Doğan, M. Heavy metals in water and in tissues of Himri (*Carasobarbus luteus*) from Orontes (Asi) River. Environmental Monitoring and Assessment 144: 437-444 (2007).

Yoe, J.H., Koch, H.J. Trace Analysis, Wiley, New York (1957).

Zhang, L.,Ni, Z.M., Shan, X.O. Spectrochim. Acta Part B, 44, 751-758 (1989).

ÖZGEÇMİŞ

Yusuf KAYAALP 10 Ekim 1987 yılında Eruh'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Denizli Atalar İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2005 yılında Denizli Anafartalar Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nden mezun oldu. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdi. Aynı Yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya dalında yüksek lisansa başladı.