

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEHİR İÇİ TOZ VE HAVA ÖRNEKLERİNDE
TOKSİK METAL MİKTARLARININ TAYİNİ

HAZIRLAYAN

Ensar EREL

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet YAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

ELAZIĞ - 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEHİR İÇİ TOZ VE HAVA ÖRNEKLERİNDE
TOKSİK METAL MİKTARLARININ TAYİNİ

HAZIRLAYAN

Ensar EREL

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet YAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP)
tarafından desteklenmiştir. (FÜBAP Proje No:1204)

ELAZIĞ - 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞEHİR İÇİ TOZ VE HAVA ÖRNEKLERİNDE
TOKSİK METAL MİKTARLARININ TAYİNİ

Ensar EREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince tecrübesini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalıőmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Muharrem İNCE ve Olcay KAPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Kimya Bölümünün laboratuvarlarını kullanmama imkan sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Mustafa BOYBAY'a teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme, teşekkür ederim.

Ensar EREL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
TABLolar LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1.GİRİŞ.....	1
2. HAVADAKİ PARTİKÜLLERİN BİLEŞİMİNİN SAĞLIK ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	3
2.1. Eser elementlerin canlılar üzerindeki etkisi.....	3
2.1.1 Kurşunun Canlılar üzerindeki Biyolojik etkisi.....	3
2.1.2. Çinkonun Canlılar üzerindeki Biyolojik etkisi.....	5
2.1.3. Bakırın Canlılar üzerindeki Biyolojik etkisi.....	6
2.1.4. Nikelin Canlılar üzerindeki Biyolojik etkisi.....	7
2.1.5. Demirin Canlılar üzerindeki Biyolojik etkisi.....	7
2.2. Partiküller.....	9
2.2.1 Partiküllerin Bileşimi.....	9
2.2.2. Partikül Büyüklüğü.....	10
2.2.3. Partikül Konsantrasyonu.....	11
2.3. Havada eser metal tayini konusunda yapılan çalışmalar.....	11
3. ZENGİNLEŞTİRME (ÖNDERİŞTİRME).....	14
3.1. Eser Verimi.....	14
3.2. Zenginleştirme Faktörü.....	15
3.3. Zenginleştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı.....	15
3.4. Zenginleştirme Teknikleri.....	16
3.5. Katı faz ekstraksiyonu (Adsorpsiyon).....	18
3.5.1. Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	19
3.5.2. Aktif Karbon İle Zenginleştirme.....	20
3.5.3. XAD Kopolimerleri.....	21
3.6. Maskeleyme.....	24

4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	25
4.1. Absorpsiyonun Esasları.....	25
4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	27
4.2.1. Işık Kaynakları.....	27
4.2.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	28
4.2.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	29
4.2.1.3. Kaynak Modülasyonu.....	30
4.2.2. Atomlaştırıcı.....	30
4.2.2.1. Alev Atomlaştırma.....	31
4.2.2.1.1. Alev Tipleri.....	32
4.2.2.1.2. Alevin Yapısı.....	32
4.2.2.1.3. Sıcaklık Profilleri.....	34
4.2.2.1.4. Alev Absorbans Profilleri.....	34
4.2.2.1.5. Alev Atomlaştırıcılar.....	35
4.2.2.1.6. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri.....	36
4.2.2.2. Elektrotermal Atomlaştırma.....	36
4.2.2.3. Hidrür ve Soğuk-Buharlı Atomlaştırma.....	37
4.2.3. AAS’de Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi) ve Dedektör.....	38
4.3. AAS Cihazının dizaynı.....	38
4.3.1. Tek-Işın Yollu Cihazlar.....	38
4.3.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar.....	39
4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	40
4.4.1. Kimyasal Girişimler.....	40
4.4.1.1. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu.....	41
4.4.1.2. Ayrışma Dengeleri.....	41
4.4.2. İyonlaşma girişimleri.....	43
4.4.3. Spektral Girişimler.....	43
4.4.3.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi.....	44
4.4.3.2. Sürekli Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi.....	44
4.4.4. Zemin girişimi.....	45
4.4.4.1. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme.....	46
4.4.4.2. Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme.....	46
4.4.5. Fiziksel girişimler.....	47
4.5. AAS’de Nicel Analiz.....	48
4.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	48

4.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	48
4.5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları ve Bazı Analitik Terimler.....	48
4.5.3.1. Gözlenebilme Sınırları.....	48
4.5.3.2. Doğruluk.....	49
4.5.3.3. Kesinlik.....	49
4.5.3.4. Standart Sapma.....	49
4.5.3.5. Ortalama Değerin Güvenilirliği.....	50
4.5.3.6. Duyarlılık.....	51
4.5.3.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık.....	51
4.5.3.8. Sinyal/Gürültü Oranı.....	51
5. MATERYAL- METOT.....	52
5.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler.....	52
5.2. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması.....	53
5.2.1. Ni, Cu, Fe, Zn ve Pb Standart Çözeltilerinin hazırlanması.....	53
5.2.2. Kompleksleştirici Reaktifin Hazırlanması.....	53
5.2.3. Adsorbanların hazırlanması.....	54
5.2.3.1. XAD-7 nin hazırlanması.....	54
5.2.3.2. Tiyoüresulfonamid polimerik reçinesi adsorbanının hazırlanması.....	56
5.2.3.3. Aktif Karbonun Hazırlanması.....	57
5.2.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	57
5.3. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi.....	58
5.4 Hava örneklerinin alınması, zenginleştirilmesi ve Analizi.....	60
5.5. Toprak/Toz örneklerinin alınması, zenginleştirilmesi ve analizi.....	65
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	66
KAYNAKLAR.....	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Herhangi bir örnekte tayin için uygulanabilecek işlem basamakları şeması.....	17
Şekil 3.2. Adsorpsiyonla zenginleştirmede işlem basamakları.....	19
Şekil 4.1. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.....	28
Şekil 4.2. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.....	28
Şekil 4.3. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti.....	30
Şekil 4.4. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	31
Şekil 4.5. Bir alevin bölgeleri.....	33
Şekil 4.6. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C).....	34
Şekil 4.7. Üç elementin alev absorbans profili.....	35
Şekil 4.8. Bir Laminar Akışlı Bek.....	36
Şekil 4.9. Atomik absorpsiyon spektrometri için hidrür oluşumu ve atomlaştırma sistemi.....	37
Şekil 4.10. Tipik Alev Spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım (b) Çift-ışın yollu tasarım..	39
Şekil 4.11. Sürekli kaynak zemin düzeltme sisteminin şeması.....	45
Şekil 4.12. Yüksek ve düşük akımlarda çalıştırılan oyuk katot lambaları için emisyon çizgi profilleri.....	47
Şekil 5.1. Hava örneklerinin alınmasında kullanılan düzenek.....	53
Şekil 5.2. PAR.....	54
Şekil 5.3. Cupferron.....	54
Şekil 5.4. XAD-7 ile zenginleştirme işlemi basamakları.....	55
Şekil 5.5. XAD-7'nin hazırlanması.....	56
Şekil 5.6. Tiyoüresulfonamid.....	56
Şekil 5.7. Pb ve Ni için kalibrasyon grafiği.....	58
Şekil 5.8. Cu için kalibrasyon grafiği.....	59
Şekil 5.9. Fe için kalibrasyon grafiği.....	59
Şekil 5.10. Zn için kalibrasyon grafiği.....	60
Şekil 5.11. Çaydaçıra noktasında zamana bağlı olarak metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim.....	62
Şekil 5.12. Çaydaçıra noktasında zamana bağlı olarak metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim.....	62
Şekil 5.13. Çaydaçıra noktasında zamana bağlı olarak Çinko konsantrasyonlarında gözlenen değişim.....	63

Şekil 5.14. Çimento noktasında zamana bağlı olarak Metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim.....	63
Şekil 5.15. Çimento noktasında zamana bağlı olarak Metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim.....	64
Şekil 5.16. Çimento noktasında zamana bağlı olarak Çinko konsantrasyonlarında gözlenen değişim.....	64

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Asya kıtasının çeşitli bölgelerinde ki ortalama metal konsantrasyonları.....	12
Tablo 3.1. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu.....	20
Tablo 3.2. XAD kopolimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	22
Tablo 3.3. XAD kopolimerleri tarafından tutulan çözücü miktarları.....	23
Tablo 4.1. Bazı Elementlerin N_i / N_o Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi.....	26
Tablo 4.2. Alevin özellikleri.....	32
Tablo 4.3. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).	50
Tablo 5.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.....	52
Tablo 5.2. Farklı pH değerlerinde tampon hazırlanması.....	57
Tablo 5.3. Farklı pH'larda tampon hazırlanması.....	58
Tablo 5.4. Farklı tarihlerde, önceden tespit edilen noktalardan alınan hava örneklerinde bulunan metal konsantrasyonları, ng/m^3	61
Tablo 5.5. Elazığ çevre yolunda önceden tespit edilen noktalardan alınan yüzey toprağı/tozları örneklerinde bulunan metal konsantrasyonları, $\mu g/gr$	65

KISALTMALAR

PTWI : Provisional Tolerable weekly intake.

TDI : Tolerable daily intake.

ADI : Acceptable daily intake.

PAR : [(4-(2-Piridilazo)Resercinol.

Cupferron : N-Nitrozo-N-fenilhidroksilamin.

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometre.

FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre.

NAA : Nötron aktivasyon analizi.

APDC : Aminopridilditiyo karbomat.

WHO : [World Health Organization](#).

[XRF](#) : X-ray Fluorescence.

[EDTA](#) :Etilendiamin tetra asetik asit.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞEHİR İÇİ TOZ VE HAVA ÖRNEKLERİNDE TOKSİK METAL MİKTARLARININ TAYİNİ

Ensar EREL

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

2007, Sayfa: 70

Solumayla alınan toksik metallerin ağız yoluyla alınanlara göre daha büyük miktarları kana geçtiği halde hava örneklerindeki metal tayinleri konusunda gıdalardakine göre daha az çalışma vardır. Bunun sebepleri arasında hava örneğini almadaki güçlükler ve yine havada bu metallerin düşük konsantrasyonları sayılabilir.

Bu çalışmada, nüfusu 300 000 e yaklaşan Elazığ şehir merkezindeki hava örnekleri jeneratör, hava pompası ve yıkama şişelerinden oluşturulan düzenek yardımıyla alınarak içindeki metaller absorpsiyon çözeltilerinde tutuldu. Absorpsiyon çözeltileri olarak tiyoüresulfonamid polimerik reçinesi, XAD-7-PAR ve aktif karbon-cupferron karışımları ardışık olarak kullanıldı. Böylece tutulan metaller süzme, asitle çözme ve santrifüjleme işlemlerinden sonra AAS ile tayin edildi. Yine şehir merkezinde bulunan çevre yolunda yüzeydeki toz örneklerinin de metal analizleri yapılarak birlikte değerlendirildi.

Elde edilen sonuçlardan, Pb ve Ni in kaloriferlerin yanmasından kaynaklanan baca gazlarından önemli oranda çevreyi kirlettiği bulundu. Havadaki Fe ve Cu derişimleri kış ve yaza göre önemli oranda değişmezken Pb, Ni ve Zn derişimlerinde kışa göre yazın azalmalar gözlemlendi. Ayrıca fırtınalı havalarda metal derişimlerinin aşırı artabileceğini gösteren sonuçlar bulundu. Yüzey tozlarının fırtınalı havalarda solunabilen havaya geçebildikleri dikkate alındığında bu tozlarda tayin edilen metal konsantrasyonlarının, hava partiküllerinde müsaade edilen metal derişimlerinden daha büyük olduğu gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: toksik metaller, hava analizi, atomik absorpsiyon, toz analizleri, önderiştirme

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF TOXIC METAL CONCENTRATIONS IN CITY DUST AND AIR SAMPLES

Ensar EREL

Firat Universty

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2007, Page: 70

In spite of higher amounts of the intake toxic metals by inhalation are observed by blood than by nutrition, there are less study on the determinations of metals in air samples than in food samples. Among the reasons of this situation, the difficulty in obtaining air sample and very lower metal concentrations in air samples can be considered.

In this study, air samples in center of Elazığ city were obtained by using the mechanism constituted from generator, air blower and washing flask. So, the metals in air samples were remained in absorption solution.

The suspensions of thiourea sulfonamide polymeric resin, XAD-7-PAR and activated carbon-cupferron were used as absorption solution, sequentially.

After filtration, decomposition and centrifugation, the metals were determined by means of Atomic Absorption Spectrometer (AAS). Furthermore, metal analysis in surface dusts obtained from the study area were carried out and evaluated together with.

As it can be seen from the results, Pb and Ni emitted from chimney of central heating system were found as significantly higher than the other sources. While Fe and Cu concentration in air samples are not depending on season, higher Pb, Ni and Zn concentrations were found in winter in compared to in summer season.

In addition, it was found that metal concentrations in air can enhance in storm weathers. Due to metals in surface dusts can be passed to inhaled air at the storm weathers, metal concentrations in some surface dusts were found to be higher than the allowable metal concentrations.

Keywords: Toxic metals, Air Analysis, Atomic Absorption, Dust Analysis, Preconcentration.

1. GİRİŞ

Organizmaya alınan hem gerekli hem de gerekli olmayan veya toksik etki gösteren diğer bileşiklerin kana karışması onların fizikokimyasal özelliklerine büyük oranda bağlıdır. Özellikle gaz fazında solunum yoluyla vücuda alınan bileşikler ağız yoluyla alınan bileşiklerden farklı bir absorpsiyon yolu izlerler ve akciğerlerden direk kana karışırlar. Çevreye yayılan kurşun, nikel gibi toksik ve diğer metaller havadaki partiküller tarafından adsorplanarak ve/veya absorplanarak taşınırlar. Partikül büyüklüğü 10 mikrometreden küçük partiküller akciğerlere kadar ulaşabildiklerinden küçük konsantrasyonlarda da olsa zamanla birikerek ileriki yaşlarda ciddi problemlere neden olabilirler. Bu nedenlerle hava ve toz örneklerindeki toksik metal konsantrasyonlarının belirlenmesi diğer örneklere göre daha büyük öneme sahiptir. Yine bu nedenle, teneffüsle alınabilen toz ve hava örneklerinde müsaade edilen toksik metal derişimleri katı ve sıvı örneklerinkine oranla daha düşüktür. Solunabilen havadaki partiküllerde müsaade edilen metal konsantrasyonları aşağıdaki gibidir.

Cd: 0.2 ppm, Pb: 0.15 ppm, Ni: 1.0 ppm, Zn: 5 ppm, Fe: 10 ppm

Bunun dışında bazı metallerin havada müsaade edilen konsantrasyonları $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Örneğin Pb için bu değer $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tür.

Yine bu toksik metallerin 70 kg'lık bir insan için haftalık ve günlük geçici olarak (PTWI, TDI ve ADI) alınabilecek sınır değerleri aşağıda verilmiştir.

<u>Element</u>	<u>Haftalık alınma sınırı</u>	<u>Günlük alınma sınırı</u>
Cd (PTWI)	350 μg	49 $\mu\text{g}/\text{gün}$
Pb (PTWI)	1750 μg	250 $\mu\text{g}/\text{gün}$
Ni (TDI)		350 $\mu\text{g}/\text{gün}$
Cu (ADI)		2-4 $\text{mg}/\text{gün}$
Zn	1960 mg	17.5 $\text{mg}/\text{gün}$

Ağız yoluyla alınan örneklerdeki toksik metal analizleri konusunda ülkemizde oldukça fazla çalışma yapılmasına rağmen hava örneklerinde böyle çalışmalar çok daha azdır. Bunun nedeni hem hava örneklerinin alınmasındaki zorluklar hem de havadaki toksik metal derişimlerinin çok düşük olmasındandır.

Özellikle son yıllarda kalitesiz kömürün yakılması ve çimento fabrikasının Elazığ'ın ortasında kalması sebebiyle bu fabrikadan ve bacalardan çevreye yayılan eser (100 ppm den düşük), hatta ultra eser konsantrasyondaki (1 ppm den düşük) toksik elementlerin tayinini

zorunlu kılmaktadır. Bölümümüzde daha önce yapılan çalışmalarda (1) çimento tozlarında majör ve/veya minör bileşenler tayin edilmiştir.

Bu çalışmada Elazığ'ın çeşitli noktalarından (çevre yolunun çeşitli noktaları ve Harput) hava pompası ile belli hacimdeki hava örnekleri absorpsiyon çözeltilerinden geçirildi. Havadaki metaller yıkama şişelerindeki absorpsiyon çözeltilerindeki reaktiflerle tutularak zenginleştirildi. Elüsyondan sonra elde edilen berrak çözeltilerin metal içerikleri atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile tayin edildi. Bu çalışma sonucunda bulunan metal konsantrasyonlarından özellikle kaloriferlerin yandığı kış aylarında Pb ve Ni derişimlerinin önemli derecede yüksek olduğu gözlemlendi. Ayrıca kum fırtınası benzeri fırtınalarla da uzak yerlerdeki kirleticilerin şehir merkezindeki insanları tehdit ettiği sonucuna varıldı. Aynı bölgedeki yüzey toprağı/tozlarında yapılan analiz sonucunda ise özellikle çimento fabrikasının ürünün taşındı doğu kapısında önemli oranda büyük Cd ve Pb konsantrasyonları bulundu. Bu çalışma ile havadaki düşük konsantrasyonlardaki metallerin tayini mümkün olmuştur.

2. HAVADAKİ PARTİKÜLLERİN BİLEŞİMİNİN SAĞLIK ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Solunumla organizmaya alınan partiküllerin 10 µm'den büyük olanlar, burun kılları ve sümüksü maddesi ile tutulurken 10 µm'den küçük olanlar akciğerlerin girişine kadar taşınırlar, bunlardan 5 µm'den büyük olanlar akciğerlerin girişindeki silialar tarafından tutulurken küçük olanlar bu siliaları geçerler. Havadaki partiküller Cd, Cr, As, Ni ve Hg gibi inorganik toksik elementlerin yanısıra halokarbon gibi organik toksik maddeleri de akciğerlere taşıyabilirler. Hava partiküllerindeki kurşun 0,15 ppm'i geçmesi durumunda beyinde hasar, kırmızı kan hücrelerinde azalma (anemi), kol ve bacaklarda felç gibi hastalıklar görülebilir.

Hava partiküllerindeki Ni'nin 1ppm'i geçmesi durumunda deride döküntü, sürekli maruz kalınması durumunda sinüs veya akciğer kanseri görülür. 1 ppb'lik nikelkarbonille maruz kalmada bulantı, kusma ve muhtemel ölüm gözlenebilir.

Fe'nin hava partiküllerindeki konsantrasyonu 10 ppm'i geçmesi halinde siderosis veya karaciğer hastalığı görülebilir.

Zn'nin hava partiküllerindeki konsantrasyonu 5 ppm'i geçmesi durumunda ateş, kaslarda acı, bulantı ve kusma gözlenebilir (2).

2.1 Eser Elementlerin Canlılar Üzerindeki Etkisi

2.1.1 Kurşunun Canlılar Üzerindeki Biyolojik Etkisi

Kurşun insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir (3). Son zamanlarda Pb' nin beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta insanlarda IQ değerinin düşmesine de neden olduğu rapor edilmiştir (4). Kurşun aşırı toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir (5).

Pb zehirlenmesinin belirgin özelliklerinden kansızlık, karın boşluğunda sancı (colic), neuropathy, verimsizlik (sterility) ve komadan eski çağlardan beri (Hippocrates ve Nikander) söz edilmiştir. Kadmiyumun zararlı etkisi ise 2. Dünya savaşından sonra Japonya da belirtilmiştir. Yaygın kullanımı ve olumsuz etkileri nedeniyle Pb daha çok çalışılmıştır. Günümüzde, Pb yayan kaynaklar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

1- Benzine ilave (yakın zamanda kaldırıldı)

2- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi

3- Gıda teneke kutularının lehimlenmesi.

4- Pb temelli boyalar (1940'a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya= $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$)

5- Seramik sır tabakası (SiO_2 'ye PbO katkı olarak kullanılması).

6000 yıldan beri insan aktivitelerinde kullanılan kurşunu eski toplumlar tepsisi (sini) gibi mutfak gereçleri ve diğer süslü eşyaların yapımında kullanmışlardır. Düşük erime noktası, yumuşaklığı ve kimyasal bileşikleri oluşturmaya olan yatkınlığı nedeniyle su borusu, lehim, pirinç eşya, kristal, boya, kablo (yeraltında), seramik ve pil-batarya gibi yüzlerce üründe kullanılmaktadır.

1923' te, General Motor kimyacısı olan Thomas Miggely tetraetil kurşun bileşiğinin vuruntuyu önleyici ve motor gücünü arttırıcı özelliğini keşfetti. Bu şirket tetraetil kurşun üretmeye başlayınca işçilerde ölüme kadar varan rahatsızlıklar görüldü. Buna rağmen 70 yıl süreyle kurşunlu benzin kullanılmaya devam edildi. Ancak Kanada 1980' de Pb yerine Mn'yi kullanarak kurşunsuz benzine geçerken, ülkemiz dahil çok sayıda ülke 1990-2000' lerden sonra kurşunsuz benzine geçti. Kurşunun Zararlı etkisinin anlaşılması sonucu, İskandinav ülkeleri 1980'lerde içme suyu şebekesinde Pb yerine Cu boruları kullanmaya başladılar.

Organizmaya alınan metallerin kana geçmesi ağız veya solunum yoluyla alınmasına büyük oranda bağlıdır. Ağız yoluyla alınan Pb'nin absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir. Koyun ve tavşanlarda bu daha da azdır (% 1.3 ± 0.8). Nefesle alınan Pb'un ise %30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb deriden difüzyonla da kana geçer. Kana geçen Pb'nin % 99'u eritrositlerde %1'i ise serum ve plazmada toplanır. Plazmadaki Pb konsantrasyonu direk beyin, akciğer, dalak, böbrek, diş ve kemiklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kan Pb konsantrasyonu sadece 3-5 haftalık alınan Pb'yi yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıla kadardır. Pb'nin placentel bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. haftasından itibaren doğuma kadar bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb'nin % 99 dan fazlası iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb'nin absorpsiyonu ve alıkonulması diyetdeki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. Ca ve P'nin normalden az alınması vücut dokularında Pb'nin alıkonulmasını arttırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb'nin toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki Pb konsantrasyonları kontrol grubuna göre 20 kez

artmıştır. Co ve Mn eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe'den çok az, Cu eksikliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0,5 gibi çok yüksek Pb seviyeleri plazma Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok küçük oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir insan tarafından dışkı ve idrarla atılan Pb miktarının günde 0.03-0.32 mg olduğu belirtilmiştir. Böbreklerde Pb'nin mitokondrial toplanması; mitokondriadaki ADP-mitokondriadaki uyarılmış nefesin Pb ile kuluçka süresinden sonra tamamen yok edildiğinden dolayı böbrek fonksiyonlarına zarar verir. Kemiklerdeki Pb'nin hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Hamilelikte kemiklerde depolanan Pb'nin hareket etmesi sonucu Pb plasentaya ait engeli aşarak bebeğe zarar verir (4).

Pb zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlar, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatına neden olmaktadır. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren Heme grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların Pb toleransı daha düşük olduğundan, Pb'nin merkez sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır (6).

İnsan ve hayvanların metal kaynağı genellikle yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller toprak ve su yoluyla geçmektedir. Canlılar için toksik olan Pb'nin biyolojik örneklerdeki konsantrasyonları genellikle ppb düzeyindedir. Kurşunun vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki miktarlarının tayinini önemli kılmıştır (3, 7).

2.1.2. Çinkonun Canlılar Üzerindeki Biyolojik Etkisi

Çinko çok sayıda enzimi aktive ettiğinden dolayı insanlar için gerekli bir mikro besleyici elementtir. Fonksiyonları arasında DNA bağlı proteinleri içeren 3000' den fazla çinko içeren transkripsiyonel (kopyalama) faktörünün bir bileşeni olması, süperoksit dismutası da (SOD) içeren 300' den fazla enzimde yer alması sayılabilir (5).

Yetersiz çinko alımında veya düşük biyoyararlılığında, gelişmede gerilik ve hatta cücelik gibi durumlarla karşılaşılabilir. Ayrıca; çinko eksikliğinde yaraların zor kapanması ve hatta karaciğer sirozuna neden olmaktadır (8).

Gerekliliğinin yanı sıra çinkonun aşırı alınması durumunda zararlı etkisinin de olabileceği belirtilmiştir. Normal beslenme ile fazlalığı oluşması pek olası olmamakla birlikte ilaç şeklinde günde 100–150 mg olarak alındığında bazı belirtiler ortaya çıkar. Bunlar;

- ✓ Mide tahrişine bağlı olarak bulantı, kusma ve ishal

- ✓ İmmun sistem baskılanması
- ✓ Kalpte ekstra sistol denilen erken atımlar
- ✓ Huzursuzluk, titreme ve adelerde koordinasyon bozukluğu
- ✓ Terleme artışı, alkole tahammüslük ve hayal görme
- ✓ Kan tablosunda bozulmalar ve anemi

Bu belirtilerin bazıları fazla Zn' nin Cu, Fe gibi diğer elementleri etkilemesinden dolayı olabilir (8).

2.1.3. Bakırın Canlılar Üzerindeki Biyolojik Etkisi

İnsan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olan bakır bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili sağlık otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0.34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0.44 mg, yetişkinler için 0.9 mg, emziren anneler için 1.3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg'dır. Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO₄) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir (3, 5).

Bakır vücutta ince bağırsakların üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır.

Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini artırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı enzimlere aktarılır. Bu da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır. Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın %80-95'i dışarı atılır.

2.1.4. Nikelin Canlılar Üzerindeki Biyolojik Etkisi.

Nikelin allerjik reaksiyonlara neden olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki (9), bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine ilgiyi arttırmıştır. "İnsanlarda Ni Karsinojenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCM)" tarafından 1990'da yayınlanan bir raporla (10) ilgili olarak "Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)" aşağıdaki kararları vermiştir.

1) Nikel sülfat ve nikel sülfürlerin bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.

2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.

3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinojen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında müsaade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup Dünya Sağlık Örgütü bunu 20 ppb olarak sınırlandırmıştır. Böyle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS' dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS'de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar (11). Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metodlara büyük bir eğilim vardır. Daha önceki çalışmalarımızda, kupferron - Ni kompleksi aktif karbon üzerinde adsorplanarak sebze, meyve ve su örneklerindeki Ni tayinine uygulanmıştı (12, 13).

2.1.5. Demirin Canlılar Üzerindeki Biyolojik Etkisi.

Normal sağlıklı canlılarda bile demir absorpsiyonunda bireysel değişimlerin etkisi büyüktür. Bu durum demirin fizyolojik gereksinimine göre demir absorpsiyonunun mukozal ayarlanmasından kaynaklanmaktadır.

Sütten ve süt temelli mamalardan demirin kısmi absorpsiyonu yetişkin ve bebekler üzerindeki çeşitli çalışmalarda araştırılmıştır. Bu çalışmaların tamamında insan sütündeki kısmi demir absorpsiyonu sığır sütü ve çeşitli bebek mamalarındakinden önemli derecede daha iyi olduğu görülmüştür. Yetişkinlerde; insan sütündeki demirin kısmi absorpsiyonu % 15, % 19 veya % 48 olduğu gözlenmiştir. İnsan sütünün aksine bebek mamaları ve özellikle sığır sütünden demirin kısmi absorpsiyonu daha az olduğu belirtilmiştir. Yetişkinlerde sığır sütünden yararlanabilme yüzdesi % 4, % 9 ve % 19,5 arasında değişmektedir. Sığır sütünden demirin daha düşük kısmi absorpsiyonunun bir nedeni büyük bir ihtimalle sığır sütünün büyük kalsiyum

içeriğidir. Çünkü insan sütüne kalsiyum ilavesinin demir absorpsiyonunu %39,1'den en az %21,3'e önemli oranda azalttığı gösterilmiştir. Demirin kısmi absorpsiyonu üzerine kalsiyumun bu inhibitör etkisi (engelleme etkisi) katı gıdalarda da ispatlanmıştır. Buğdaydan demirin kısmi absorpsiyonunun, kalsiyum miktarının artmasıyla azaldığı belirtilmiştir.

Fe absorpsiyonunu etkileyen faktörler şunlardır.

Arttıranlar

Süt dışındaki hayvansal protein

C vitamini, sitrik ve laktik asitler
Sistin içeren peptitler

Vücutta Fe eksikliği ve hamilelik

Azaltanlar

Fitat (P içeren org. bileşikler olup, Fe ile çözünmeyen komp yapar), fosfatlar

Oksalat (Ispanak ve çikolatada var),
Alkil grubu içeren poli fenoller (Çayda
tannik asit, kahvede fenolik asit)

Ca, Cu, Zn, Mn,

Kazein (sütte var)

Albumin (yumurta akında var)

Fe fazlalığı

Heme içi Fe'nin % 15-35 i, Heme dışı Fe'nin % 1-20 si absorplanır.

Demir absorpsiyonunun maksimum engellenmesi (% 75 - % 80 inhibisyon) 300-600 mg arasındaki kalsiyum miktarlarında gözlenmiştir. Gıdalara eklenen 40 mg kadar küçük kalsiyum demir absorpsiyonunu % 40'a kadar azaltmıştır. Kalsiyumun engelleme etkisi mukozal yüzeyde kalsiyum ve demir arasındaki direk bir etkileşmeden kaynaklanmaktadır. Sığır sütü aynı zamanda demir absorpsiyonunu eşit olarak azaltan fosfatlar, whey proteinleri ve kazeinin büyük konsantrasyonlarını içerir.

Yetişkinlerde bebek mamalarından demirin kısmi absorpsiyon oranları % 6,5; %4-10; %13-19 olduğu belirlenmiştir. Yeni bebek mamaları eskilere kıyasla bağırsaklarda biyoyararlılık yönünden daha büyük oranlara sahiptir. Daha çözünür olan, daha az kalsiyum ve fosfat içeren, daha çok sitrat içeren ve daha az protein içeren (daha az kazein içeren), daha büyük C vitamini içeren yeni mineral karışımları gibi modifikasyonlar yeni mamalardan demirin kısmi absorpsiyon oranlarını muhtemelen arttırmıştır.

2.2. Partiküller.

Saf su damlacıkları hariç, atmosferde bulunan çok küçük katı parçacıklarına ve sıvı damlacıklarına partikül denir. Partiküller de gazlar gibi atmosfer kirletici maddelerdir. Zaman zaman çok ciddi problemler meydana getirirler. Partiküller, gaz moleküllerinden binlerce defa daha büyük olduklarından, er veya geç tekrar yeryüzüne dönerler.

Atmosfer kirliliği söz konusu olduğu zaman, partikül kelimesinden başka bir de aerosol kelimesi kullanılır. Aerosol tanımı de partikül tanımına benzer. Bir katı veya sıvının bir gaz içinde çok küçük parçacıklar halinde dağılmış şekline aerosol denir. Bazı partikül çeşitlerine örnek verecek olursak Sis veya pus (mist, fog), Duman veya tütsü (fume), Toz (dust), İs (smoke).

Sis veya pus havadaki çok küçük su kürecikleridir. Bunlardan bazıları havadaki su buharının yoğunlaşmasıyla, bazıları da deniz suyunun sıçramasıyla meydana gelir. Duman, inorganik ve organik buharların havada yoğunlaşması sonucu meydana gelen parçacıklardır. Toz, büyük katı maddelerin ufalanmaları sonucu meydana gelen parçacıklardır. (mermer ve mozaik fabrikalarında olduğu gibi). İs yanma sonucu meydana gelen siyah parçacıklardır. İs'e kurum da denir (baca kurumu gibi).

Atmosferde, yukarıda sayılan cansız partiküllerden başka canlı partiküller de vardır. Canlı partiküller bakteriler, mantarlar, mayalar, yosunlar olmak üzere dört gruba ayrılır.

Partiküller ya büyük parçaların çok küçük parçalara ayrılmaları veya çok küçük parçacıkların bir araya gelmeleri (yoğunlaşma) suretiyle teşekkül ederler. Her yıl denizlerde yaklaşık bir milyar ton partikülün (deniz suyunun) atmosfere girdiği tahmin edilmektedir. Böyle partiküllere genellikle aerosol denir. Çapı 0.3-2 mm olan küçük bir hava kabarcığını ele alalım. Bu kabarcık yavaş yavaş yukarı çıkar. Deniz yüzeyinde çevresindeki zar patlar. Bunun sonucu mikrodamlacıklar atmosfere yayılır. Bunların birim hacim yüzeyleri çok büyük olduğundan, içlerindeki su çabucak buharlaşır ve geriye süspansiyon halinde tuzlar kalır.

2.2.1 Partiküllerin Bileşimi

Partiküllerin bileşimleri büyük değişiklikler gösterir. Bazıları sadece organik veya inorganik iken bazıları hem organik, hem de inorganiktir. İnorganik maddeler, genellikle toprakta çok bulunan potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, silisyum gibi metallerdir. Bunlardan başka partiküllerin içinde mikro büyüklükte bazı maddelerde bulunur. Bunlar başlıca şöyledir;

Odun talaşı	Nitrik asit damlacığı
Kömür parçası	Bitkisel parçacıklar
Yağ damlacığı	Hayvansal parçacıklar
Mineraller (çok çeşitli)	Pestisitler
Sülfürik asit damlacığı	

Antropojenik kaynaklar içinde partiküller en çok kömürün yakılmasından meydana gelirler. Kömür partikülleri içinde hem organik, hem de inorganik maddeler bulunur

2.2.2. Partikül Büyüklüğü.

Partiküller genellikle mikrometre (μm) olarak verilirler ($1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$). Partiküllerin büyüklükleri 0,0003-5000 μm arasında değişir. Bazı partiküllerin büyüklükleri şöyledir.

İnsan saçları (kalınlığı)	50-300 μm
Çinko tozları	3-100 μm
Sigara dumanları	0,01-1 μm
Kömür tozları	1-100 μm
Baza tozları	1-120 μm
Oto ekzost dumanları	0,03-1,5 μm
Virüsler	0,01 μm
Bakteriler	0,5-40 μm
Deniz tuzu partikülleri	0,04-0,8 μm
Polenler	10-100 μm

Büyüklükleri 0.1-4 mikrometre arasında olan partiküller akciğerler için son derece zararlıdır. Bu nedenle partikül büyüklüğü 10 μm den küçük olan (PM_{10}) partiküllerin miktarı ve bileşimindeki toksik metal konsantrasyonları üzerinde çok yoğun çalışma yapılmaktadır (14). Büyüklükleri 10 μm nin üstünde olan partiküller mekanik işlemlerden, 1-10 μm büyüklükte olanlar fabrika bacalarından, 0.1-1 μm ekzost gazlarından ve fotokimyasal olaylardan meydana gelir.

Büyüklükleri 0.1 μm 'nin altında bulunan partiküller molekül gibi davranırlar, devamlı ve gelişi güzel hareket halindedirler. Büyüklükleri ne olursa olsun partiküller er veya geç tekrar yer yüzünde dönerler. Yerçekimi dolayısıyla partiküllerin yeryüzüne dönmesine sedimentasyon denir. Bazen partiküller havada çarpışarak birleşirler ve daha büyük partiküller meydana

getirirler. Böyle küçük partiküllerden büyük partiküllerin meydana gelmesine koagülasyon denir. Koagüle olmuş partiküller daha çabuk yeryüzüne dönerler. Partikül büyüklüğü 10 µm'ye kadar olan parçacıklar havada uzun süre kalabilirler.

2.2.3. Partikül Konsantrasyonu.

Atmosferdeki partikül konsantrasyonu metreküpte mikrogram ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) olarak verilir. (ppm olarak verilmesi uygun değildir). Bu konsantrasyon veriliş şeklinde kurutma esnasında buharlaşan su, organik ve inorganik maddeler hesaba katılmaz. Yapılan yerleşim merkezleri atmosferdeki partikül konsantrasyonunun, kırsal kesim atmosferinden yaklaşık üç defa daha büyük olduğunu göstermiştir.

Hava kalitesi standartları halen sadece partikül konsantrasyonu üzerine kurulmuştur. Halbuki bu kütlenin hangi büyüklükte partiküllerden meydana geldiğinin bilmek gerekir. Şöyle ki partikül büyüklüğünün üst sınırı yaklaşık 100 µm, alt sınırı da yaklaşık 0.01 µm kabul edilirse, havadaki konsantrasyonları aynı olan iki numuneden üst sınırdakinin kütlesi, alt sınırdakinin binlerce katı olur. Buna göre bir üst sınır partikülünün tutulması binlerce alt sınır partikülünün tutulması anlamına gelir. Ölçmeler için alınan numunelerin iyi süzülmemesi sonucu, analiz sonuçları sadece üst sınır partiküllerini temsil eder. Halbuki canlılar için esas zararlı olan alt sınır partikülleridir.

2.3. Havada eser metal tayini konusunda yapılan çalışmalar.

Japonya da 1974'ten 1996'ya kadar ulusal hava izleme ağı atmosfer partiküllerindeki doğal (Al, Ca, Fe, Mn, Sc ve Ti) ve antropojenik (As, Cu, Cr, Ni, Pb, V, Zn) elementleri değerlendirdi. Bu amaçla Japonya'da 16 örnekleme istasyonu seçti. Her örnekleme istasyonunda, her ay düzenli olarak örnek alındı ve NAA ve XRF metotlarıyla analiz edildi (Tablo 2.1). Bu çalışmada doğal elementler için; yaz mevsimine göre kosa periyodunda ortalama element konsantrasyonlarının oranı 2-5 kez daha büyük iken yaza göre kış mevsimindekiler 1.5-3 kez daha büyük bulundu. Bazı antropojenik elementlerde kosa mevsiminde daha büyük konsantrasyonlarda gözlenirken, yazın daha küçük konsantrasyonlarda bulundu. Kosa periyodunda yaza göre ve yaza göre kış mevsiminde element konsantrasyonlarına oranları bazı antropojenik elementler için 2-4 kez daha büyük gözlendi (14).

Tablo 2.1. Asya kıtasının çeşitli bölgelerinde ki ortalama metal konsantrasyonları (14).

Ülke	Şehir	Mevki	Büyükölçüm	Fe (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Zn (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)
japan	Tokyo	Şehir	TSP	677	125	30,2	299	5,63
Çin	Hong Kong	Hava partikülleri	TSP	1421	79	88	140	-
			PM10	860	98740	35380	340	8620
			PM2,5	250	76860	17320	290	5340
		Endüstri bölgesi	PM10	790	100520	63530	460	9580
			PM2,5	480	91620	36780	380	6000
		Şehir	PM10	620	62750	15330	130	8270
			PM2,5	190	60130	9710	120	6330
Vietnam	Ho Chi Minh	Şehir	PM2	1222	73	3	326	-
			PM2-10	261	79	2	245	-
			TSP	2904	146	-	203	-
Hindistan	Sakinaka	Trafik	SPM	165500	1060	370	-	-
Endonezya	Bukit Tinggi	Tropikal Orman	PM2,5	2,6	1,22	<0,14	0,71	-
			PM2,5-10	14,8	<0,3	<0,16	0,83	-
	Pontianak	Kırsal	PM2,5-10	1479	3	-	15	2
			TSP	2700	39	-	105	18
Tayvan	Kaoshiung	Trafik Kavşağı (gündüz)	TSP	1710	180	240	1060	-
		Trafik Kavşağı (gece)	TSP	1661	180	230	860	-
		Sahilden uzak yerleşim alanı	PM10	1730	150	-	190	30
		Sahilden uzak Endüstri Bölgesi	PM10	2090	80	-	320	90
		Sahil Endüstri bölgesi	PM10	2140	190	-	540	40
		Şehir sahilleri	PM10	1740	340	-	340	30
Kore	Taejon	Endüstri Bölgesi	TSP	1839	260	54,9	220	33,6
			PM10	1577	195	32,4	277	42,6
	Seoul	Kent	PM2,5	743	96,4	27,8	163	19,6
			PM10	2321	124	50,1	302	47,8

Dündar ve arkadaşları Sakarya bölgesinin bazı noktalarındaki tozlarda yüksek Cd ve Pb konsantrasyonlarını tespit etmişlerdir (15).

Serdar ve arkadaşları Los Angeles bölgesindeki 10 µm'lik partiküllerin kimyasal bileşimlerini belirlemişlerdir (16).

Okuda ve arkadaşları Çin'de aerosollerdeki eser metallerin günlük konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir (17).

Göçer ve arkadaşları Malatya atmosferindeki havanın eser element derişimlerini yılın değişik aylarında ölçerek hem mevsimlere göre hem de değişik noktalara göre değişimini araştırmışlardır. Bu çalışmada Pb, Zn, Cu, Cd ve Co elementlerinin kiş aylarında, ilkbahar ve yaz aylarına göre önemli derecede yüksek olduğu gözlenirken, Fe konsantrasyonunun yazın daha büyük olduğu gözlenmiştir. Yazarlar bu durumu kişin fosil yakıtların yakılmasına bağlamışlardır (18).

Vanhoof ve arkadaşları Belçikada 10 µm'den küçük partikülleri (PM₁₀) dalga boyu ayırmalı X-ışını floresans ile analiz edip Cu,Pb ve Zn gibi metalleri tayin etmişlerdir (19).

Morishita ve arkadaşları ABD'nin Detroit kentinde yaz boyunca solunan havadaki 2.5 µm'den küçük partiküllerin (PM_{2.5}) kaynağını belirlemek için Ni, Zn, Pb, Fe gibi metal analizleri yapmışlardır (20).

Xie ve arkadaşları Çin'de çeşitli endüstriyel bölgelerin havasındaki 10 µm'den küçük partiküllerin Ni, Pb, Zn gibi metal analizlerini yapmışlardır (21).

Chillrud ve arkadaşları Newyork şehrindeki sokak tozları ve metro havasının Mn, Cr ve Fe analizlerini yapmışlardır. Ayrıca bu çalışmada bu partiküllerin gençler üzerindeki etkisi araştırılmıştır (22).

Odabaşı ve arkadaşları İzmir'deki havanın eser metal konsantrasyonunu araştırmıştır (23).

Mohanruj ve arkadaşları Hindistan'da ki hava partiküllerinin metal analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada bulunan metallerin konsantrasyonu büyükten küçüğe olmak üzere Cu>Pb>Cd> olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Cu 9.55 ng/m³, Zn 5.7-760 ng/m³ ve Pb 2.2-255 ng/m³ bulunmuştur (24).

3. ZENGİNLEŞTİRME (ÖNDERİŞTİRME)

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacme alınması işlemine denir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler ayrıldığından, orijinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

3.1. Eser Verimi

Eser verimi,

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^o}} \cdot 100 \quad [1]$$

şeklinde verilir.

R_T eser verimi, Q_T zenginleştirmeden sonraki, Q_{T^o} zenginleştirmeden önceki eser element miktarıdır.

Genellikle eser verimi %100'den daha düşüktür. Çünkü çözme ve zenginleştirme basamakları sırasında buharlaşma, tam olmayan ayırma ve kullanılan kap ve diğer cihazların yüzeylerinde adsorpsiyon nedeniyle kayıplar olur. Dikkatsiz çalışma da bu kayıplara neden olabilir. Eser verimi konsantrasyon düzeyiyle ilgilidir. Genellikle düşük konsantrasyonlarda daha çok kayıp tehlikesi ile karşılaşılır.

Çoğu inorganik eser element analizlerinde % 95'ten veya en azından % 90'dan daha büyük eser verimi elde etmek istenir. Eğer tekrarlanabilirlik iyiye, daha küçük eser verimleri de güvenilir olarak kullanılabilir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha düşük ve hatta değişken verimler kabul edilebilmektedir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser teknikleri ile daha iyi araştırılabilir. Burada zenginleştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğe eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu tekniğin büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilmesidir. Her ne kadar hem izotop hem de radyasyon tehlikesi genellikle ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaşma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu tekniğin uygulanabilirliğindeki bir sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içerisine radyoaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. katı örneklerden eser elementlerin solvent ekstraksiyonuyla ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin özünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğer dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığı zaman, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, analiz edilmiş örnekler veya sentetik örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır.

Standart ekleme yöntemi de faydalıdır. Ancak bu durumda kirlenme ihmal edilmeli veya tekrarlanabilirlik iyi olmalı veya tayinler doğru yapılabilmelidir.

3.2. Zenginleştirme Faktörü

Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya önderiştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient),

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^o}/Q_M^o} \quad [2]$$

eşitliği ile verilir. F, zenginleştirme faktörü, Q_M^o ve Q_M sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_T^o ve Q_T sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Zenginleştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 10^5 ten daha büyük zenginleştirme faktörleri bazı zenginleştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 'lk zenginleştirme faktörü yeterlidir .

3.3. Zenginleştirme İşlemlerinde rnek Miktarı

Alınacak rnek miktarı,

- 1- Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına
- 2- Analizlenen eser elementlerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Genellikle 0.1-10 g'lık katı örnekler veya 10-100 ml'lik sıvı örnekler ppb veya ppb'den daha düşük seviyedeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için alınır. Pg/g veya ng/g seviyesinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına zenginleştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür.

Ancak gerçekte en düşük tayin konsantrasyon seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferenslerle sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Zenginleştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanıldığında gereksiz zaman kaybına sebep olur.

Ultra saf metal ve metal bileşikleri, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddeler ya çok pahalıdır ya da sadece çok küçük miktarlarda elde edilebilir (25).

3.4. Zenginleştirme Teknikleri

Zenginleştirme teknikleri 8 başlıkta sınıflandırılabilir:

1 – Buharlaştırma ile zenginleştirme.

- a) Eser elementlerin çözeltilerden buharlaştırılması,
- b) Matrisin çözeltilerden buharlaştırılması.

2- Sıvı – sıvı ekstraksiyonu.

3- Seçici çözme.

- a) Matrisin seçici çözülmesi,
- b) Eser elementlerin seçici çözülmesi.

4- Çöktürme.

- a) Matrisin çöktürülmesi,
- b) Eser elementlerin çöktürülmesi.

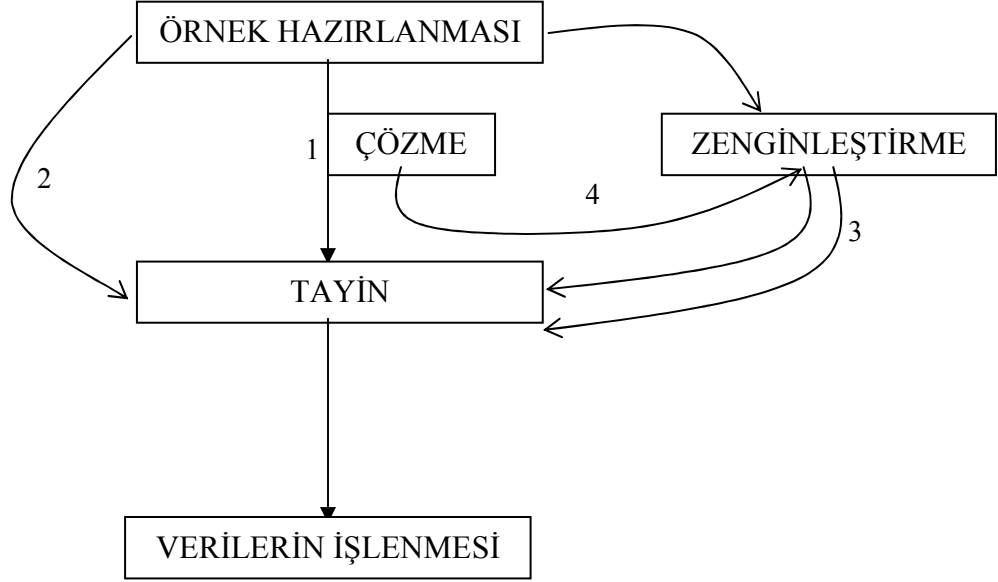
5- Elektrokimyasal çözme ve toplama.

6- Adsorpsiyon, iyon değişim ve sıvı kromatografisi.

7- Flotasyon (yüzdürme).

8- Dondurma ve bölgesel eritme.

Herhangi bir örnekte elementlerin tayini için uygulanabilecek işlem basamakları şekil.3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Herhangi bir örnekte tayin için uygulanabilecek işlem basamakları şeması.

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan interferanslar (girişimler) analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm’in altındaki konsantrasyon seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Bazı Atomik spektroskopi tekniklerinde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direk uygulanmaları aşağıda anlatıldığı gibi genellikle arzu edilmez, zor veya imkansızdır. Çünkü;

- 1- Analiz edilecek eser elementlerin konsantrasyonu yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
- 2- Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilirler,
- 3- Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
- 4- İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
- 5- Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
- 6- Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu direkt tayin için uygun olmayabilir (25).

Günümüzde en yaygın ve etkili önderiştirme tekniği katı faz ekstraksiyon olduğundan bu metodun ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

3.5. Katı faz ekstraksiyonu (Adsorpsiyon)

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olaya da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretili olması;

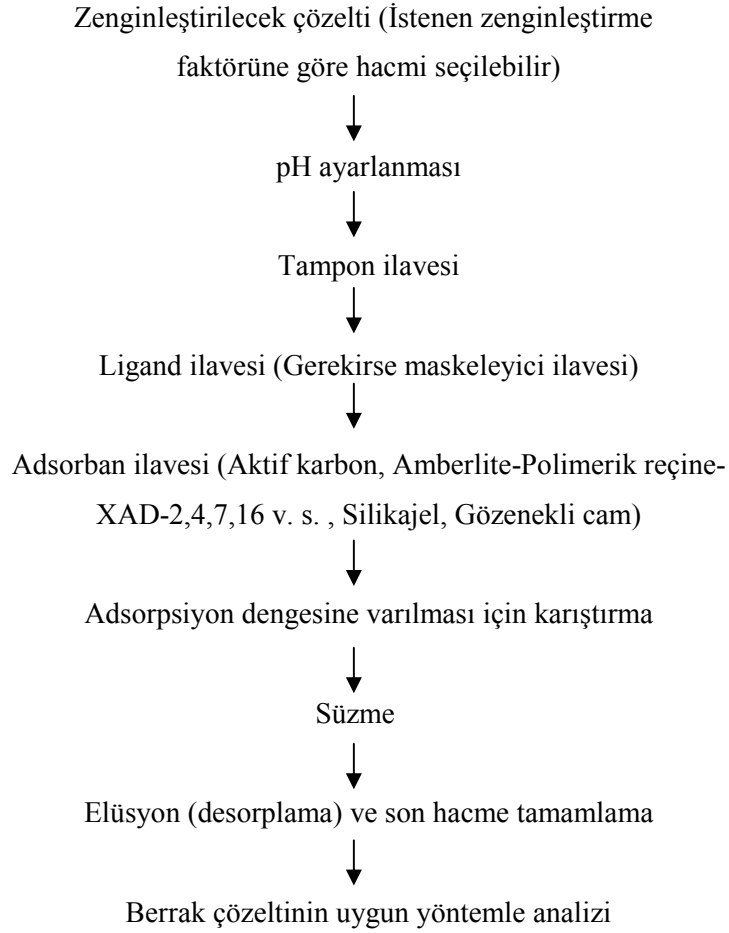
$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad [5]$$

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretili olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretili olması, adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar.

Gaz, katının yüzeyine bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da van der waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise, bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir.

3.5.1. Çözeltilen Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözeltilen çözünmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüyü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül ağırlığı büyük olan bir çözünen, önceden adsorplanmış küçük molekül ağırlıklı çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir. Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen konsantrasyon azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünen artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyonla zenginleştirmede işlem basamakları.

Organik bileşenlerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlanırlık, yapı ve molekül ağırlığıdır. Yüksekçe polar moleküller genellikle çok çözünürler. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon daha zor olur. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, adsorplanan büyük molekül için daha büyüktür ve büyük moleküller daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül boyutunun, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir.

Çözeltilerden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha belirgin olur. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzeyi arasındaki (ve adsorplanmamış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına karşılık gelir. Adsorpsiyon ile zenginleştirmede işlem basamaklarını gösteren şema Şekil 3.2’de verilmiştir.

3.5.2. Aktif Karbon İle Zenginleştirme

Aktif karbonla ağır metallerin uzaklaştırılması 1970’li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorplama mekanizması tam olarak bilinmemektedir.

Tablo 3.1. Aktif karbon üzerinde eser elementlerin sorpsiyonu (26).

Matriks	Eser Element	Kelat	Tayin Tekniği
Ga, Al	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Ti	Ditiyofosforik asit, 0,0-Dietilester	AAS
Su	Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mg, Mn, Pb, Hg	-	AAS
Su	20 Element	-	AAS
Alkali ve toprak	An, Bi, Cd, Co, Cu, Fe	DDTC	AAS
Alkali tuzları	In, Ni, Pb, Tl, Zn		
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Ditizon	AAS
Deniz suyu	U	L-Askorbik Asit	NAA
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	AAS
Kayısı	Zn, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Cd, Bi	APDC+Kupferron	AAS
Su	Mg	OH-	Spekt.
Kirli su	Organik Bileşikler	-	-
Su	Pt, Pd, Au	-	AAS
İçme suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	FAAS
Sebze	V	Oksin	FAAS

Bazı araştırmacılar, aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir (27). Ayrıca aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbonun yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde açıklanmıştır (28). Tipik olarak; yaklaşık 200 ml örnek çözeltisindeki çeşitli eser elementler 50-100 mg civarındaki aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır. Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg için) desorplanır (elue edilir). Uygun kelat reaktifinin seçilmesi ile çok saf metal ve bileşiklerdeki mg/g'ın altında veya ng/g seviyesindeki safsızlıkların zenginleştirilmesinde bu teknikle %95'lik geri kazanma oranı ve 10^3 - 10^4 'lük zenginleştirme faktörü başarılabilir. Aktif karbon kullanılmadan önce 12 M HCl ve onu takiben de kral suyuyla ($1/3 \text{ HNO}_3/\text{HCl}$) yıkanması Al, Fe, K, Ti ve Zn gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkilidir.

Saf Mn ve Mn bileşiklerindeki eser Bi, Cd, Cu, Co, Fe, In, Ni, Pb, Ti ve Zn elementlerini aktif karbon üzerinde metal potasyum ksantat kelatıyla zenginleştirerek AAS ile tayin edilmiştir.

Bitki örnekleri (29) ve diğer biyolojik örneklerdeki (24) vanadyum, aktif karbon üzerinde zenginleştirildikten sonra F-AAS ile tayin edilmiştir. Bazı meyve-sebze örneklerinde Cd, Pb, Co, Mn, Al, ve Ni'nin değişik kelatlayıcı reaktifler ile kompleksleri oluşturulup aktif karbon üzerinde zenginleştirme yapıldıktan sonra F-AAS ile söz konusu elementlerin tayini yapılmıştır (31, 32).

3.5.3. XAD Kopolimerleri

Ticari olarak elde edilebilir XAD kopolimer serileri büyük yüzey alanına sahiptir. Sert ve gözenek yapıları birbirine yakındır, çok sayıdaki organik bileşik için iyi bir adsorplayıcıdır (33).

XAD kopolimerleri büyük gözenekler içine difüzlenebilen küçük gözeneklere sahip jelimsi maddelerdir. Parçacıktaki bir araya gelmiş mikro boşluklar arasında kalan ağ örgüsü sürekli olarak gözeneklidir. Sonuç olarak XAD kopolimerleri makro gözenekler içine dağılmış mikro gözenekli bölgelere sahiptirler ve sürekli mikro gözenek bulduran gellular tip polimerlere benzemezler. Jel polimerlerde çözücü şişmesiyle değişen büyüklükte gözenek oluştuğu halde XAD kopolimerlerinin gözenek özelliği taneciğin çözücü ile şişip şişmemesine bağlı olmadan sabit kalır.

Adsorplayıcı maddeler gözenek boyutlarına göre 3 ana sınıfa ayrılırlar (34).

1. Mikro gözenekler ($r < 20 \text{ \AA}$)
2. Mezo gözenekler ($20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$)
3. Makro gözenekler ($r > 500 \text{ \AA}$)

Makro gözenekler adsorpsiyon bakımından az rol oynarlar. Mikro gözeneklik arttıkça yüzey alanı oldukça artar ama mikro gözeneklerin adsorpsiyonda etkili olabilmesi için adsorplanacak molekülün, mikro gözeneklere girebilecek kadar küçük olması gerekir (34).

Makro gözenek özelliğinden dolayı XAD kopolimerleri geniş bir iç yüzey alanı ve gözenek büyüklüğüne sahiptirler. Farklı monomerler kullanarak bir seri polimer hazırlanmıştır ve çapraz bağlanma büyüdükçe sertlik başlarken bu monomerler polar özelliklerine göre farklılık göstermektedir (35).

Tablo 3.2'deki XAD kopolimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri, yüzey alanı, gözenek özellikleri ile ilgili ilişkiler ve XAD polimerlerinin termodinamik etkileşme özellikleriyle ilgili olarak yapılan çalışmalarda, organik moleküller ve XAD kopolimerleri arasındaki bağlanmanın adsorpsiyondan kaynaklandığını belirtilmiştir (35).

Tablo 3.3'teki XAD kopolimerleri farklı polaritedirler. Bu nedenle çözünen adsorbent etkileşmesi hidroflik – hidrofilik, hidrofobik – hidofobik etkileşmenin aralığını kapsar. Hidrofobik – hidrofobik etkileşmeler daha çok polar olmayan kopolimerlerde (XAD-1, XAD-2, XAD-4) hidrofilik – hidrofilik etkileşmeler daha çok polar kopolimerlerde görülür (XAD-7 ve XAD-11). XAD-7 ve XAD-8 kopolimerleri her iki tür etkileşmeyi de gösterirler (35).

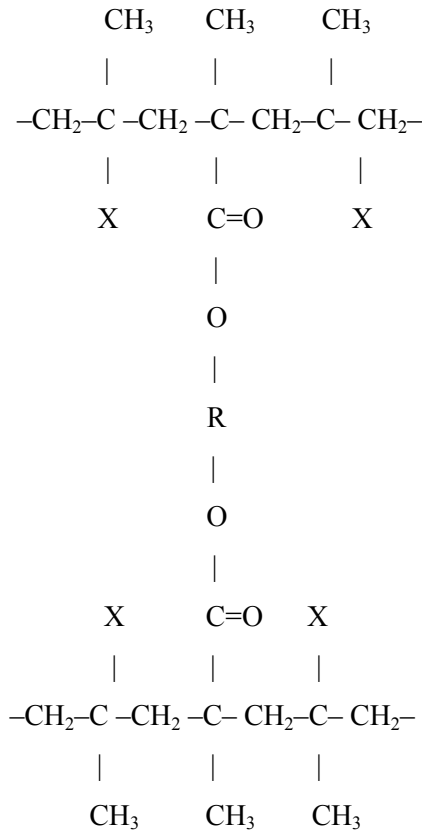
Tablo 3.2. XAD kopolimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Polimer	Yapı	Ort. Yüzey Alanı (m^2/g)	Ort. Gözenek Çapı(\AA)
XAD-1	A	100	205
XAD-2	A	300	90
XAD-4	A	780	50
XAD-7	B (X=COOR)	450	90
XAD-8	B (X=cross link)	140	240
XAD-9	B (X=COOR'S(O)R')	70	370
XAD-11	B (X=CONHR'C(O)R')	70	350

XAD kopolimerleri tarafından adsorplanan çözücünün miktarları bu etkileşmeler ile birbirine uygundur. Örneğin XAD-1, XAD-2 ve XAD-4 kopolimerleri su ve benzeri çözücüler için uygun olmadığı halde XAD-7 kopolimeri uygundur. Bundan başka XAD-1, XAD-2 ve XAD-4 dengedeki suyu güçlükle adsorplarken, alkol ve daha başka çözücüler XAD-7 tarafından rahatlıkla gözeneklerinin içine alınırlar. Genelde apolar çözücüler büyük miktarlara kadar bu polimerlere tutulurlar ve alkollerin zincir uzunluğu arttıkça bu alkollerin tutulması da artmıştır (35).

A= Polistren divinil benzen

B=



Tablo 3.3. XAD kopolimerleri tarafından tutulan çözücü miktarları.

Çözücü	Çözücü/ Kuru kopolimer (g/g)			
	XAD-1	XAD-2	XAD-4	XAD-7
Su	0.061	0.072	0.055	2.29
Metanol	0.488	0.699	0.981	1.90
Etanol	0.507	0.719	1.02	1.90
Propanol	0.535	0.757	1.05	2.98
Benzen	0.993	0.779	1.09	2.08
Kloroform	1.6	1.2	1.3	2.4

3.6. Maskeleye

Özel bir kelatlayıcı (chelating) reaktif ile, iki metal elementi ekstrakte edilebilir kelatlar oluşturduğunda, uygun bir pH da yararlı bir ayırmanın sağlanması için $pH_{1/2}$ değerlerinde büyük bir farklılık gerekir. Maskeleyici bir L-reaktifinin eklenmesiyle $pH_{1/2}$ değiştirilebilir. Genellikle en çok kullanılan maskeleyici reaktifler EDTA, sitrat, siyanür, tartarat ve florürdür. Bunlar genellikle negatif yüklü ve suda çok çözünen kompleksler oluşturarak metalin organik faza ekstraksiyonunu önlerler ($pH_{1/2}$; %50 ekstraksiyon verimine karşılık gelen pH değeridir).

Kelat ekstraksiyon sistemlerinde seçicilik iki veya daha çok maskeleyici reaktif birlikte kullanılarak daha fazla geliştirilmiştir. Örneğin ditizon ile CCl_4 veya $CHCl_3$ içerisine çok sayıda element ekstrakte edilebildiği tespit edilmiştir.

4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

4.1. Absorpsiyonun Esasları

Atomik absorpsiyon spektrumunun ilk temel prensipleri 1860 'tan önce atılmıştır . Daha sonra Walsh ve arkadaşları [44] tarafından ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 lı yıllarda ancak ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Böylece çözeltilerdeki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar eser seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir.

Kuantum mekanik kuramına göre, $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji (33); bu geçiş;

$$E_i - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

(1) eşitliği ile verilmektedir.

E_i : Uyarılmış seviyedeki enerji

E_0 : Temel seviyedeki enerji

h : Plank sabiti

ν : Fotonun frekansı

c : Işık hızı

λ : Fotonun dalga boyu

Soğurulan foton tek dalga boyundadır (monokromatik). Bu dalga boyu atomik hat olarak isimlendirilir. Soğurulan ışığın şiddeti Lambert - Beer yasasına göre;

$$I = I_0 e^{-k_\nu l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I : Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_0 : Gelen ışık şiddeti

k_ν : ν frekansdaki soğurum katsayısı

l : Soğurum ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafının logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log I_0 / I = 0.4343 k_\nu l \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A'ya soğurum, k_ν frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorentz genişlemesi gibi) ortamdaki atom sayısına ve hat osilatör kuvvetine bağlıdır.

Atomik soğurum spektrometresinde atom buharı elde etmek için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı 2000–3000 °C arasındadır. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı atomların uyarılması söz konusu ise de bu sıcaklık aralığında büyük oranda temel seviyede bulunur.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir.

$$N_i = N_0 g_i / g_0 e^{-E_i / kT} \quad (4)$$

N_i : Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 : Temel seviyedeki atom sayısı

g_i : i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 : Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i : i seviyesindeki uyarma enerjisi

T : Sıcaklık (°K)

k : Boltzman sabiti

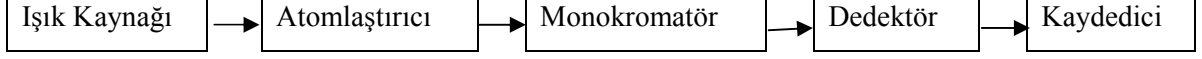
(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı T'ye ve E'ye bağlıdır. Tablo 4.1'de bazı elementlerin N_i / N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Tablo 4.1. Bazı Elementlerin N_i / N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi.

Element	Hat (\AA)	g_i / g_0	$E_i(\text{eV})$	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1.46	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2.93	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2.11	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5.80	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

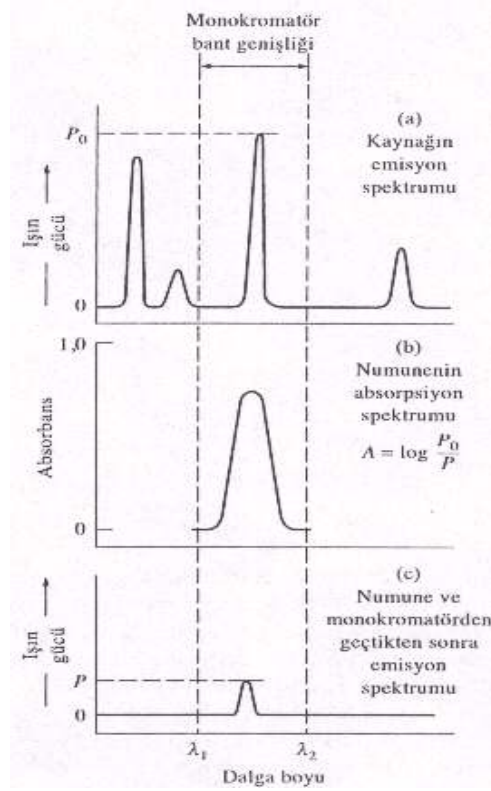
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şeması aşağıdaki gibidir.



4.2.1. Işık Kaynakları

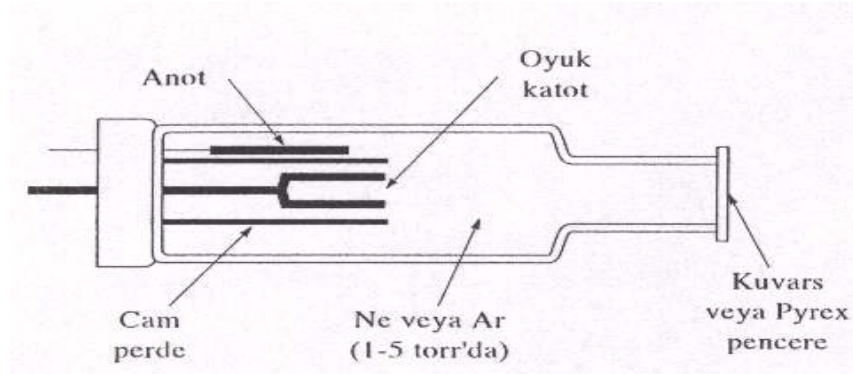
Atomik absorpsiyonu esas alan analitik metodlarda, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002-0,005 nm) sebebiyle oldukça spesifikdir. Diğer yandan, sınırlı çizgi genişliği moleküler spektroskopide karşılaşmadığımız bir problem getirir. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. İyi kalite monokromatörler dahi, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede geniş etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür, çünkü monokromatör slitinden geçen ışığın yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır; sonuç düşük duyarlıktır.

Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden oluşan problem, absorpsiyon piklerinden daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589,6 nm'deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtreler ile veya nisbeten ucuz monokromatörler ile süzülür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha az olacak şekilde seçilir. Yani kaynak sıcaklığı atomlaştırıcı sıcaklığın altında tutulur. Şekil 4.1a, dört dar çizgi içeren tipik bir atomik lamba kaynağının emisyon spektrumunu gösterir. Uygun filtre veya monokromatör ile bu çizgilerden birisi hariç hepsi süzülür. Şekil 4.1b, λ_1 ve λ_2 dalga boyları arasında analitin absorpsiyon spektrumunu gösterir. Bant genişliğinin, emisyon pik genişliğinden önemli derecede daha büyük olduğuna dikkat ediniz. Şekil 4.1c'de gösterildiği gibi, kaynaktan gelen çizginin alev içinden geçerken şiddeti P_0 'dan P 'ye azalır; absorbans, numunedeki analit derişimleriyle doğrusal olarak ilişkili olan ($\log P_0/P$) ile verilir. Açıklanan yöntemin dezavantajı, her bir element için (veya birkaç element için) ayrı bir lamba gerekmesidir.



Şekil 4.1. Atomlar tarafından bir rezonans çizgisinin absorpsiyonu.

4.2.1.1. Oyuk Katot Lambaları



Şekil 4.2. Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak Şekil 4.2'te gösterilen oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.

Elektrotlar arasında 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara geçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Potansiyel

farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu işlem, sıçratma olarak adlandırılır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları geri katot yüzeyine difüzlenir veya tüpün cam duvarlarında birikir.

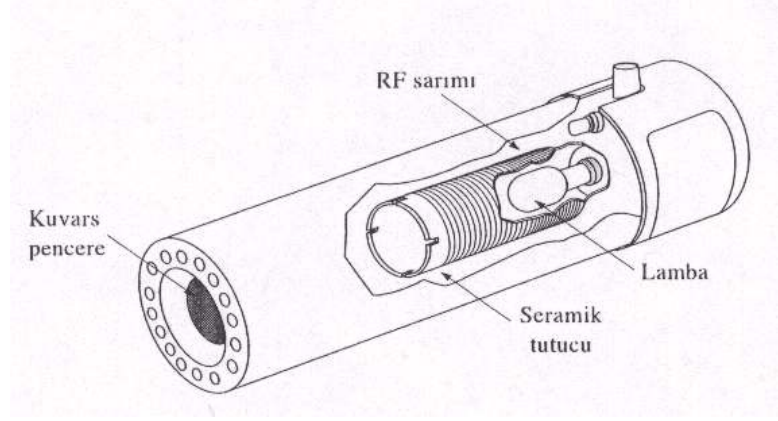
Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur. Piyasada çeşitli oyuk katot lambaları mevcuttur. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir; bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır.

4.2.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından onlarca katla yüzlerce kat daha büyük ışın şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpden yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar.

Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. Şekil 4.3'te 27 MHz'lik radyo frekans kaynağı ile çalışan bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının şemasıdır.



Şekil 4.3. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti.

4.2.1.3. Kaynak Modülasyonu

Tipik atomik absorpsiyon cihazında, alev tarafından yayılan ışının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Elbette bu yayılan ışının çoğu monokromatör tarafından süzülür. Fakat, alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarlandığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırır. Alevden gelen ışınların etkisini gidermek için, kaynaktan gelen ışını modüle etmek, yani şiddetini sabit frekansla periyodik olarak değiştirmek gerekir. Bu takdirde, dedektöre iki tip sinyal ulaşır; kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve alevden gelen sürekli ışınlar. Bu sinyaller, karşılık gelecekleri elektriksel sinyale dönüştürülür. Bir basit yüksek geçirgenlikli RC filtre , modüle olmamış sinyallerini uzaklaştırmak ve yükseltmek için AC sinyallerini geçirmek için kullanılır.

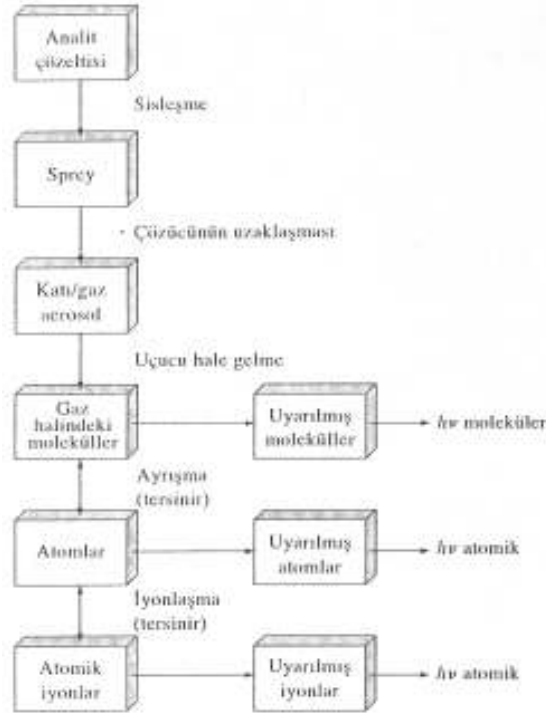
Kaynak modülasyonu için basit ve tam yeterli bir yol, ışın yolunda, kaynak ve alev arasına, bir dairesel metal disk veya kesici koymaktır. Bu diskin çaprazındaki dörtte birlik parçalar ışının geçmesi için uzaklaştırılır. Sabit, bilinen bir hızda dönen disk istenen aralıklarla kesilen bir demet oluşturur. Alternatif olarak, kaynağı besleyen güç, sabit frekansta açılıp kapanarak, ışın kaynağı modüle edilebilir (33).

4.2.2. Atomlaştırıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde karşılaşılan numune atomlaştırma tekniklerinden en yaygın kullanılan: Alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırma teknikleridir.

4.2.2.1. Alev Atomlaştırma

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi alevde, birbirleriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık bir grup süreç söz konusudur. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 4.4'te belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler göz önüne alınırsa, alev spektroskopisinde, atomlaştırmanın, en kritik basamak olması ve yöntemin kesinliğini de bu basamağın sınırlaması sürpriz değildir. Atomlaşma basamağının kritik özelliği gereği, alevin özelliğini ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir.



Şekil 4.4. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

4.2.2.1.1. Alev Tipleri

Tablo 4.2’de alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları belirtilmiştir. Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700 °C - 2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozulan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, bu yükseltgenle 2500-3100°C sıcaklık oluşturur.

Tablo 4.2’nin dördüncü sütununda belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yükseltgen karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı cinsine ve kullanılan yükseltgene oldukça bağlıdır.

Tablo 4.2. Alevin özellikleri.

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

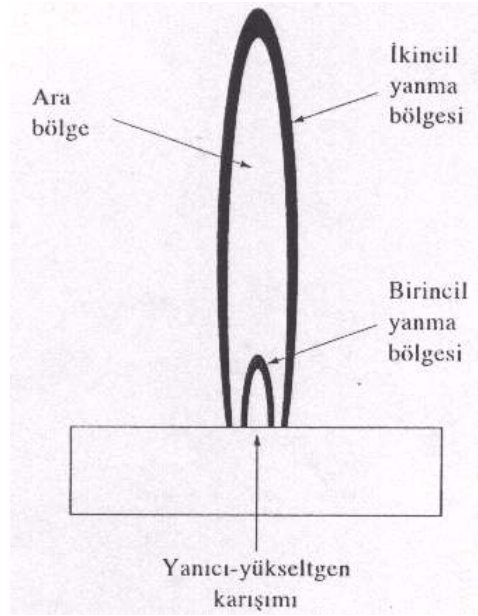
4.2.2.1.2. Alevin Yapısı

Şekil 4.5’te gösterildiği gibi, bir alevin önemli bölgeleri birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yükseltgen oranına olduğu kadar, yanıcı ve yükseltgenin tipine de bağlıdır. Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi luminesansla fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz ve bu yüzden de alev

spektroskopisinde nadiren kullanılır.

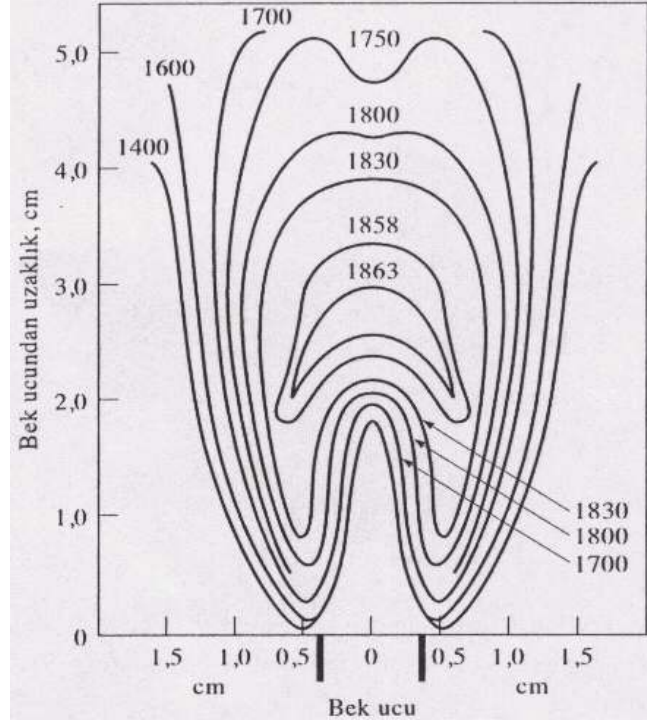
Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitroz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. Bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve spektroskopide alevin en yaygın şekilde kullanılan kısmıdır. ikincil reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır.

Bir alev profili (kesiti), alevin farklı kısımlarında yürüyen işlemler hakkında yararlı bilgiler oluşturur;



Şekil 4.5. Bir alevin bölgeleri.

profil, belli parametreler bakımından benzer değerlere sahip olan alev bölgelerinin gösterildiği, bir dış hat eğrisidir. Bu parametrelerden bazıları, sıcaklık, kimyasal bileşim, absorpsiyon, ışın veya floresans şiddetidir.



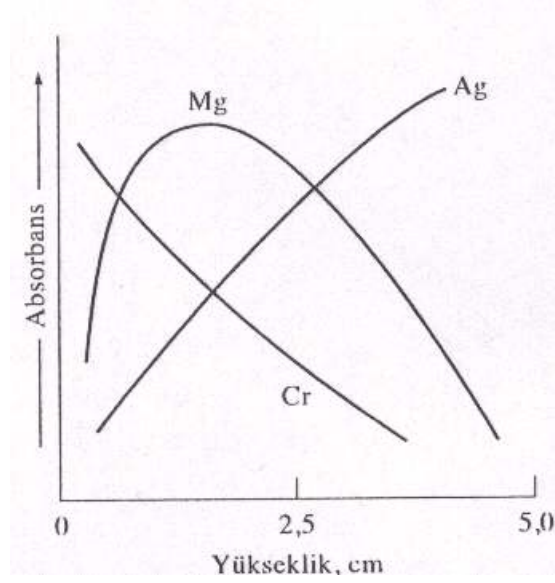
Şekil 4.6. Bir doğal gaz/hava alevinin sıcaklık profili (°C) (35).

4.2.2.1.3. Sıcaklık Profilleri

Şekil 4.6. atomik spektroskopide tipik bir alevin sıcaklık profilidir. Maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2,5 cm yukarısında görülür. Özellikle emisyon yöntemlerinde bütün kalibrasyon ve analitik ölçme işlemlerinde giriş slitinin önüne alevin aynı kısmının odaklanması için özen gösterilmelidir.

4.2.2.1.4. Alev Absorbans Profilleri

Şekil 4.7 üç elementin tipik absorbans profillerini gösterir. Magnezyum, iki zıt etki sebebiyle, aşağı yukarı alevin ortasında absorbansda bir maksimum gösterir. Tabandan uzaklaştıkça absorbansdaki artış, alev ısısına daha uzun maruz kalarak oluşan magnezyum atomları sayısındaki artıştan ileri gelir, ikinci yanma bölgesine ulaşıldığı zaman, kayda değer miktarda magnezyum yükseltgenmeye başlar. Bu süreç, sonuçta absorbansda azalmaya yol açar, çünkü oluşan oksit tanecikleri kullanılan dalga boyunda absorpsiyon yapmaz. Maksimum analitik duyarlık elde etmek için, maksimum absorbans elde edilinceye kadar alev, ışın yoluna göre aşağıya ve yukarıya hareket ettirilmelidir.



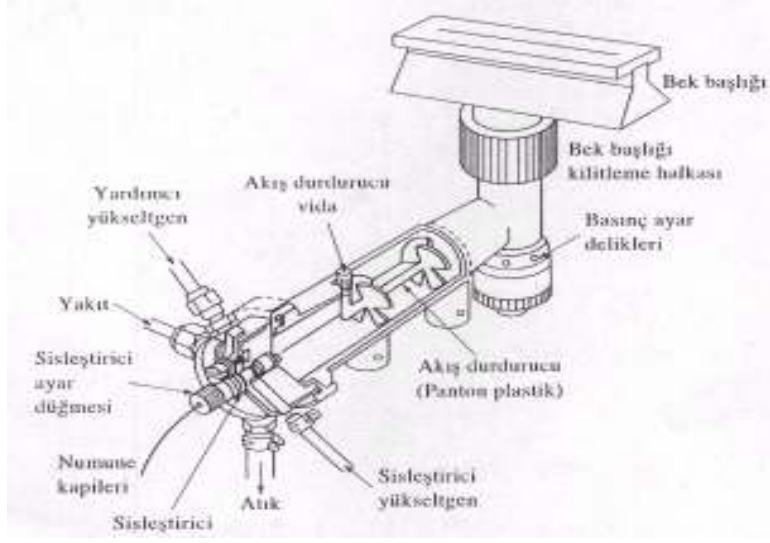
Şekil 4.7. Üç elementin alev absorbans profili.

Kolaylıkla yükseltgenmeyen gümüşün davranışı oldukça farklıdır; Şekil 4.7’de gösterildiği gibi, atomların sayısındaki sürekli artış nedeniyle, absorbans da alev tabanından dış üst çizgilerine kadar artar. Buna karşılık çok kararlı oksit oluşturan kromun absorbansı, bekin ucundan başlayarak sürekli azalma gösterir. Bu gözlem, başlangıçtan itibaren oksit oluşumunun egemen olduğunu ifade eder. Açıkçası, bu elementlerin her birinin analizi için alevlin farklı kısımları kullanılır. Alev spektroskopisi için daha ileri cihazlar, alevlin nispeten küçük bir bölgesinden gelen ışını ayıran monokromatörle donatılır, bu nedenle monokromatör giriş slitine göre alevlin pozisyonunun ayarlanması önemlidir.

4.2.2.1.5. Alev Atomlaştırıcılar

Alev atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 4.8’de gösterildiği gibi bir eş-merkezli boru sisleştirici kullanılmış, tipik ticari laminar akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karışma odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider. Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır.

Laminar akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevlin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 4.8’deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 4.8. Bir Laminar Akışlı Bek.

4.2.2.1.6. Alev Atomlaştırıcıların Performans Özellikleri

Tekrarlanabilirlik bazında, alev atomlaştırma, şimdiye kadar atomik absorpsiyon spektrometride sıvı numune girişi için geliştirilen diğer tüm yöntemlerden üstün görünür. Numune verme verimi ve dolayısıyla duyarlık yönünden ise, diğer atomlaşma yöntemleri, belirgin olarak daha iyidir. Alevin düşük numune verme verimi, iki sebebe dayandırılır. Birincisi, numunenin büyük bir kısmı atığa geçer, ikincisi, alev içindeki optik yolda tek tek atomların kalma süresi kısadır ($\approx 10^{-4}$ sn).

4.2.2.2. Elektrotermal Atomlaştırma

İlk defa 1970'lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırıcılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağlar. Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılır, fakat genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulmasında uygulanmaz. Bununla beraber, bu atomlaştırıcıların, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopide numune verilmesi için kullanımı başlamıştır.

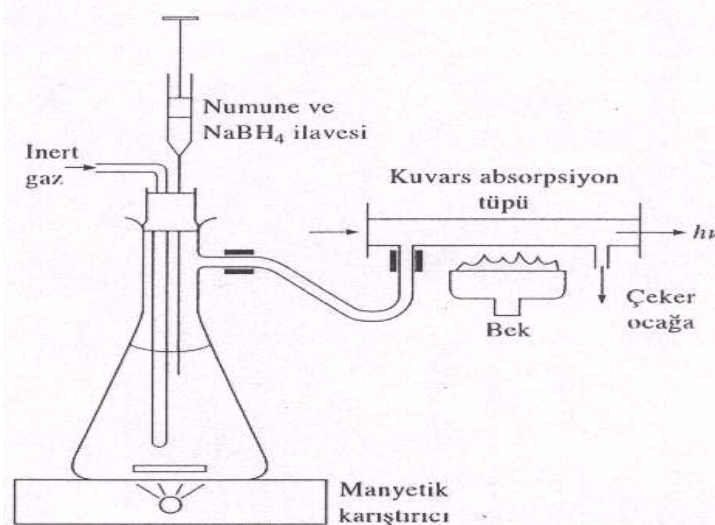
Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde veya elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte, önce numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000–3000 °C'a yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere artırılır; numunenin atomlaşması birkaç ms den saniyelere kadar değişen periyotla oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpsanları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür.

4.2.2.3. Hidrür ve Soğuk-Buharlı Atomlaştırma

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IV, V ve VI gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerden yararlanılarak bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin gaz halindeki hidrürünü oluşturarak örnek çözeltisinden ayırmak, birçok engellemeyi önlediği için bu yöntem yukarıda söz edilen elementlerin analizinde çok kullanılır.

Hidrür oluşturma yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde hidrür oluşturabilmek için, çinko metali ile HCl arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur. Daha duyarlı sonuç almak için, Şekil 4.9' da gösterilen bir düzenekte asitlendirilmiş örnek çözeltisine sodyumborhidrür (NaBH_4) çözeltisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Absorpsiyon hücresi, 850–1000 °C arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrışması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır.

Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir; çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Bu yöntemde cıva, önce yükseltgen bir karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra SnCl_2 ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, olduğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz, 253,7 nm'de absorpsiyon ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilme sınırı ppb aralığındadır.



Şekil 4.9. Atomik absorpsiyon spektrometri için hidrür oluşumu ve atomlaştırma sistemi.

4.2.3. AAS'de Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi) ve Dedektör

AAS'de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terkeder.

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

4.3. AAS Cihazının dizaynı

Atomik absorpsiyon cihazları birçok firma tarafından üretilmektedir. Tek ve çift-ışın yollu cihazlar mevcuttur. Genelde, cihaz analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilebilir girişim filtresiyle donatılmış cihazlar piyasada mevcuttur. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir. Bununla beraber pek çok cihaz, 1 A° mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi-kalite ultraviyole/görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdadır. Piyasadaki pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

4.3.1. Tek-Işın Yollu Cihazlar

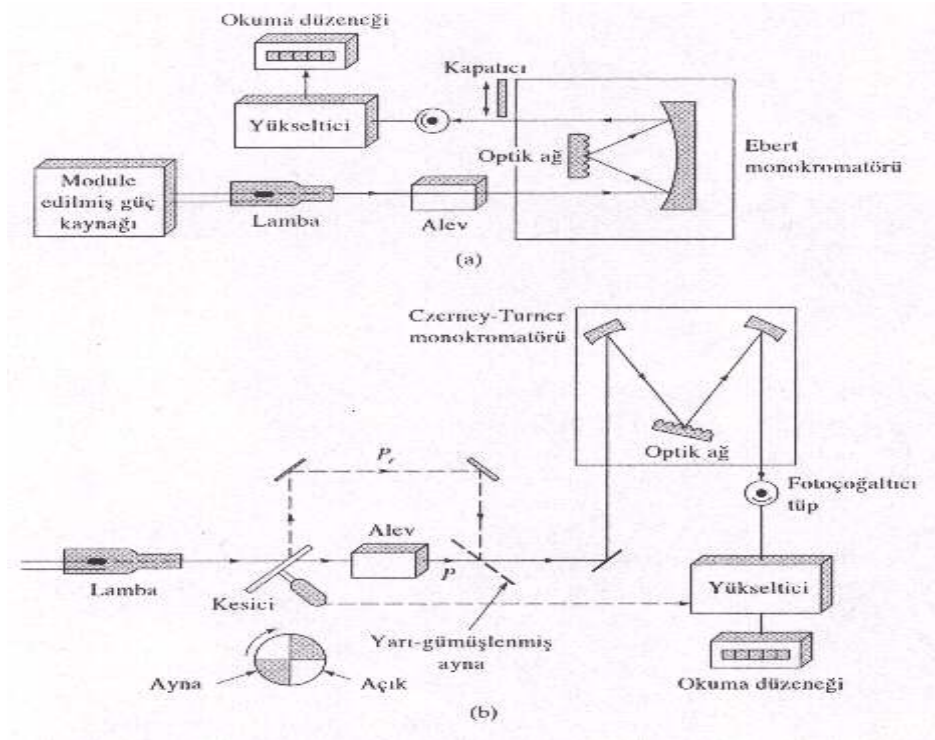
Şekil 4.10a'da gösterildiği gibi, tek-ışın yollu tipik bir cihaz birkaç oyuk katot kaynağı, bir kesici veya pulslu güç kaynağı, atomlaştırıcı ve bir fotoçoğaltıcı transduser ile basit bir optik ağdan oluşmuştur. Yani karanlık akım, dedektörün önü kapatılarak sıfırlanır. % 100 geçirgenlik

ayarı bir tanık çözelti alev emilirken veya alevsiz atomlaştırıcıda yakılırken yapılır. Sonunda, geçirgenlik tanık ile numune yer değiştirilerek elde edilir.

4.3.2. Çift-Işın Yollu Cihazlar

Şekil 4.10b’de, çift-ışın yollu tipik bir cihazın şemasıdır. Oyuk katot kaynağından gelen ışın demeti, yarısı alev içinden diğer yarısı dışarıdan geçecek şekilde aynalı bir kesici ile yarılr. İki demet, daha sonra yarı gümüşlenmiş ayna ile birleştirilir ve Czerny-Turner tipi optik ağı bir monokromatöre girer. Dedektör olarak bir foto-çoğaltıcı kullanılır. Dedektörden çıkan sinyal, ışını modüle eden kesici ile eş zamanlı çalışan bir yükselticiyle beslenir. Referans ve numuneden geçen ışılardan gelen sinyaller burada yükseltilir ve sonra, dijital veya göstergeli bir okuyucuya gönderilir.

Atomik çift-ışın yollu bir cihazda referans ışını alev içinden geçmez ve bu yüzden, bizzat alev tarafından saçılmalar ve absorpsiyon nedeniyle ışın gücü kayıpları düzeltilemez.



Şekil 4.10. Tipik Alev Spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım (b) Çift-ışın yollu tasarım.

4.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabında atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği ve atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddesine göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılırlar. Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki girişimle karşılaşılabilir. Spektral girişim, girişim yapan türlerin absorpsiyon ve emisyon çizgileri analitin esas çizgisiyle örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman bu tür girişim ortaya çıkar. Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur.

4.4.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir birleşerek oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküller tam olarak ayrışması, yada serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşürler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarta göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi düşük bulunacaktır, buna karşılık standarta göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecektir ve bunun sonucu olarak derişimde pozitif bir hata oluşacaktır. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltiye eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir; diğer bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişimi yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir (37).

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir.

Hem teorik hem deneysel veriler, alev içinde oluşan olayların bir çoğunun yaklaşık dengede olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, yanan gazlar, termodinamik hesaplamaların uygulanabildiği, bir tür çözücü ortamı olarak düşünülebilir, ilgilenilen temel dengeler, düşük uçuculuktaki bileşiklerin oluşumu, ayrışma reaksiyonları ve iyonlaşmayı kapsar.

4.4.1.1. Az Uçucu Bileşiklerin Oluşumu

Genelde en yaygın girişim, analit ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve böylece atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir. Düşük sonuçlar elde edilir. Artan sülfat veya fosfat derişimleriyle kalsiyum absorbansında gözlenen azalma buna bir örnektir. Örneğin, belirli bir kalsiyum derişiminde anyon/kasyon oranı yaklaşık 0,5 oluncaya kadar artan sülfat veya fosfat derişimiyle, absorbans yaklaşık doğrusal olarak azalır; sonra absorbans, orijinal değerin % 30-50'sinde dengelenir ve anyon derişiminden bağımsız olur.

Kasyon girişimi ile ilgili örnekler de bilinmektedir. Örneğin, alüminyumun ısıya dayanıklı alüminyum/magnezyum bileşiği oluşumunun sonucu olarak, magnezyum tayininde düşük sonuçlara yol açmaktadır.

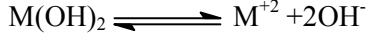
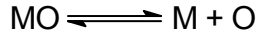
Düşük uçuculuktaki türlerin oluşumundan dolayı girişimler çoğu zaman daha yüksek sıcaklık kullanımıyla giderilebilir veya azaltılabilir. Alternatif olarak, girişim yapan türle tercihen reaksiyon veren veya analitle onun etkileşimini önleyen bir kasyon olan serbestleştirici reaktifler kullanılır. Örneğin aşırı stronsiyum veya lantan iyonu ilavesi, kalsiyum tayininde fosfat girişimini giderir. Alüminyum varlığında magnezyum tayini için, serbestleştirici reaktif olarak aynı maddeler kullanılmıştır. Her iki durumda da strosinyum veya lantan, girişim yapan türlerle oluşan bileşiklerdeki analitle yer değiştirir.

Koruyucu reaktifler, analitle kararlı fakat uçucu tür oluşturarak girişimi önler. Bu amaçla kullanılan üç genel reaktif EDTA, 8-hidroksikinolin ve 1-pirolidin karboditiyonik asidin amonyum tuzu olan APDC'dir. EDTA'nın kalsiyum tayininde alüminyum, silisyum, fosfat ve sülfat girişimini giderdiği gösterilmiştir. Benzer olarak, 8-hidroksikinolin kalsiyum ve magnezyum tayininde alüminyum girişimini önler.

4.4.1.2. Ayrışma Dengeleri

Alev veya fırının sıcak, gaz halindeki çevresinde yer alan, sayısız ayrılma ve birleşme reaksiyonu metalik bileşenlerin elemental hale dönüşmesine yol açar. Bu reaksiyonların en

azından bir çoğu tersinirdir ve termodinamik yasalarla incelenmeleri mümkündür. Bu yüzden, M analit atomunun yer aldığı bir dengeyi

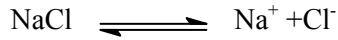


ile göstermek mümkündür.

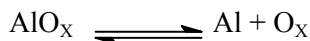
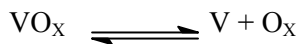
Pratikte, kantitatif değerlendirmede kullanmak için alevdeki kimyasal reaksiyonların karakteri, sulu çözeltilerdeki gibi yeterince bilinmez. Bunun yerine ampirik gözlemlere başvurulur.

Metal oksitleri ve hidroksitlerini içeren ayrışma reaksiyonları, bir element için emisyon ve absorpsiyon spektrumlarının karakterinin tayininde önemli bir rol alır. Örneğin, toprak alkali oksitleri 5 eV'u aşan ayrışma enerjisiyle, nispeten kararlıdır. Alevdeki metal oksitler veya hidroksitlerin varlığından ortaya çıkan moleküler bantlar, bu maddelerin spektrumlarının belirgin bir özelliğini oluşturur. Çok yüksek sıcaklıklar hariç, bu bantlar, atom veya iyon çizgilerinden daha şiddetlidir. Buna karşılık alkali metallerin oksitleri ve hidroksitleri, nispeten düşük sıcaklıklarda bile çok kolay ayrıştığı için, bu elementlerin çizgi şiddetleri yüksektir.

Oksijenden başka anyonları içeren ayrışma dengelerinin de, alev emisyon ve absorpsiyonunu etkilemesi olasıdır. Örneğin, sodyumun çizgi şiddeti, aşırı HCl varlığında azalır. Bunun en temel açıklaması, kütle-etkisidir. İlave edilen HCl'den oluşan klor atomları atomik sodyum derişimini azaltır ve böylece çizgi şiddeti düşer.



Bu tür girişimlerin diğeri bir örneği, alüminyum veya titan yanında vanadyumun absorpsiyonunun yükselmesidir. Bu girişim, yakıtı az alevden ziyade yakıt yönünden zengin alevlerde önemli derecede kendini gösterir. Bu etkiler, alevde daima bulunan O^{2-} ve OH^- gibi türlerle üç metalin etkileştiği düşünülerek kolaylıkla açıklanır. Oksijen-verici türler Ox genel formülü ile verilirse, bir seri denge reaksiyonu şöyle yazılabilir:



Yakıtça zengin, yanma karışımlarında Ox derişimi zaten düşüktür ve numunelerde alüminyum veya titan mevcut olduğu zaman iyice düşer ki, Ox derişimi yeterince azalır. Bu, ilk dengenin sağa kaymasına neden olarak metal derişimini ve dolayısıyla absorpsiyonu da artırır.

Diğer taraftan, yakıtça fakir karışımlarda, Ox derişimi, metal atomlarının toplam derişimine oranla çok yüksektir. Bu yüzden alüminyum veya titan ilavesi Ox derişimini hemen hemen değiştirmez. Bu yüzden, ilk denge önemli derecede bozulmaz.

4.4.2. İyonlaşma girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde bir çok element az veya çok iyonlaşır; bu durumu temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltileri potasyum ve sezyum kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir (37, 39).

4.4.3. Spektral Girişimler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülür. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında 0,1 A°'dan daha az fark olması gerekir. Örneğin, alüminyumun 308,215 nm'deki absorpsiyon çizgisine dayanan bir analizde, 308,211 nm'deki bir vanadyum çizgisi girişim yapar. Girişim, alüminyum için bu çizgisi yerine 309,27 nm'deki çizgisi kullanılarak önlenir.

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir; çünkü referans ışını alev içinden geçemez (Şekil 4.11b).

Çok daha sıkıntılı problemler, absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise, ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafın-dan azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz; sonuçta absorbansta, dolayısıyla derişimde pozitif hata olur. Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu, Ca(OH)₂'den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)₂'nin

bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur ve böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur.

Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya numuneyi çözmeye organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, geniş ölçüde karşılaşılmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenir. Alternatif olarak, girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye eklenen matriks derişiminin, numune matriksi derişimine göre büyük olması halinde, numune matriksinin kalkışı önemsiz olacaktır. İlave edilen maddeye bazen ışın tamponu denir.

4.4.3.1. Çift-Çizgi Düzeltme Yöntemi

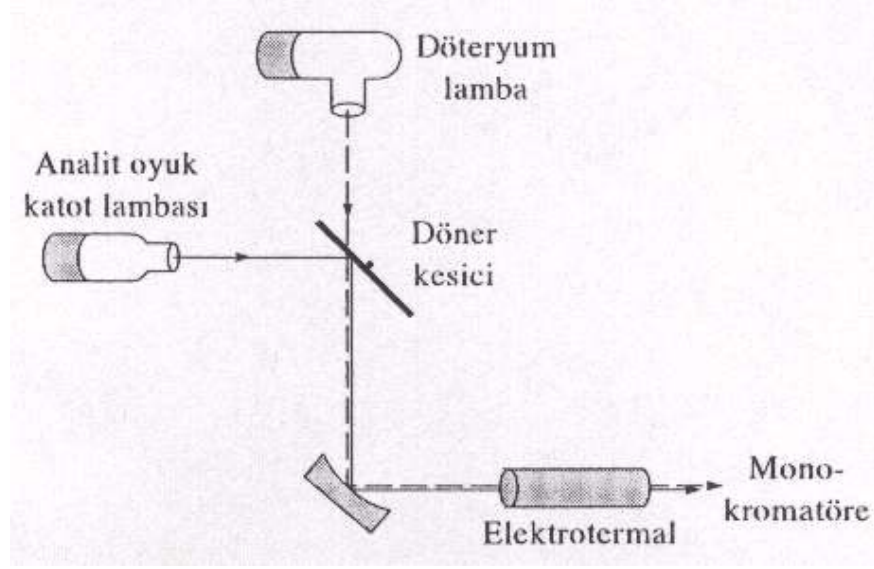
Çift-çizgi düzeltme yönteminde referans olarak, kaynaktan gelen bir çizgi kullanılır. Bu çizgi, analit çizgisine mümkün olduğu kadar yakın olmalı, fakat analit tarafından absorplanmamalıdır. Bu koşul sağlanırsa, kalibrasyon süresince gözlenen referans çizginin gücündeki herhangi bir azalmanın, numune matriks ürünleri tarafından saçılma veya absorpsiyondan ileri geldiği düşünülür. Işın gücündeki bu azalma, analit çizgisinin absorbansını düzeltmede kullanılır.

Referans çizgisi, lambanın katodundaki bir safsızlıktan, lambadaki neon veya argon gazından gelebilir veya tayin edilmekte olan elementin rezonans çizgisi dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir. Ne yazık ki, her analiz için böyle her zaman uygun bir referans çizgisi bulunamaz.

4.4.3.2. Sürekli Işın Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi

Şekil 4.11'de, zemin düzeltmede yaygın olarak kullanılan ikinci bir yöntemi gösterir. Bu teknikte, döteryum lamba, ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını oluşturur. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerindeki kesicinin tasarımı sayesinde, grafit-tüp atomlaştırmacıdan sıra ile geçerler. Döteryum ışınının absorbansı, analit

ışınının absorbandsından çıkarılır. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesri ihmal edilsin diye slit genişliği, yeterince geniş tutulur. Böylece, atomlaşmış numune içinden geçişi sırasında, sürekli ışının gücündeki azalma, yalnızca numune matriks bileşenleri tarafından saçılma veya geniş bant absorpsiyonunu yansıtır. Böylece bir zemin düzeltme yapılır.



Şekil 4.11. Sürekli kaynak zemin düzeltme sisteminin şeması.

Birçok cihaz üreticisi sürekli kaynak zemin düzeltme sistemi üretip pazarlamaktadır; ancak, bu düzeneklerin performansı bazı sistemlerde eksik düzeltme ve bazılarında aşırı düzeltmeye yol açtığından ideal olmaktan uzaktır. Hata kaynaklarından birisi, sisteme lamba ve kesicinin eklenmesine ilişkin olarak sinyal/gürültü oranının bozulmasıdır. Diğer bir kaynak, sıcak gaz ortamının katı tanecik dağılımından ve kimyasal bileşimindeki yüksek heterojen dağılımından ileri gelir; bu yüzden iki lamba iyi ayarlanamadığı zaman da ya pozitif ya da negatif hataya sebep olabilen hatalı düzeltme olur. Son olarak, görünür bölgede döteryum lambanın ışın çıkışı, 350 nm'den daha büyük dalga boylarında, bu düzeltme işleminin kullanımını imkansız kılacak kadar düşüktür.

4.4.4. Zemin girişimi

Zemin girişimlerinin iki önemli nedeni vardır. Birincisi katı yada sıvı parçacıkların neden olduğu ışık saçılması ve bundan doğan spesifik olmayan absorpsiyonlar, ikincisi ise ışığın moleküler veya radikaller tarafından absorplanmasıdır.

Işığın molekül ve radikaller tarafından absorplanması UV bölgedeki moleküler absorpsiyonudur. L'vov ve Koirtiyoham hat ve zemin sinyallerini aynı anda ölçebilmek için

kanallı bir sistem geliştirmişlerdir.

AAS yöntemi seçimliliği ve spesifikliği yüksek bir yöntemdir. Çizgi ölçümlerinde özellikle grafit fırın kullanıldığında zemin ölçümü alevdekinden önemlidir. Bu tür zemin ölçümlerinde sürekli ışık kaynağı, özellikle döteryum lambası kullanılır.

4.4.4.1. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

Bir atomik buhar, kuvvetli manyetik alana (≈ 10 kG) tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan, bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorpsiyonları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorpsiyonuna tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır. Bu olay genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır.

Absorpsiyona yol açan elektronik geçişin türüne bağlı olarak, birçok farklı yarıma tipi ortaya çıkar. Singlet geçişlerde gözlenen en basit yarıma tipi, bir merkez veya π çizgisi ve iki eşdeğer uydu σ çizgisini kapsar. Merkezdeki π çizgisi orijinal çizgi ile çakışır ve bu çizginin absorpsiyonu, her σ çizgisinin iki katıdır. Daha karmaşık geçişler için, daha fazla σ ve π çizgileri oluşur.

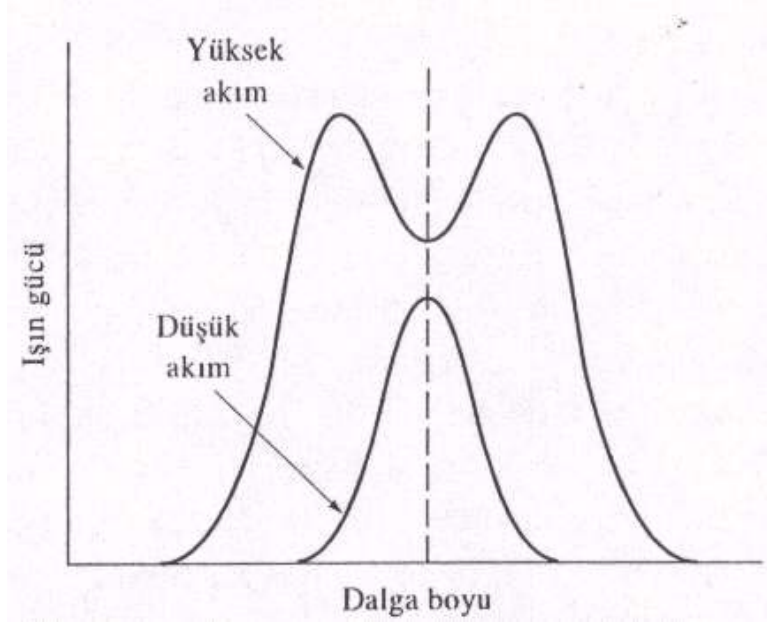
Atomik absorpsiyon cihazlarında Zeeman etkisi uygulamaları, belirtilen iki tip absorpsiyon pikinin polarize ışınlarla karşı farklı davranışlarını esas alır. π -piki yalnızca dış manyetik alana paralel yönde düzlem polarize olan ışını absorplar. Buna karşılık σ -pikleri alana 90° de polarize ışını absorplar.

Zeeman etkili cihazlar, zemin için daha önce belirtilen yöntemlerden daha doğru düzeltme oluşturur. Bu cihazlar özellikle elektrotermal atomlaştırıcılar için yararlı olup, idrar ve kan gibi numunelerdeki elementlerin doğrudan tayinlerine izin verir. Bu numunelerdeki organik maddelerin bozunması büyük zemin düzeltmesi (zemin absorpsiyonu $A \geq 1$) gerektirir ve zemin düzeltmesi olmazsa önemli hatalar verir.

4.4.4.2. Kaynak Self-Ters Çevirmeye Dayanan Zemin Düzeltme

Smith-Hieftje zemin düzeltme yöntemi olarak anılan bu yöntem, oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığında zaman lambadan yayılan ışının self-absorpsiyonu veya self-ters çevirmeye dayanır.

Yüksek akım, uyarılmamış atomların sayısını artırır ki, bunlar da uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Yüksek akımın bir başka etkisi, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletmesidir. Net etki, absorpsiyon pikinin dalga boyuyla tam çakışan, pik merkezinde bir minimuma sahip bant oluşmasıdır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Yüksek ve düşük akımlarda çalıştırılan oyuk katot lambaları için emisyon çizgi profilleri

4.4.5. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltinin fazla miktarda tuz eklemesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar.

Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

4.5. AAS'de Nicel Analiz

4.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer's yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılr ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunede bulunan derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaşma ve absorbans ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, en az bir standart çözeltinin absorbansı ölçülmelidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan iki standart kullanılmalıdır). Orijinal eğriden standardın herhangi bir sapması analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir.

4.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matriksi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini tamamen veya kısmen gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması bazen mümkün olmayabilir.

4.5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları ve Bazı Analitik Terimler

Atomik absorpsiyon spektrometri 60'dan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir araçtır. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200 nm'nin altında bulunur, bu yüzden de spektrometrinin vakumda olmaması nedeniyle onların tayini yapılamaz.

4.5.3.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 4.3'in ikinci ve üçüncü sütunları, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilen elementlerin bir çoğu için gözlenebilme sınırları hakkında bilgi oluşturur. Karşılaştırma amacıyla diğer atomik yöntemlerin çoğu için de gözlenebilme sınırları verilmiştir. Belirtilen değerler arasındaki küçük farklar önemli değildir. Şöyle ki, büyüklüğün mertebesi 2-3

katı aşarsa önemli olur.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrisinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0,001-0,020 ppm) aralığında bulunur; elektrotermal atomlaşmada, ilgili rakamlar 0,002-0,01 ng/ml ($2 \times 10^6 - 1 \times 10^5$ ppm)'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

4.5.3.2. Doğruluk

Ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen bir çok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak yada bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

4.5.3.3. Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

4.5.3.4. Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma (20'den az veri için) şu eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N - 1}}$$

4.5.3.5. Ortalama Değerin Güvenilirliği

Genel olarak laboratuvar koşullarında sonuçlar az sayıda analiz yapılarak değerlendirilir. Bu durumda elde edilen ortalama değer geręek değerden farklı olabilir. Verilen sonuç değerin hangi güvenilirlik seviyesinde ve verilen hata sınırları içerisinde kabul

Tablo 4.3. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/ml).

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

edilebileğinin belirtilmesi gerekir. Güvenilirlik sınırları % kaç olasılıkla, verilen ortalama değerin belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi %95'dir ve buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S$ 'dir.

4.5.3.6. Duyarlılık

Derişim (C)'ye karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık 1/Eğim olarak alınır ve genelde 0,0044 Absorbans veren derişim duyarlılık olarak tanımlanır.

4.5.3.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık

Gözlenebilme sınırı 3S ile verilirse dahi çok dūřuk olduğundan gerçek tayinler için sınır standart sapma değerinin eşdeğer derişimin bazen 5 veya 10 katı olarak alınır ki, bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır. Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eęim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

4.5.3.8. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü olarak (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

5. MATERYAL- METOT

Çalışmada ATI-Unicam 929 AAS tekli Unicam oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı malzemeler şunlardır:

- 1- Hava örneği almak için hava pompası (ORESUN Air Blower)
- 2- Jeneratör (Atlas SPG-950)
- 3- Yıkama şişesi ve düzeneği (Şekil 5.1)
4. Manyetik karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer)
5. pH metre (SCHOTT LabStar pH)
6. Etüv (Qupac-Ec)
7. Elektronik terazi (Gec-Avery)
8. Santrifüj (Hettich EBA III)
9. Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür... gibi cam malzemeler.

5.1. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresindeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Ölçümlerle ilgili parametreler.

Element	Ni	Cu	Pb	Fe	Zn	Cd
Dalga Boyu (nm)	232 nm	324.8 nm	217 nm	248,3 nm	213,9 nm	228,8 nm
Alev Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Band Aralığı (nm)	0.2 nm	0,5 nm	0.5 nm	0,2 nm	0,5 nm	0,5 nm
Ortalama Uygulanan akım Şiddeti (mA)	7, 5	3	7, 5	10	7, 5	4
Zemin Düzeltmeleri	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası	Döteryum Lambası



Şekil 5.1. Hava örneklerinin alınmasında kullanılan düzenek

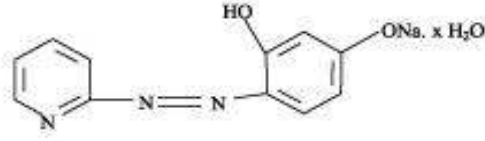
5.2. Standart Çözelti ve Reaktiflerin Hazırlanması

5.2.1. Ni, Cu, Fe, Zn, Cd ve Pb Standart Çözeltilerinin Hazırlanması:

Standart Çözeltiler; 1000 ppm'lik stok çözeltilerden, 10 ppm Ni, Fe, Pb, 5 ppm Zn, Cu ve 2 ppm Cd çözeltileri olacak şekilde 250 ml'lik balon jøjeye alınıp hacmi 1 M HNO₃ ile tamamlandı. Bu model stok çözelti daha sonra istenilen derişimlere seyreltilerek zenginleştirme işlemlerinde kullanıldı.

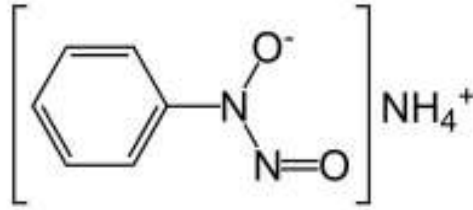
5.2.2. Kompleksleştirici Reaktifin Hazırlanması

PAR [(4-(2-Piridilazo)Resercinol)]: 0.05 gr PAR öncelikle 2.5 ml 1 M NaOH içinde çözüldü ve hacmi 0.1 M NaOH ile 250 ml'ye tamamlandı. Böylece %0.02'lik PAR çözeltisi hazırlandı. Şekil 5.2 de PAR'ın moleköl formölü verilmiştir ve PAR'ın birçok metal iyonu ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir [40].



Şekil 5.2. PAR Ligandının açık formülü. (4-(2-Piridilazo)Resercinol

N-Nitrozo-N-fenilhidroksilamin (cupferron): Şekil 5.3 te açık formülü verilen Cupferron'un Etil alkolde hazırlanan % 0,2'lik çözeltisi kullanılmıştır.

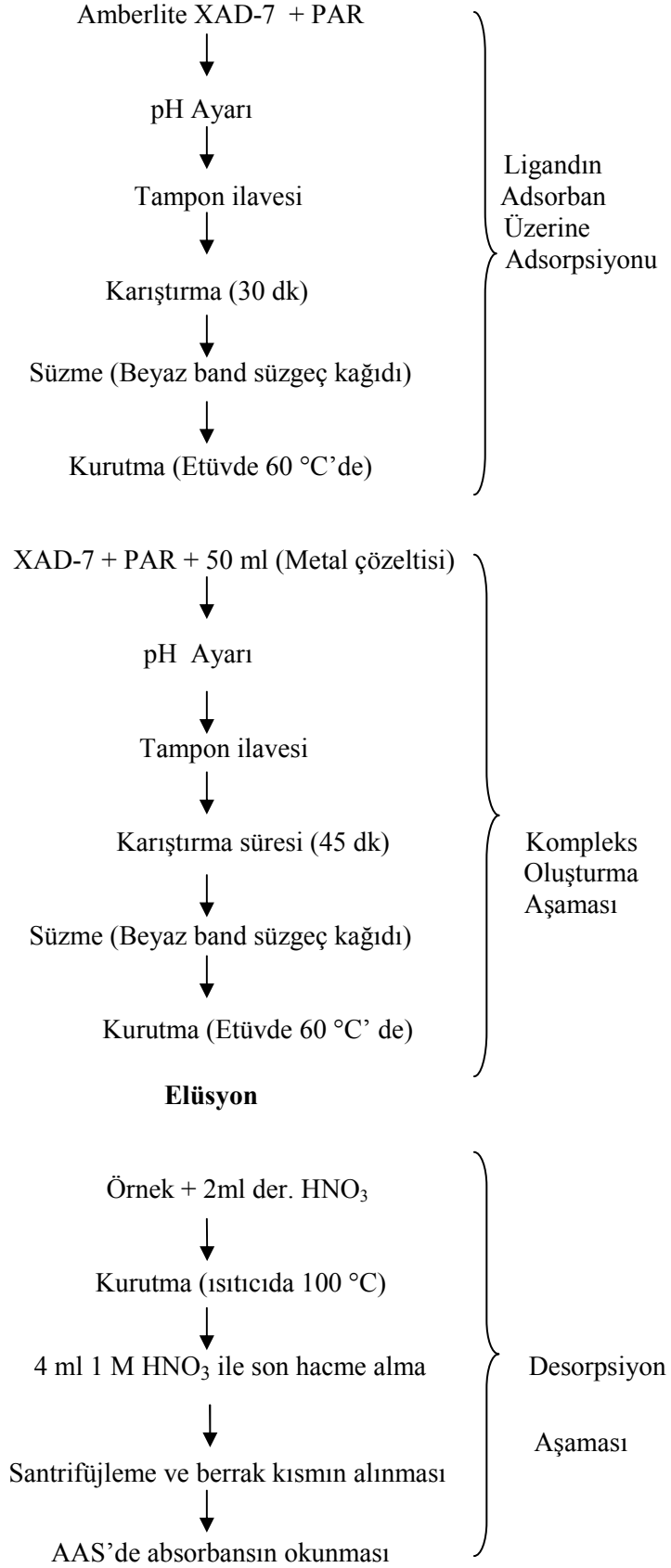


Şekil 5.3. Cupferron Ligandının açık formülü.

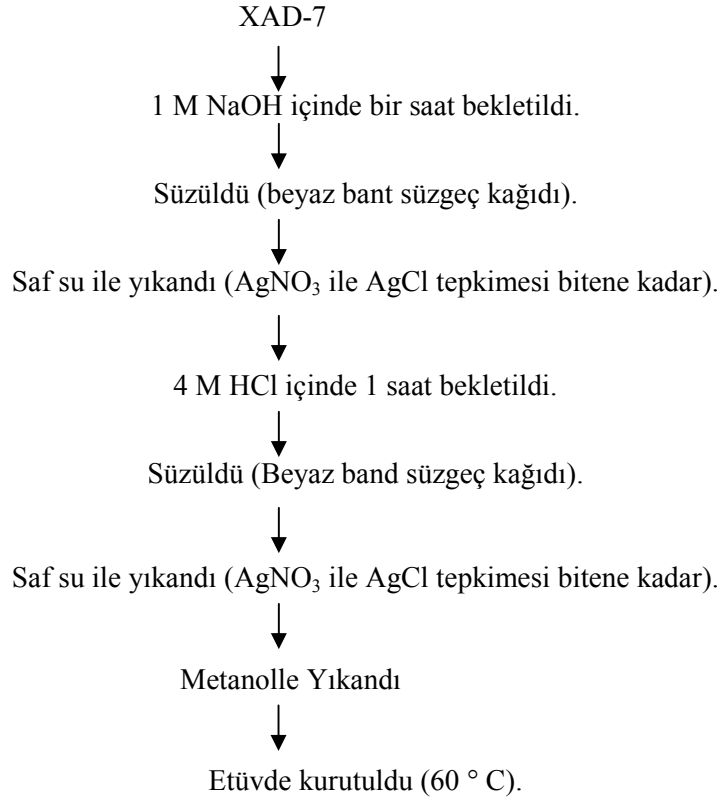
5.2.3. Adsorbanların Hazırlanması

5.2.3.1. XAD-7 nin Hazırlanması

Daha önceki çalışmalardan optimize edilen adsorplayıcı şartları (Şekil 5.4) bu çalışmada temel olarak alındı. XAD-7 nin ön hazırlanması için takip edilen basamaklar ise Şekil 5.5 de verilmiştir.



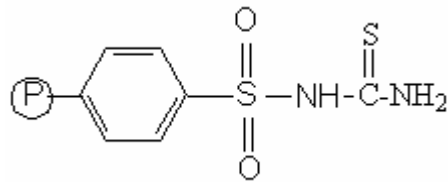
Şekil 5.4. XAD-7 ile zenginleştirme işlemi basamakları.



Şekil 5.5. XAD-7'nin hazırlanması.

5.2.3.2. Tiyüresulfonamid Polimerik Reçinesi Adsorbanının Hazırlanması:

Şekil 5.6 da açık formülü verilen Tiyüresulfonamid polimerik reçinesi havanda dövülüp 400 mesh'lik elekten geçirilerek kullanıma hazır hale getirildi (41).



Şekil 5.6. Tiyüresulfonamid polimerik reçinesinin açık formülü.

5.2.3.3. Aktif Karbonun Hazırlanması :

Aktif karbon derişik HCl (Merck 2514) içinde üç saat tutulup, beyaz bant süzgeç kağıdında süzöldü ve yıkandı. Etüvde kurutulduktan sonra kral suyunda (1/3-HNO₃/HCl) bir gece bekletilerek vakum pompası ile beyaz bant süzgeç kağıdında saf su ile yıkandı. Bu işlem, süzöntü 0,1M AgNO₃ ile çökelek oluşması bitinceye kadar (berraklık tespit edilince) devam ettirildi. Etüvde 110°C de kurutulan aktif karbondan 2,5g/100 mL'lik aktif karbon süspansiyonu hazırlandı (25 – 32). Saflaştırılan aktif karbon 325 mesh'lik elekten geçirilmiş ve çalışmalarımızda parçacık boyutu 325 mesh'ten küçük olan aktif karbon kullanılmıştır.

5.2.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması (pH 2.5 -5.5)

2.1 gr sitrik asit 20 ml 1 M NaOH içerisinde çözümlenerek saf su ile hacmi 100 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M Sodyumsitrat çözeltisi 0.1 M HCl ile Tablo 5.2'deki oranlarda karıştırılarak değişik pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlandı.

Tablo 5.2'de 0.1 M sitrik asit ve 0.1 M HCl'nin değişik oranlarda karıştırılması ile hazırlanan tampon çözeltiler verilmiştir.

Tablo 5. 2. Farklı pH değerlerinde tampon hazırlanması.

pH	0,1 M sodyum sitrat (ml)	0,1 M HCl (ml)
1.61	2	8
2.02	3	7
2.88	4	6
3.53	5	5
4.03	6	4

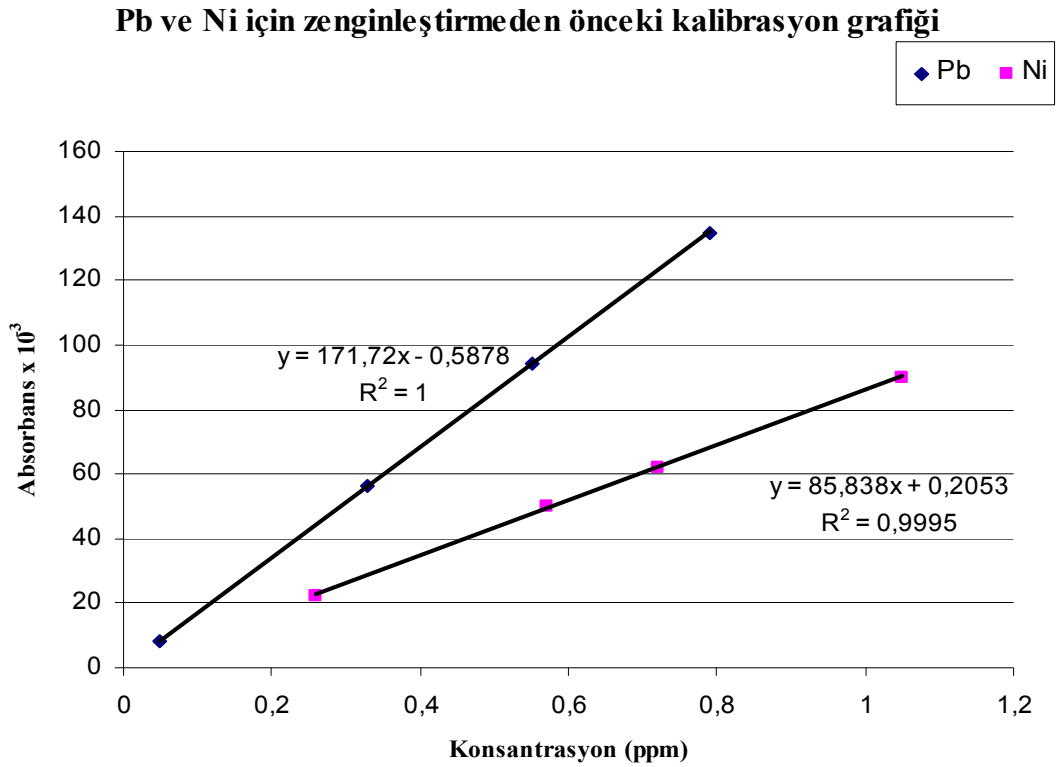
pH'ı 5 ten daha büyük tampon çözeltileri ise 0.1 M sodyumsitratın 0.1 M NaOH ile Tablo 5.3'teki oranlarda karıştırılmasıyla istenen tampon çözeltiler hazırlandı.

Tablo 5.3. Farklı pH'larda tampon hazırlanması.

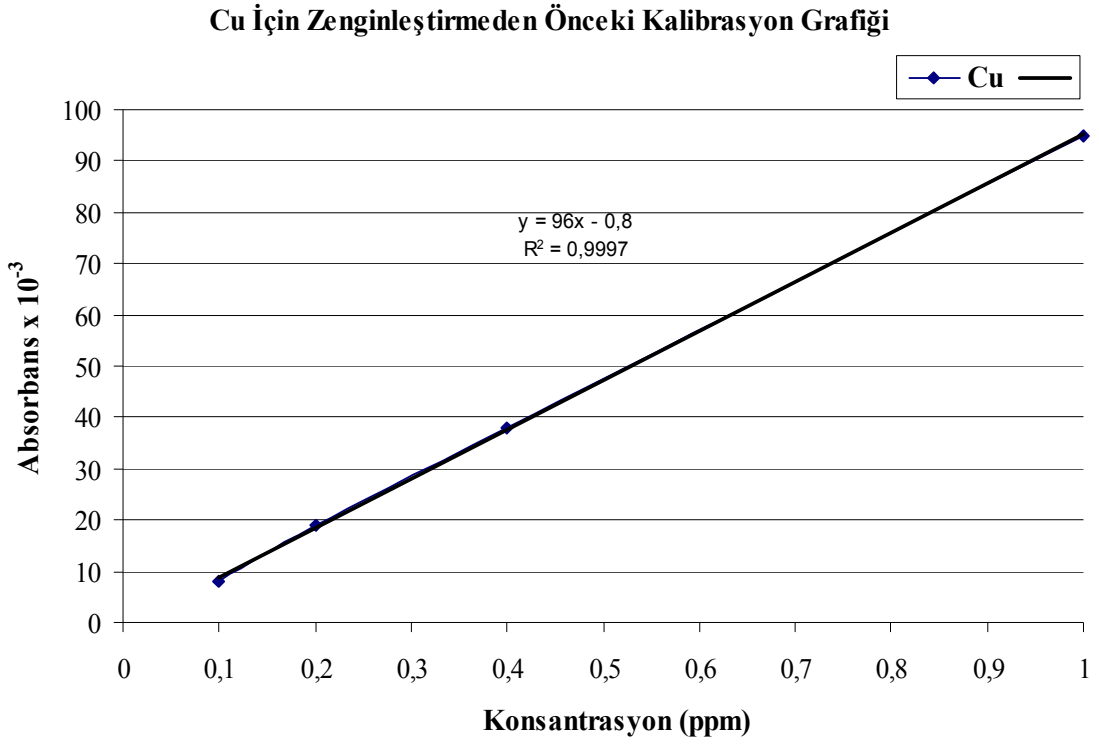
pH	0.1M Na-sitrat (ml)	0.1 M NaOH (ml)
5.10	8	2
5.23	7	3
5.52	6	4
6.05	5	5

5.3. Sulu Standartlarda Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi

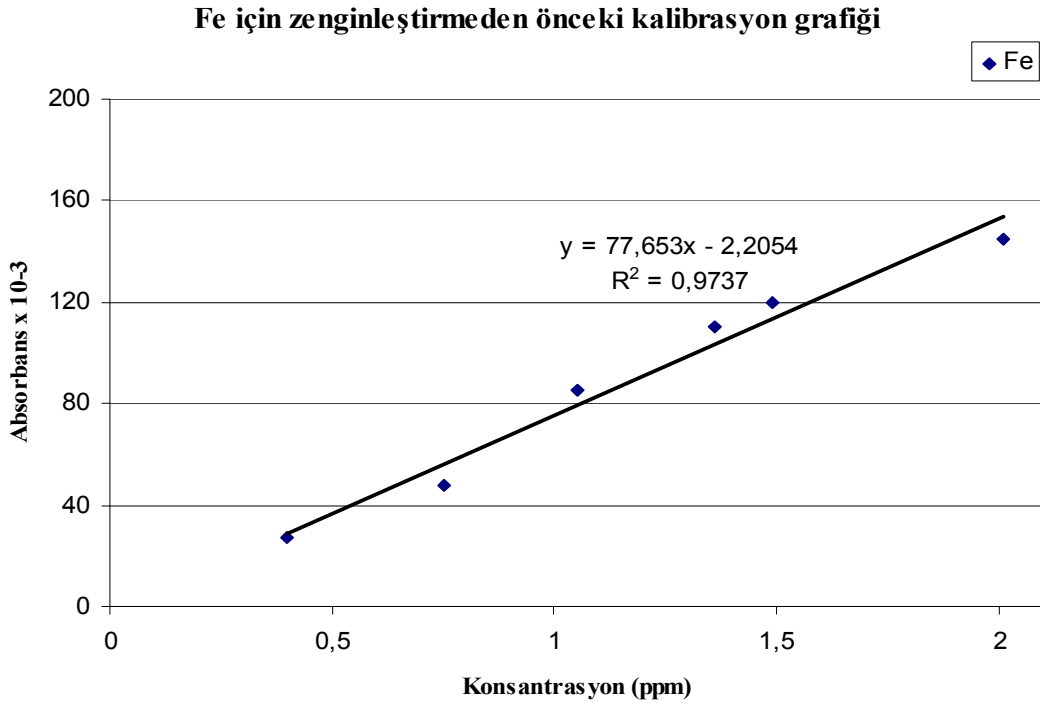
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Pb, Ni, Cu, Fe ve Zn standart çözeltilerinin AAS'de absorbens değerleri okundu ve çözeltilerin konsantrasyonlarına karşı absorbens değerleri grafiğe geçirilmiştir.



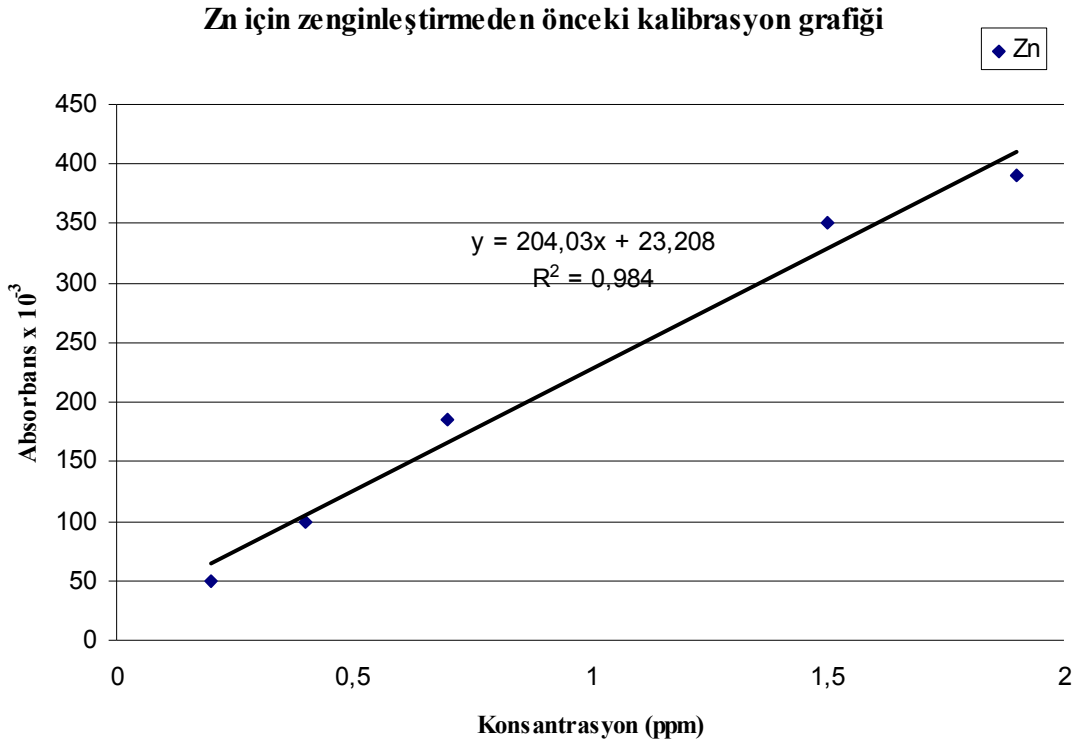
Şekil 5.7. Pb ve Ni için kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.8. Cu için kalibrasyon grafiği



Şekil 5.9. Fe için kalibrasyon grafiği



Şekil 5.10. Zn için kalibrasyon grafiği

5.4. Hava Örneklerinin Alınması, Zenginleştirilmesi ve Analizi

Şekil 5.1'deki sistem yardımıyla 1 saat süreyle alınan hava örneğinin içerisinde geçirildiği 3 ayrı yıkama şişesindeki absorpsiyon çözeltileri (optimum şartlar 32, 40 ve 41 nolu referanslardan alınmıştır) beyaz bant süzgeç kağıdın da süzüldü. Etüvde 70 °C de 1 saat süreyle kurutulan kalıntı der. HNO₃-H₂O₂ karışımının 4 ml si ile behere aktarıldı ve ara sıra karıştırılarak düşük sıcaklıkta kurutuldu. Soğutulan kalıntıya 1.5 M HNO₃ ün 3 ml si eklenerek karıştırıldı ve santrüflendi. Berrak çözelti AAS de çalışılan metaller için absorpsiyonları okundu.

Şekil 5.7-5.10'daki kalibrasyon grafiklerinin yardımıyla absorpsiyon konsantrasyonuna dönüştürüldü. Önceki çalışmalarda (32, 40, 41) bu absorpsiyon çözeltilerinde verimin % 90 olduğu bilgisi dikkate alınarak gerekli dönüşümler yapıldı. Pompanın havayı çekiş hızınının 1.1 m³/dk olmasından yararlanarak 1 saatte absorpsiyon çözeltilerinden geçirilen hava hacmi 66 m³ olarak hesaplandı.

Böylece havada bulunan metal konsantrasyonları Tablo 5.4 te verildi.

Bu verilerden elde edilen şekillerden de görüldüğü gibi kaloriferlerin yandığı mart ayında Pb, Ni ve Zn derişimi yaz aylarına göre önemli derecede büyüklük göstermektedir

(Şekil.5.12 - 5.13). 8. ayda Cu ve Ni de görülen yüksek derişimler ise o yerlerde gözlenen fırtınalardan kaynaklandığını söylenebilir (Şekil.5.11 – 5.12 – 5.14). Çimento fabrikası noktasından alınan örneklerde yaz ve kış aylarında gözlenen Pb derişimlerinin birbirine yakın olması ise bu bölgedeki Pb kaynağının çimento fabrikası olduğu şeklinde yorumlanabilir. (Şekil.5.15).

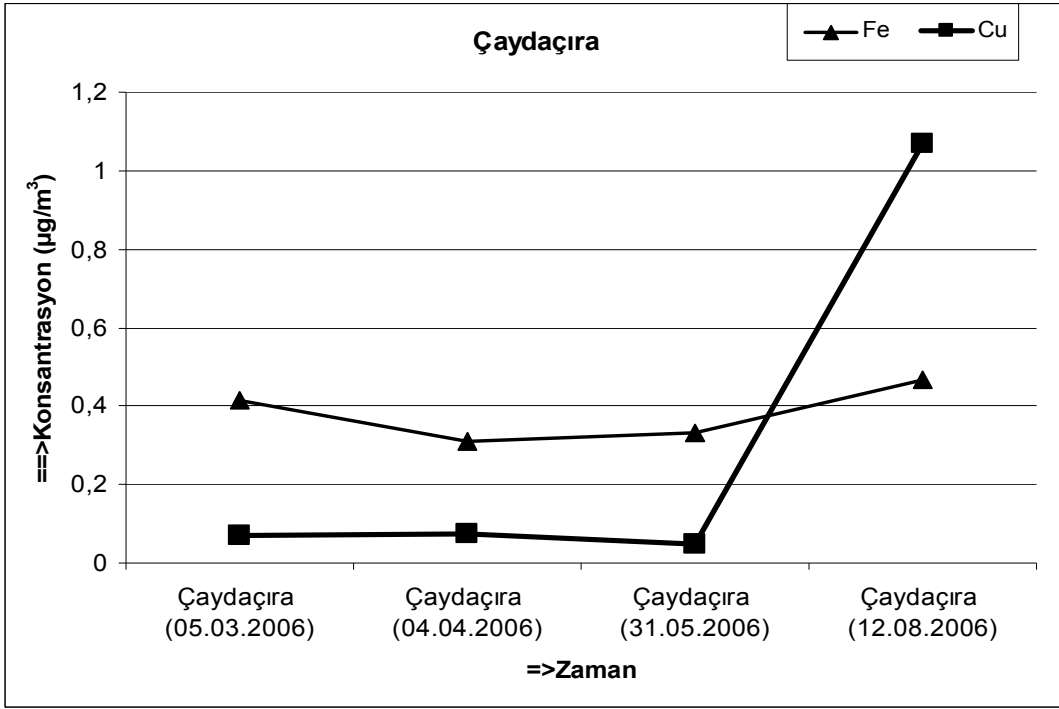
Tablo 5.4. Farklı tarihlerde, önceden tespit edilen noktalardan alınan hava örneklerinde bulunan metal konsantrasyonları, (ng/m³).

Yer	Pb	Zn	Fe	Cu	Ni
Çaydaçıra (05.03.2006)	61±9	323±28	416±37	68±10	52±8
Çaydaçıra (04.04.2006)	43±7	148±13	311±27	75±11	31±5
Çaydaçıra (31.05.2006)	34±5	107±11	331±29	48±7	15±2
Çaydaçıra (12.08.2006)	19±2	140±13	468±40	1070±130	52±8
Çimento Fab. (06.03.2006)	35±5	195±15	205±16	22±4	47±7
Çimento Fab. (01.04.2006)	27±4	184±15	170±16	14±3	34±6
Çimento Fab. (02.06.2006)	25±4	108±11	189±17	56±8	26±4
Çimento Fab. (12.08.2006)	34±5	143±13	364±32	1740±160	60±9
Tedaş (12.08.2006)	21±3	128±10	361±30	807±90	49±8
Fen-Ed. F.Kantini (24.04.2006) *	58±8	109±9	439±40	57±8	28±5
Fen-Ed. F.Kantini (02.06.2006)	28±4	134±15	276±28	49±7	24±4
Harpur (16.08.2006)	26±4	135±12	300±28	59±8	33±5

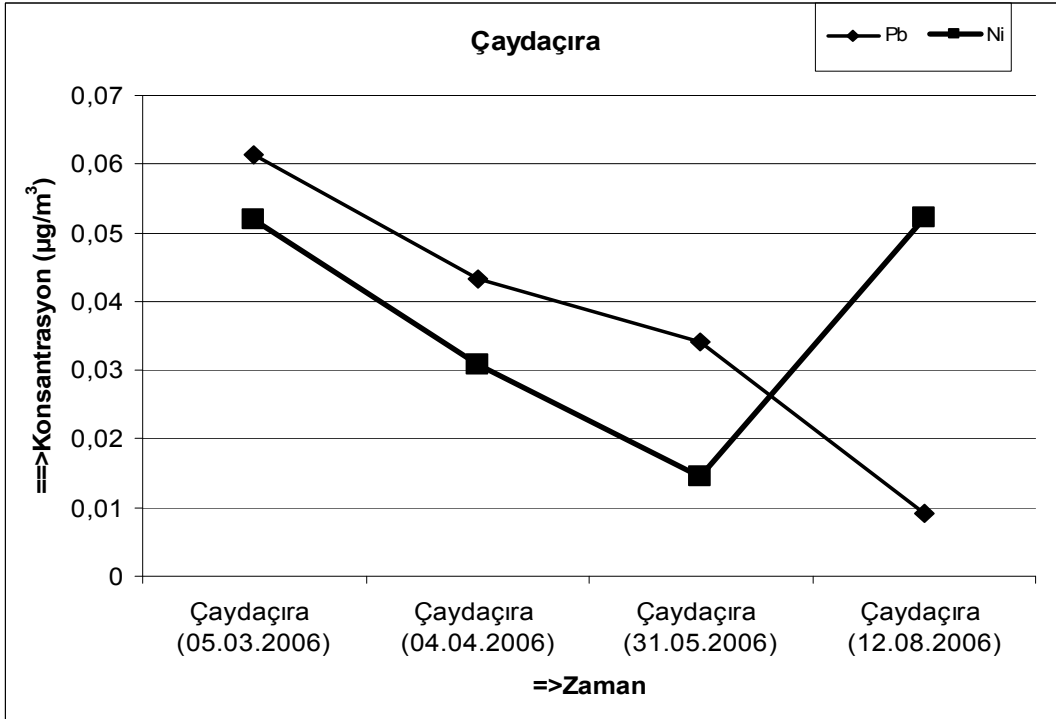
* Bu tarihte büyük bir toz fırtınası vardı.

Bu tabloda görüldüğü gibi Pb 19 - 61 ng/m³ aralığında değişirken, Ni 15 – 60 ng/m³ değişmektedir. Ayrıca Zn 107 - 323 ng/m³, Fe 170 – 468 ng/m³, Cu 14 – 1740 ng/m³ aralığında değişiklik göstermektedir.

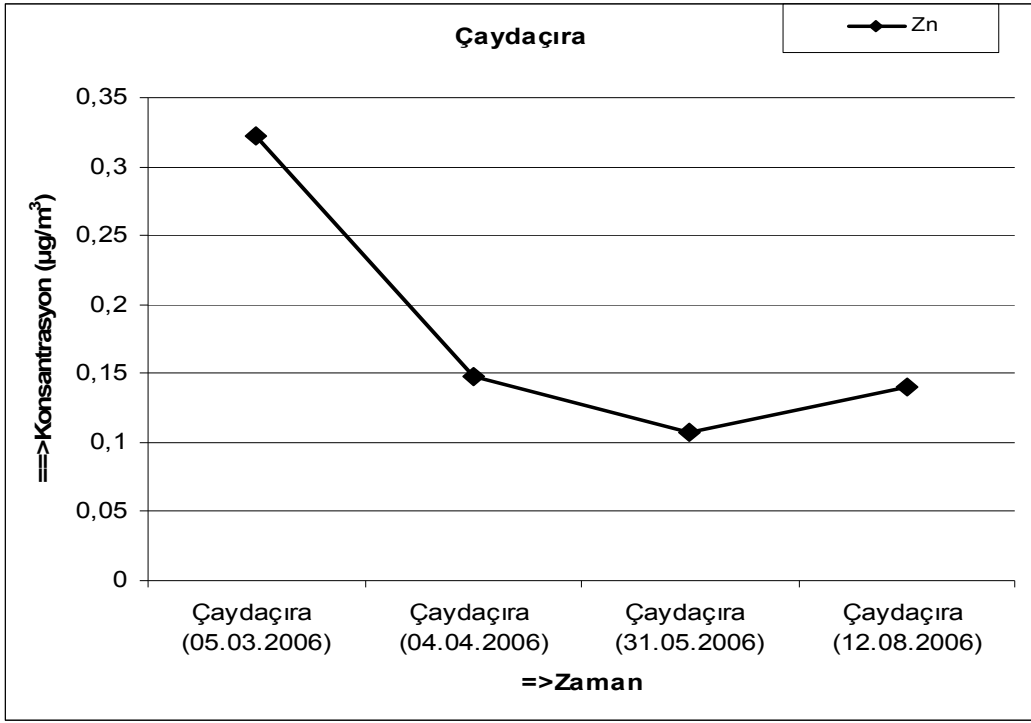
Bu sonuçlar Tablo.2.1 de verilen metal konsantrasyonlarının aralığına düşmektedir.



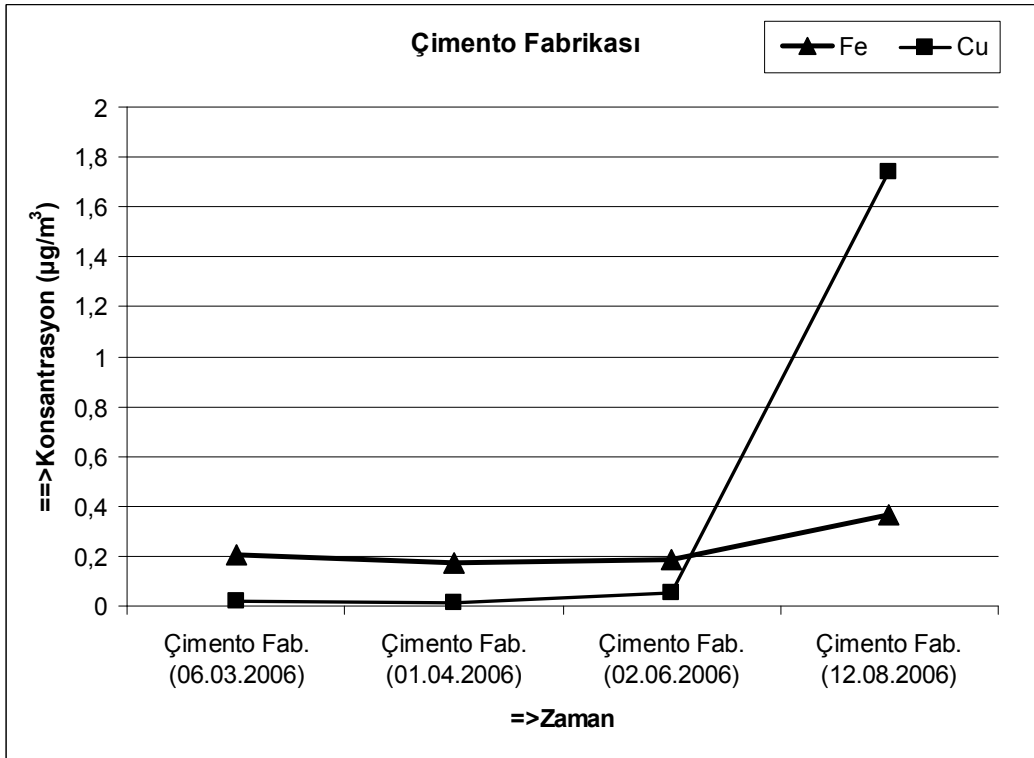
Şekil 5.11. Çaydaçira noktasında zamana bağlı olarak metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim



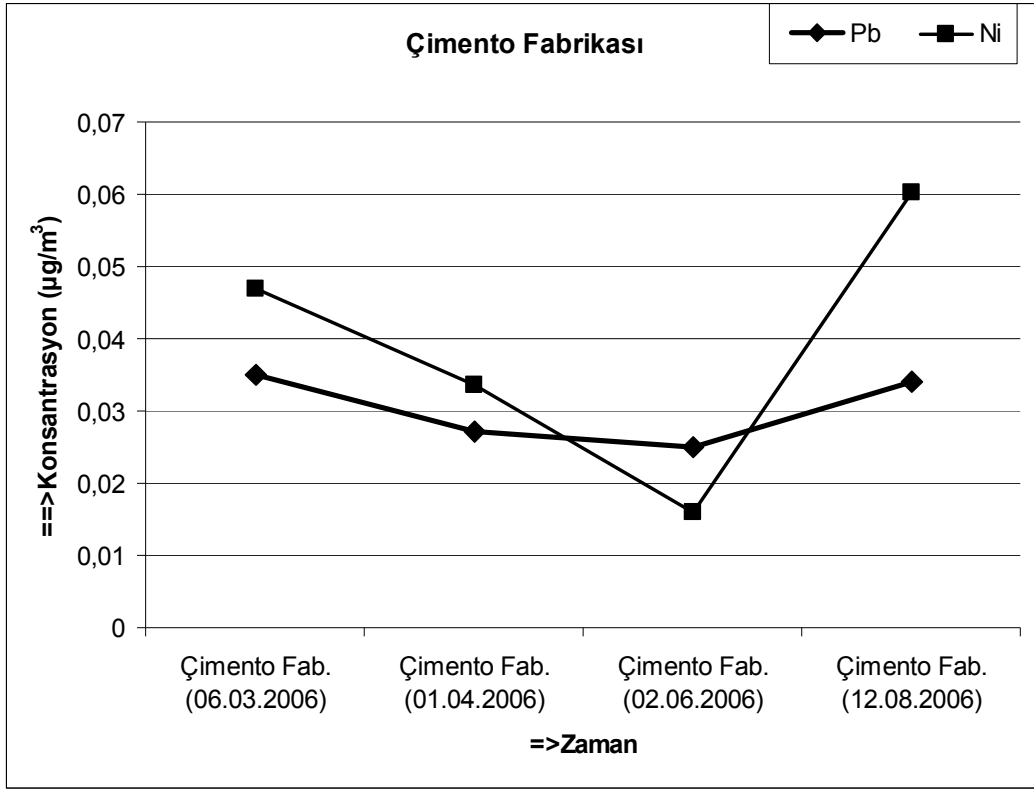
Şekil 5.12. Çaydaçira noktasında zamana bağlı olarak metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim



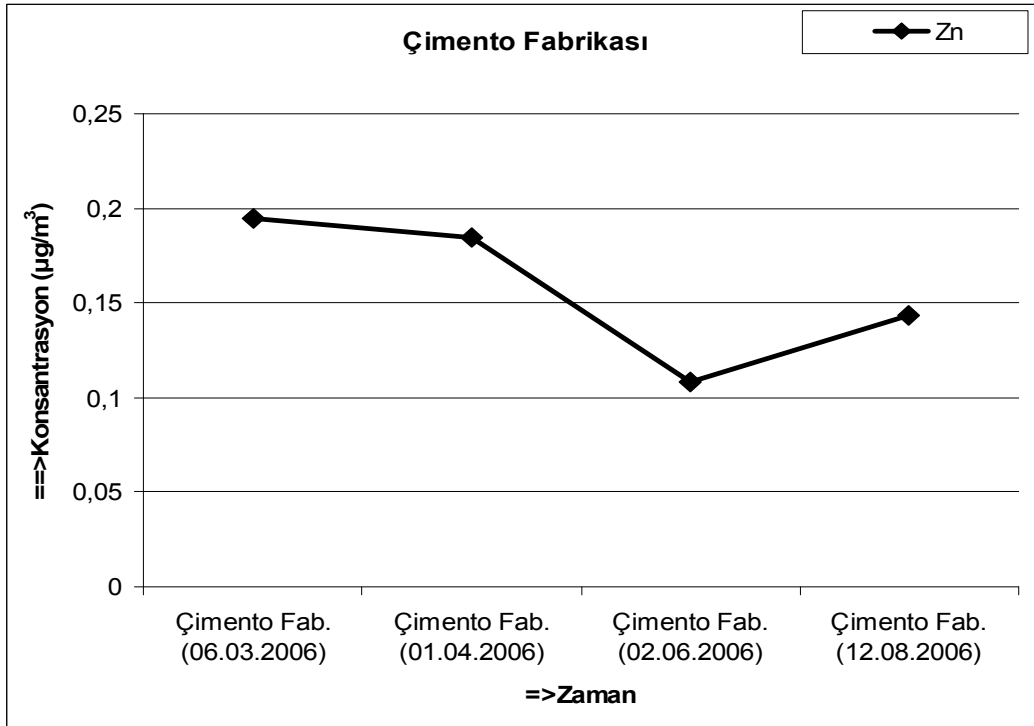
Şekil 5.13. Çaydaçıra noktasında zamana bağlı olarak çinko konsantrasyonlarında gözlenen değişim



Şekil 5.14. Çimento noktasında zamana bağlı olarak metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim



Şekil 5.15. Çimento noktasında zamana bağlı olarak metal konsantrasyonlarında gözlenen değişim



Şekil 5.16. Çimento noktasında zamana bağlı olarak çinko konsantrasyonlarında gözlenen değişim

5.5. Toprak/Toz Örneklerinin Alınması, Zenginleştirilmesi ve Analizi.

Elazığ çevre yolunda tespit ettiğimiz dokuz noktadan alınan toprak örnekleri elekten geçirildikten sonra 0.2 g. alınıp derişik HNO₃-H₂O₂ karışımının 2 ml si ile behere aktarıldı ve arasıra karıştırılarak düşük sıcaklıkta kurutuldu. Sonra tekrar derişik HNO₃-H₂O₂ karışımının 1 ml si ile aynı işlem gerçekleştirildi. Soğutulan kalıntıya 1.5 M HNO₃ ün 3 ml si eklenerek karıştırıldı ve santrüfjlendi. Berrak çözelti AAS'de çalışılan metaller için absorbanları okundu.

Okunan absorbanlar konsantrasyona dönüştürüldü. Böylece toprakta bulunan metal konsantrasyonları Tablo 5.5 te verildi.

Tablo 5.5. Elazığ çevre yolunda önceden tespit edilen noktalardan alınan yüzey toprağı/tozları örneklerinde bulunan metal konsantrasyonları, µg/gr.

Mevki (Çevre yolu güneyi)	Pb	Cu	Ni	Fe	Zn	Cd
Çimento Fab. Batı girişi	17±1.5	16±1.3	25±2	8695±850	72±6	0.65±0.05
Çimento Fab. Yimpaş Karşısı	40±3	24±2	35±2.5	9855±900	72±6	0.65±0.04
Çimento Fab. Durak	30±2	30±2.6	30±2	8696±800	71±5	0.32±0.03
Çimento Fab. Doğu Girişi	76±6	16±1.3	21±1.6	9275±950	51±4	0.36±0.03
İstasyon Kavşağı	34±3	42±3	26±1.7	9275±920	86±8	0.32±0.03
Sebze Hali Kavşağı	36±3	47±3	51±3	9274±980	72±6	0.3±0.02
Dört yol Kavşağı	20±1.5	19±1.5	24±2	9274±980	52±4	0.3±0.02
Stadyum Kavşağı	40±3	29±2	57±3.2	10434±1010	104±9	0.23±0.02
Çaydaçra Kavşağı	6±0.5	43±3	23±1.7	13043±1250	58±4.5	0.27±0.0027
İstanbul E5 Karayolu (42)	150	110	28		300	2

Zirai amaçlı topraklarda müsaade edilen metal konsantrasyonları toprağın pH'sına bağılı olarak belirlenmiştir. Ülkemizde bu sınırlamalar, pH≤6 ve pH >6 olması durumunda Cd için sırasıyla 1 ve 3 ppm, Pb için 50 ve 300 ppm, Ni için 30 ve 75, çinko için 150 ve 300 ve Cu için 50 ve 140 ppm'dir (43). Alman yasalarına göre zirai amaçlı toprakta Cd sınır değeri 0.4 ppm olarak belirlenmiştir (44). Ayrıca solunabilen havadaki partiküllerde müsaade edilen metal konsantrasyonları (Cd: 0,2 ppm, Pb: 0,15 ppm, Ni: 1,0 ppm, Zn: 5 ppm, Fe: 10 ppm) da dikkate alındığında bu tablodaki Cd, Pb ve Ni konsantrasyonlarının oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Solumum yoluyla alınan metallerin kana geçmesi beslenme ile alınanlara oranla daha büyük olduğu bilinmektedir. Örneğin Pb için bu oran soluma için %30-50 iken beslenme için % 5-10 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber hava örneklerinde metal tayini üzerinde yapılan çalışmalar toprak ve su gibi diğer çevre örneklerine göre daha azdır. Bunun önemli bir nedeni muhtemelen hava örneğini almadaki zorluk ve metallerin havadaki oldukça düşük konsantrasyonlarıdır.

Özetle, organizmaya alınan hem gerekli hem de gerekli olmayan veya toksik diğer bileşiklerin kana karışması onların fizikokimyasal özelliklerine büyük oranda bağlıdır. Özellikle gaz fazında solumum yoluyla vücuda alınan bileşikler ağız yoluyla alınan bileşiklerden farklı bir absorpsiyon yolu izlerler ve akciğerlerden direkt kana karışırlar.

Bütün bu nedenlerle hava ve toz örneklerindeki toksik metal konsantrasyonlarının belirlenmesi diğer örneklere göre daha büyük öneme sahiptir. Yine bu nedenle, solumayla alınabilen toz ve hava örneklerinde müsaade edilen toksik metal derişimleri katı ve sıvı örneklerinkine oranla daha düşüktür. Solunabilen havadaki partiküllerde müsaade edilen metal konsantrasyonları aşağıdaki gibidir.

Cd: 0.2 ppm, Pb: 0.15 ppm, Ni: 1.0 ppm, Zn: 5 ppm, Fe: 10 ppm

Bu çalışmada, şimdiye kadar önderiştirme amaçlı kullanılan önderiştirme aracı olan adsorplayıcılar hava örneklerindeki metal tayinlerine uygulanmıştır. Bu çalışma sonunda bulunan verilerden hem endüstrileşme hem de nüfus bakımından bağıl olarak küçük sayılabilen Elazığ'da bile hava örneklerindeki metal tayinlerinin yapılması gerektiği anlaşılmıştır.

Bu verilerden elde edilen şekillerden de görüldüğü gibi kaloriferlerin yandığı mart ayında Pb, Ni ve Zn derişimi yaz aylarına göre önemli derecede büyüklük göstermektedir. 8. ayda Cu ve Ni'de görülen yüksek derişimler ise o yerlerde gözlenen fırtınalardan kaynaklandığını söylenebilir. Çimento fabrikası noktasından alınan hava örneklerinde yaz ve kış aylarında gözlenen Pb derişimlerinin birbirine yakın olması ise bu bölgedeki Pb kaynağının çimento fabrikası olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Çalışılan bölgedeki yüzey tozları/toprağı örneklerinde bulunan metal konsantrasyonları ile ilgili olarak; solunabilen havadaki partiküllerde müsaade edilen metal konsantrasyonları (Cd: 0.2 ppm, Pb: 0.15 ppm, Ni: 1.0 ppm, Zn: 5 ppm, Fe: 10 ppm) ve zirai amaçlı toprak kalite kriterleri dikkate alındığında bu örneklerdeki Cd, Pb ve Ni konsantrasyonlarının oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Özellikle beyin fonksiyonlarını bozan ve çocukların zekalarına zarar verdiği belirtilen Pb'nin ve kanserojen olan Ni'nin kömürün yanması sonucu oluşan baca gazlarından önemli oranda atmosfere yayıldığı anlaşılmıştır.

Bu çalışmada dizayn edilen düzenekler kullanılarak nüfus ve endüstrileşme yönünden farklılık arzeden birkaç şehri içeren ve yılın 12 ayında periyodik olarak örnek almayı gerektiren kapsamlı bir projenin başlatılmasının yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

1. Arslan, M. ve Boybay, M., 1990, A Study on the dustfall around Elazığ cement plant Doğa-Tr.J. of Engineering and Environmental Science, 14, 324-331.
2. Richard D. Tufco, 1997, Earth under siege from air pollution to global change, Oxford Univ. Press., 190-195.
3. Delves, H.T., The Analysis Of Biological And Clinical Materials Prog., Analist. Atom Spections., 4, 1-48.
4. Flora, Sjs, 2002, Lead Exposure: Health Effects, Prevention And Treatment, J Environ Biol 23 (1): 25-41.
5. Yaman, M., 2006, Comprehensive Comparison Of Trace Metal Concentrations In Cancerous And Non-Cancerous Human Tissues, Curr. Med. Chem. 13(21), 2513-2525.
6. Waalkes, M.P., 2000, Cadmium Carcinogenesis In Review. J. Inorganic Chem., 79, 241-244.
7. Who (World Health Organization), 2000, Fifty-Third Report Of The Joint Fao/Who Expert Committee On Food Additives, Who Technical Report Series 896, Geneva, Switzerland.
8. Terrés, C. ve arkadaşları, 2001, Zinc Levels İn Foods from Southeastern Spain: Relationship To Daily Dietary İntake, Food Additives And Contaminants , Vol. 18, No.8, 687-695.
9. Nriago, JO, Ni in Environment, 1980, Wiley, New York.
10. Doll, R., Report of the International Committee on Ni Carcinogenicity in Man, Scand. J.
11. Work Environ. Health, 1990, 16, 1-82.
12. Sedykh, EM, et. al., 1980, Zh. Anal., Chim., 35(11), 2162.
13. Yaman, M. and Gucer, 1998, S, Annali Di Chimica (or Ann. Chim. (Rome)), 88(7-8), 555
14. Fang, G.C. ve arkadaşları, 2005, Atmospheric Environment, 39, 3003-3013.
15. Dündar M.S. ve Deryaoğlu N, 2005, Fresenius Environment Bull., 14 (3), 185-188.
16. Serdar S.B. ve arkadaşları, 2005, J.Geophysical Reg.-Atmospher, 110 (D7).

17. Okuda T. Ve arkadaşları, 2004, Science of Total Environment, 330(1-3), 145-158.
18. Güçer, Ş. ve arkadaşları, 1992, NATO ASI Series. Vol.G 31.
19. Vanhoof, C. ve arkadaşları, 2003, X-Ray spectrometry, 32, 129-138.
20. Morishita, M. ve arkadaşları, 2006, Atmospheric Environment, 40, 3823-3834.
21. Xie, R.K. ve arkadaşları, 2005, Science of the Total Environment, 343, 261-272.
22. Chillrud, N.S. ve arkadaşları, 2004, Environmental Science Technology, 38, 732-737.
23. Odabaşı, M., Muezzinoglu, A., Bozlaker, A., 2002, Atmospheric Environment, 36, 5841-5851.
24. Mohanraj, R., Azeez, P.A., Priscilla, T., 2004, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 47, 162-167.
25. Yaman, M., 2001, Spectroscopy Letters, 34, 763-773.
26. Ovari, M. ve arkadaşları, 2001, Fresenius J. Anal. Chem. 270, 768-775.
27. Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya, Gazi Büro Yayınevi, Ankara.
28. Piperaki. E. ve arkadaşları, 1978, Analytica Chimica Acta, 100, 589.
29. Brndt, H., Messerschmidt, J.Z., 1981, Anal. Chem., 1, 8.
30. Gucer, S. and Yaman, M., 1992, J. Anal. At. Spectrom., 7, 179.
31. Yaman, M., Gucer, S., 1994, Fresenius J. Anal. Chem., 350, 504.
32. Yaman, M., Gucer, S., 1995, Analyst, 120, 101.
33. Walsh, A., Shelton, J. P., Russell, B. J., 1957, "Spectrochimica Acta B", 317.
34. Pietrzyk, D. J., Chu, C.H., 1977, Amberlite XAD Copolymers In Reserved Phase Gravity Flow And High Pressure Liquid Chromatography, Analytical CHEMISTRY. 49, 9, 757-758.
35. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1997, "Principles of Instrumental Analysis", Bilim Yayıncılık, vol. 206-225, 498-505, 511-525, 528, 718-720.
36. Fassel, V. A., Kniseley, R. N., 1974, "Anal. Chem.", 46, IIIA.
37. Yıldız, A., Genç, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Ankara, 1-3.
38. Elwell, W. T., 1975, "Atomic Absorption Spectrophotometry", England, vol. b, 53.
39. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1996, Analitik Kimya, Ankara, 1-15.

40. Muharrem, İ., 2005, Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD İle Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62s.
41. Senkal B.F., ve arkadaşları, 2007, Talanta, 72, 962-967.
42. Sezgin, N., ve arkadaşları, 2003, Environment International, 29, 979-985.
43. Toprak kirliliği yönetmeliği, 2001, 24609.
44. Lewandowsky I. ve arkadaşları, 2006, Agricultural Systems, 89, 68-89.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Bingöl'de doğdu. İlkokulu Çankırı'da bitirdi. Orta ve Lise eğitimini Elazığ'da tamamladı. 1995 yılında Elazığ Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Bilgisayar Programcılığı bölümüne başladı ve 1997 yılında bu bölümü başarıyla bitirdi. 1999 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü, 2004 yılında başarıyla tamamladı. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisansa başladı ve buradaki eğitimine devam etmektedir. Halen Elazığ Özel İdaresinde çalışmakta olup evli ve 1 çocuk babasıdır.