

M.A.POLAT

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUĞLA 2021

**T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN
ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ALTIN KAPLI W-SARMAL TUZAK CV-AAS
YÖNTEMİ KULLANILARAK BAZI SU
NUMUNELERİNDE
CİVANIN TAYİN EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ALİ POLAT

NİSAN 2021

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN
ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

ALTIN KAPLI W-SARMAL-TUZAK CV-AAS
YÖNTEMİ KULLANILARAK BAZI SU
NUMUNELERİNDE
CİVANIN TAYİN EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ALİ POLAT

NİSAN 2021

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

MEHMET ALİ POLAT tarafından hazırlanan **ALTIN KAPLI W-SARMAL TUZAK CV-AAS YÖNTEMİ KULLANILARAK BAZI SU NUMUNELERİNDE CİVANIN TATİN EDİLMESİ** başlıklı tezinin, 09/04/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Yasin ARSLAN (**Jüri Başkanı**)

İmza:

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur

Prof. Dr. İbrahim KULA (**Danışman**)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Mehmet ÖZTÜRK (**Üye**)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Ülkü ANIK

İmza:

Kimya Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 09/04/2021

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Mehmet Ali POLAT

09/04/2021



ÖZET

**ALTIN KAPLI W-SARMAL-TUZAK CV-AAS YÖNTEMİ
KULLANILARAK BAZI SU NUMUNELERİNDE
CİVANIN TAYİN EDİLMESİ**

Mehmet Ali POLAT

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KULA

Nisan 2021, 78 sayfa

Bu çalışmada, Altın Kaplı W-Tuzak Hidrür Sistemli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi yöntemiyle Muğla İli Menteşe İlçesinden farklı bölgelerden alınan içme ve kaynak suları, Akyaka Azmak nehir suyu, Akyaka kıyı yüzey deniz suyu, Yatağan Çayı, Gökpınar Kaynak suyu, Gemlik Körfezi deniz suyu, İzmir Aliağa Körfezi deniz suyu ve Gebze Organize Sanayi bölgesinden alınmış olan su numunelerinde civa tayin edilmiştir. Bu çalışmanın amacı; doğruluğu, duyarlılığı yüksek ve düşük maliyetli bir online tuzak yöntemi geliştirmek ve geliştirilmiş olan bu tuzak yöntemini çeşitli su örneklerindeki toplam civa tayininde uygulamaktır. Su numuneleri analiz edilmeden önce civanın analitik sinyaline direk olarak etki edebilecek olan parametrelerin optimum değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Bu parametreler; toplama sıcaklığı 96 °C, sıyırma sıcaklığı, 810 °C, toplama süresi 210,0 s, argon gazı akış hızı 150 mL/dakika, toplama süresindeki hidrojen gazı akış hızı 3,79 mL/dakika, sıyırma sırasındaki hidrojen gazı akış hızı 7,59 mL/dakika, NaBH₄ derişimi % 0,3 (w/v), NaOH derişimi % 0,5 (w/v), numune akış hızı 4,56 mL/dakika, HCl akış hızı 4,89 mL/dakika NaBH₄ akış hızı 4,95 mL/dakika olarak belirlenmiştir. Tuzak sıcaklığı 96 °C de sabit tutularak oluşan civa hidrür türlerinin altın kaplı W-Sarmal tuzak üzerinde toplanması sağlanmış ve 210,0 saniye toplama aşamasından sonra tuzağın sıcaklığı 810 °C ye yükseltılarak altın kaplı W-Sarmal yüzeyinde toplanan civa türlerinin yüzeyden kalkarak kuvars T-tüp atomlaştırıcıya ulaşması sağlanmıştır. Geliştirilen tuzak yöntemi ile tuzaksız olan CV-AAS yöntemini karşılaştırabilmek amacıyla klasik CV-AAS yöntemi için de civa analitik sinyaline etki edebilecek olan parametrelerin optimum değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Her iki yöntem için de optimum koşullar altında kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş, gözlenebilme sınırı (LOD=3s), tayin sınırı (LOQ=10s) ve bağıl standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. CV-AAS yöntemi için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,623 µg/L, 2,056 µg/L olarak hesaplanmıştır ve % RSD ise 7,19 olarak belirlenmiştir. Altın kaplı W-Sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemiyle toplam Hg tayini için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,048 µg/L, 0,160 µg/L olarak hesaplanmıştır ve % RSD ise 4,28 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen tuzak yöntemi ile CV-AAS yöntemine göre duyarlılık yaklaşık 13 kat artırılmıştır. Yöntemin doğruluğu NIST SRM 1641e (Mercury in Water) standart referans maddesi ile test edilmiştir. Elde edilen ölçüm

sonuçlarına göre tuzak yönteminin duyarlığı, kesinliği ve doğruluğunun tatmin edici olduğu sonucuna varılmıştır. Son olarak geliştirilen tuzak yöntemi su numunelerindeki toplam civa analizinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Civa, CV-AAS, W-Sarmal Atom Tuzağı, Altın kaplama



ABSTRACT

DETERMINATION OF MERCURY IN SOME WATER SAMPLES USING THE GOLD- COATED TRAP CV-AAS METHOD

Mehmet Ali POLAT

Master of Sciences (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim KULA

April 2021, 78 pages

In this study, mercury was determined by gold-coated trap CV-AAS method, in the samples taken different regions of Muğla Province Menteşe District, Akyaka Azmak river water, Akyaka shore surface sea water, Yatağan Stream, Gökpinar Spring water, Gemlik Bay sea water, İzmir Mercury , Aliğa Bay seawater and Gebze Organized Industrial Zone. The aim of this study is; to develop an accurate, sensitive and low cost online trap method and to apply the developed method to the total mercury determination in various water samples. Before analyzing the water samples, optimum values of the parameters that can directly affect the analytical signal of mercury were determined experimentally. These parameters were found out as; collecting temperature 96 °C, stripping temperature 810 °C, collection time 210.0 s, argon gas flow rate 150 mL / min, hydrogen gas flow rate at collection time 3.79 mL / min, hydrogen gas flow rate during stripping 7.59 mL / min, NaBH₄ concentration 0.3% (w / v), NaOH concentration 0.5% (w / v), sample flow rate 4.56 mL / min, HCl flow 4.89 mL / min NaBH₄ flow rate 4.95 mL / min. By keeping the trap temperature constant at 96 C, the mercury hydride species formed were collected on the gold covered W-spiral trap, and after 210.0 seconds collection stage, the temperature of the trap was raised to 810 C and the mercury species collected on the gold covered W-spiral surface were removed from the surface to the quartz T-tube atomizer, provided to reach. In order to compare the developed trap method and the conventional CV-AAS method, mercury determination was also conducted with conventional CV-AAS method. For the CV-AAS method, LOD and LOQ values were calculated as 0.623 µg / L, 2.056 µg / L, respectively, and the % RSD was determined as 7.19. The LOD and LOQ values were calculated as 0.048 µg / L and 0.160 µg / L, respectively, for gold coated-trap, and the % RSD was determined as 4.28. With the developed trap method, the sensitivity is increased approximately 13 times compared to the conventional CV-AAS method. The accuracy of the method has been tested with the NIST SRM 1641e (Mercury in Water) standard reference material. According to the measurement results obtained, it was concluded that the sensitivity, precision and accuracy of the trap method were satisfactory. The recently developed trap method has been successfully applied in the analysis of total mercury in water samples.

Keywords: Mercury, CV-AAS, W-Coil Atom Trap, Gold coated

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca; engin bilgi birikiminden ve görüşlerinden faydalandığım ayrıca mütevazı kişiliği, olumlu ve yapıcı yaklaşımları ile hep destek bulduğum, emeklerine hep minnettar kalacağım, tez danışmanım Sayın Prof.Dr. İbrahim KULA'ya,

Tüm deneysel çalışmalarım ve tez hazırlığım süresince benden her türlü yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın hocalarım Öğr. Gör. Dr.Muhammed ATASOY ve Öğr. Gör. Dr. Dilek YILDIZ'a,

Mesleğimiz gereği en yoğun olduğumuz dönemlerde dahi yüksek lisans ve tez çalışmalarım sırasında her türlü desteğini ve kolaylığı sağlayan okul müdürüm Sayın Hesna BAHAR'a ve tüm teknik destekleri için bilgisayar öğretmenimiz Sayın Yasin YAVUZ'a,

Her zaman varlıklarından güç ve huzur bulduğum, hayata en iyi şekilde katmaya çalıştığım en değerli zenginliklerim; çocuklarım, Yaren POLAT ve Emir POLAT'a ve hep yanımda olan, benden manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, sevdiğim, hayat yoldaşım, eşim, Sayın Esra AKANSU POLAT' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili Eşim ve hayatımın anlamı Esra AKANSU POLAT'a



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	2
1.2. Cıvanın Doğada Bulunuşu,Bileşikleri ve Özellikleri.....	3
1.2.1. Çeşitli cıva türleri, civaya maruz kalma şekilleri ve farklı toksik etkileri	4
1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	12
1.3.1. Işık kaynakları.....	14
1.3.2. Atomlaştırıcılar	16
1.3.3. Monokramatör.....	20
1.3.4. Dedektör.....	21
1.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde zemin düzeltme yöntemleri.....	21
1.5. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS) ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (CVAAS).....	22
1.5.1. Hidrür ve Soğuk buhar Çalışmalarında Duyarlılığı Arttırmak için Atom Tuzağı Tekniğinin Eklenmesi	27
1.6. Kaynak Özetleri	28
2. MATERYAL VE YÖNTEM	36
2.1. Çalışmada Kullanılan Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Cihazı.....	36
2.2. Reaktifler.....	36
2.3. CV-AAS ile CıvaTayin Yöntemi	37
2.4. Altın Kaplı W-Sarmal CV-AAS ile Cıva Tayin Yöntemi	38
3. BULGULAR VE İRDELEME	45
3.1. CV-AAS Yöntemi.....	45
3.1.1. HNO ₃ derişimi optimizasyonu	45
3.1.2. NaBH ₄ derişimi optimizasyonu	45
3.1.3. NaOH derişimi optimizasyonu.....	46
3.1.4. Argon akış hızı optimizasyonu.....	47
3.1.5. CV-AAS yöntemi için kalibrasyon grafiğinin belirlenmesi.....	48

3.2. Altın Kaplı W-Sarmal CV-AAS Yöntemi	52
3.2.1. NaBH ₄ derişimi optimizasyonu.....	53
3.2.2. NaOH derişimi optimizasyonu.....	54
3.2.3. Toplama sıcaklığı optimizasyonu	55
3.2.4. HCl derişimi optimizasyonu	57
3.2.5. Toplama süresi optimizasyonu.....	58
3.2.6. Toplama sırasında Hidrojen gazı akış hızı optimizasyonu	59
3.2.7. Sıyırma sırasında Hidrojen gazı akış hızı optimizasyonu	60
3.2.8. Analitik sinyali etkileyebilecek olan diğer parametreler	61
3.3. W-Sarmal Altın tuzaklı CV-AAS yöntemi için kalibrasyon grafiğinin belirlenmesi	62
4. SONUÇLAR VE TARTIşMA	66
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİş.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı ön karışımli alevler ve özellikleri	17
Çizelge 1.2. Çeşitli gıdalardaki toplam civa içeriğinin dağılımı.....	29
Çizelge 2.1. CV-AAS için çalışma koşulları	36
Çizelge 2.2. Kullanılan reaktifler	37
Çizelge 3.1. CV-AAS yöntemindeki HNO ₃ derişiminin Hg absorbansına etkisi	45
Çizelge 3.2. CV-AAS yöntemindeki NaBH ₄ derişiminin Hg absorbasına etkisi.....	46
Çizelge 3.3. CV-AAS yöntemindeki NaOH derişiminin Hg absorbasına etkisi.....	47
Çizelge 3.4. CV-AAS yöntemindeki argon akış hızının Hg absorbasına etkisi	48
Çizelge 3.5. CV-AAS yöntemi ile Hg tayini parametrelerin optimum değerleri	48
Çizelge 3.6. CV-AAS yönteminde Hg konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri	49
Çizelge 3.7. CV-AAS yöntemi kör ölçüm değerleri	50
Çizelge 3.8. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki NaBH ₄ derişiminin Hg absorbansına etkisi	54
Çizelge 3.9. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki NaOH derişiminin Hg absorbasına etkisi	55
Çizelge 3.10. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki toplama akımının Hg absorbasına etkisi	56
Çizelge 3.11. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki HCl derişiminin Hg absorbasına etkisi	57
Çizelge 3.12. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki toplama sürelerinin Hg absorbasına etkisi	59
Çizelge 3.13. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yönteminde toplama basamağında H ₂ Gazı Akış Hızının Hg absorbasına etkisi.....	60
Çizelge 3.14. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yönteminde sıyırma basamağında H ₂ Gazı Akış Hızının Hg absorbansına etkisi.....	61
Çizelge 3.15. W-sarmal Altın Tuzaklı HG AAS Tekniği optimum parametreler	62
Çizelge 3.16. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminde Hg derişimlerine karşılık gelen absorbans değerleri.....	63
Çizelge 4.1. Tuzaklı ve Tuzaksız Civa tayini için elde edilmiş olan LOD, LOQ ve % RSD değerleri	69
Çizelge 4.2. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması	69
Çizelge 4.3. Toplanmış su numunelerinde tespit edilen Hg miktarları.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Civa Maruziyet Çizelgesi.....	6
Şekil 1.2. Civanın ekosistemdeki jeokimyasal döngüsü	12
Şekil 1.3. Atomik absorpsiyon spektrometrisinin şematik gösterimi	13
Şekil 1.4. Oyuk katot lambasının şematik gösterimi	15
Şekil 1.5. Massmann fırınında atomlaştırma	19
Şekil 1.6. Hidrür sisteminin şematik görünümü	24
Şekil 1.7. Soğuk buhar yöntemiyle civa tayinine ilişkin şematik gösterim	25
Şekil 2.1. W-sarmal kaynağı (Osram lamba, 24 V 150 Watt).	39
Şekil 2.2. W-sarmalı kaplamak için kullanılan elektroliz düzeneği.....	40
Şekil 2.3. Altın kaplı W-sarmal	40
Şekil 2.4. Tuzak çalışmalarında kullanılan kuvars T tüp	41
Şekil 2.5. W-sarmalın kuvars T-tüp atomlaştırıcıya yerleştirilmiş şekli.....	41
Şekil 2.6. Altın kaplı W-sarmal CV-AAS yönteminde kullanılan düzenek	42
Şekil 2.7. Altın kaplı W-sarmal CV-AAS yönteminin genel görüntüsü.....	43
Şekil 2.8. Altın kaplı W-sarmal yerleştirilmiş kuvars T-tüp atomlaştırıcının alev başlığı üzerindeki görüntüsü	43
Şekil 3.1. CV-AAS yöntemindeki HNO_3 derişimi optimizasyonu	45
Şekil 3.2. CV-AAS yöntemindeki NaBH_4 derişimi optimizasyonu.....	46
Şekil 3.3. CV-AAS yöntemindeki NaOH derişimi optimizasyonu	47
Şekil 3.4. CV-AAS yöntemindeki argon akış hızı optimizasyonu	48
Şekil 3.5. CV-AAS yöntemi ile Hg tayini için kalibrasyon grafiği	49
Şekil 3.6. CV-AAS yöntemi ile Hg tayini için doğrusal aralık grafiği.....	50
Şekil 3.7. CV-AAS yöntemi ile alınmış bir sinyal örneği.....	51
Şekil 3.8. Altın KaplıW-Sarmal Tuzağın sisteminin oluşturulma şeması	52
Şekil 3.9. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemindeki NaBH_4 optimizasyonu	54
Şekil 3.10. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemindeki NaOH optimizasyonu	55
Şekil 3.11. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemindeki Toplama akımı optimizasyonu	56
Şekil 3.12. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemindeki HCl konsantrasyonu optimasyonunun grafiği	58

Şekil 3.13. Toplama basamağında sisteme gönderilen H ₂ gazı akış hızının optimizasyon grafiği	60
Şekil 3.14. Sıyırma basamağında sisteme gönderilen H ₂ gazı akış hızının optimizasyon grafiği	61
Şekil 3.15. Toplama basamağında sisteme gönderilen H ₂ gazı akış hızının kalibrasyon grafiği	63
Şekil 3.16. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminde Hg tayini için doğrusallık grafiği	64
Şekil 3.17. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemi ile alınmış bir sinyal örneği	65



SEMBOLLER ve KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AFS	Atomik Floresans Spektrometrisi
ASGM	Küçük İşletmeler Tarafından Yürütülen Altın Madenciliği
ATSDR	Amerika Birleşik Devletleri Zehirli Maddeler ve Hastalık Ajansı
CVAAS	Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EC	Avrupa Birliği
EDX	Enerji Ayrımlı X Işınları
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
HG-AAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HG-AFS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Floresans Spektrometrisi
HG-IAT	Hidrür Oluşturmalı Bütünleştirilmiş Atom Tuzağı
HG-IAT-AAS	Hidrür Oluşturmalı Bütünleştirilmiş Atom Tuzağı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HNO ₃	Nitrik asit
IAT	Bütünleştirilmiş Atom Tuzağı
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
mA	Miliamper
mg	Miligram
MIBK	Metil İzobütil Keton
min	Dakika
mL	Mililitre
mm	Milimetre
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
nm	Nanometre
ng	Nanogram
pg	Pikogram
rpm	Devir/dakika

RSD	Bağıl Standart Sapma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SRM	Standart Referans Madde
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
W	Tungsten
WHO	Dünya Sağlık Örgütü



1.GİRİŞ

Elementler doğada farklı formlarda bulunur ve bu elementler vücudun farklı işlevleri yerine getirmesi için çok önemlidir. Eser elementler biyolojik, kimyasal ve moleküler seviyelerde hücre fonksiyonları için çok önemlidir. Bu elementler, vücutta hücresel seviyede gerçekleşen kimyasal olaylarda kritik rollere sahiptir (birçok enzim için kofaktör olarak hareket ederek hayati biyokimyasal reaksiyonlara aracılık eder). Vücudumuzu oluşturan elementlerin ise büyük bir kısmı, altı majör (oksijen, karbon, hidrojen, azot, kalsiyum ve fosfor) ve altı minör (kükürt, potasyum, sodyum, klor, magnezyum ve silisyum) elementten meydana gelmiş olup bu elementler toplam vücut ağırlığının yaklaşık % 99'unu oluşturmaktadır. Asal gazların herhangi bir fizyolojik fonksiyonu olmadığı düşünüldüğünde, periyodik tabloda geriye kalan 71 element canlı organizmasında düşük derişimlerde bulunmaları nedeniyle eser elementler olarak adlandırılır. (Prashanth L, vd., 2015)

Canlı yaşamı için majör ve minör elementler kadar önemli kabul edilen krom, demir, kobalt, bakır, çinko, selenyum, molibden, iyot gibi bazı elementler esansiyel eser elementler olarak bilinmektedir. Esansiyel eser elementlerden mangan, nikel, bor, vanadyum, kalay gibi elementler ikincil derecede önem teşkil etmekte olup arsenik, kadmiyum, kurşun, alüminyum, cıva gibi elementler potansiyel olarak toksik elementler kapsamında değerlendirilmektedir. (Prashanth L, vd., 2015)

Yoğunluğu 4'ten büyük olan kimyasal elementler "ağır metal" olarak kabul görür. Ağır metaller vücudun az da olsa ihtiyaç duyduğu "çinko, bakır, alüminyum, krom, demir, manganez" gibi elementler ile vücudun ihtiyaç duymadığı "kurşun, cıva, arsenik ve kadmiyum" gibi metallerdir. Ağır metal deyimiyle genel olarak vücudun gereksinimi olmayan endüstriyel ve sanayi ürünleriyle alınan toksik etkili elementler kastedilir. Cıva, arsenik, kurşun, alüminyum, kadmiyum gibi ağır metaller vücuda besinlerle, su kaynaklarıyla, hatta hava yoluyla buhar olarak girer, yumuşak dokularda birikip uzun yıllar kalır. Anneden çocuğa da geçebilir. Çeşitli organ hasarları oluşturur, zehirlenme, hatta ölüme dahi neden olabilir. Ağır metaller genel olarak sağlığı iki

şekilde etkiler, ya akut yani ani zehirlenmeye neden olur ya da vücutta yavaş yavaş birikip sinsi bir şekilde toksik etki oluşturur (Yavuz, 2000).

1.1.Amaç ve Kapsam

Son yıllarda, biyolojik sistemlerdeki eser elementlerin öneminin farkına varılmaya başlanmıştır. Metabolik olaylar üzerine yapılan çalışmalar, birçok yaşamsal fonksiyonun gerçekleşmesi için eser elementlere ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. (Vassileva vd., 2012)

Gıda, çevre ve biyolojik numunelerdeki eser element içeriğinin belirlenmesine ilişkin yapılan araştırmalar dünya çapında ilgi çekici boyuta ulaşmış olup bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. 1970'lerin başlarından itibaren özellikle bal, et, süt, tahıl, balık, sebze gibi gıdalarda potansiyel olarak toksik kapsamında sınıflandırılan eser element miktarlarının hangi düzeyde olduğunun saptanmasına yönelik çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Bununla birlikte, kan, tükürük, idrar gibi vücut sıvıları ve bazı dokulardaki eser elementlerin tayiniyle ilgili araştırmaların yapıldığı da bilinmektedir (Londonio vd., 2012; Lemos ve Dos Santos, 2014).

1950'lerin sonlarından itibaren çevrenin eser element ve diğer bileşenlerle kirlenmesinin insan kaynaklı olduğuna yönelik inanış günümüze dek süregelmiştir. Toprak ve su kirliliğinin yanı sıra, makineleşmiş tarıma geçiş, gıda işleme ve ambalajlama sürecinde bazı kimyasalların ve koruyucu katkı maddelerin kullanılmasının artışı da gıdaların eser miktardaki metallerle kirlenmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, gıda yoluyla alınan eser miktardaki metallerin sağlık üzerine olumsuz etkisinin mümkün mertebe minimum düzeyde olması için gıdalarda bulunan eser metallerin miktarı devamlı olarak ölçülerek kontrol edilmelidir (Aras ve Ataman, 2006).

Son zamanlarda; bu eser elementlerden insan sağlığına etkileri açısından en önemlisi olarak bilinen element aynı zamanda ağır bir metal olan cıvadır. Cıva(Hg), Latince sıvı akışkan gümüş anlamına gelen "hydragyros" sözcüğünden türetilen, element sembolü Hg olan cıva, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir ağır metaldir. Periyodik cetvelde 2B grubunda olup, atom numarası 80, atom ağırlığı 200,59 g/mol, donma noktası - 38,84 °C, kaynama noktası 356,95 °C ve 13,546 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Suda

çözünmeyip, suya oranla 13,55 kat daha ağır, havaya oranla ise yedi kat daha yoğundur. (Yavuz,2000).

Civa maruziyetinin insan vücudunda yarattığı etkiler zaman içerisinde daha da iyi bilinmekte olup özellikle doğal ve doğal olmayan su kaynaklarında civa miktarının belirlenmesi çok büyük bir önem teşkil etmektedir. Su numunelerinde bulunan civa düzeyi genellikle 1 ppb 'nin altında olduğu için duyarlılığı yüksek bir analitik teknik kullanılması gereklidir. Bu çalışmada kullanılan teknik ile bu sağlanmış olup ayrıca civa elementi, altın tuzakta seçici bir şekilde tutulduğu için olası girişimlerin azaltılması da amaçlanmıştır. Bu doğrultuda yapılmış olan bu tez çalışması kapsamında su kaynakları yoluyla maruz kalınan civa miktarı tayininde; Altın Kaplı Tungsten Sarmal Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (W- HGAAS) kullanılarak farklı kaynaklardan alınmış olan su örneklerinde bulunan toplam civa miktarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, kullanılan asit ve indirgen derişimi, argon ve peristaltik pompa akış hızı gibi deneysel parametrelerin optimizasyonunun ardından hazırlanan standart civa çözeltileri yardımıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve yöntemin duyarlılığı, LOD ve LOQ değerleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Aynı şekilde, deneysel çalışmalarla belirlenen optimum koşullarda CV-AAS yöntemiyle de civa tayini yapılmış olup duyarlılığın, doğruluğun ve tekrarlanabilirliğin tuzaklı yöntem sayesinde oldukça arttığı saptanmıştır. Sonuç olarak, farklı kaynaklardan toplanarak uygun şartlarda muhafaza edilmiş su numunelerindeki diğer yöntemler ile tespit edilemeyecek kadar küçük değerlerdeki toplam civa içerikleri saptanabilmiştir. Elde edilmiş olan sonuçlar ışığında, su ile maruz kalınan civa düzeyinin hangi boyutta olduğu ve sağlık açısından risk faktörü oluşturup oluşturmadığı açısından tartışılmıştır.

1.2.Civanın Doğada Bulunuşu, Bileşikleri ve Özellikleri

Atom numarası 80 olan gümüşsü beyaz renkli civa elementi doğada yedi kararlı izotopunun bir karışımı halinde bulunmakta olup bu karışımın ortalama atomik kütlesi 200,6'dır. Bu izotopların atomik kütleleri ve doğada bulunma yüzdeleri 196,0 (% 0,15), 198,0 (% 10,1), 199,0 (% 17,0), 200,0 (% 23,1), 201,0 (% 13,2), 202,0 (% 29,65) ve 204,0 (% 6,8) olarak bilinmektedir. Civa, suda çözünmemekte ancak altın, gümüş, kalay gibi bazı metallerle amalgam denilen alaşımlar oluşturmaktadır. Doğada eser

miktarda bulunmakla birlikte en çok bilinen civa maden cevheri Cinnabar denilen HgS bileşimidir (Yavuz,2000).

Civa elementel halde, Hg(0), +1 değerlikli, Hg(I) ve +2 değerlikli, Hg(II) olarak üç farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir. Oda sıcaklığında, elementel civa sıvı halde bulunmakta olup buhar basıncı oldukça yüksektir, suda ve lipitlerdeki çözünürlüğü oldukça azdır. Elementel civa oksijen varlığında yavaşça Hg(II)'ye yükseltgenmektedir, insan vücudunda da bu yükseltgenme olayının gerçekleşmesi söz konusudur.(Clarkson vd., 1988).

Nitrat, klorat ve perklorat tuzları haricinde çözünürlükleri oldukça az olan Hg(I) tuzları suda çözüldüklerinde Hg_2^{2+} formunda dimerleşmiş iyonlar oluştururlar. Anyonlarla kompleks oluşturma eğilimi yüksek olan Hg(II) katyonunun ise klorür, siyanür, sülfat ve nitrat tuzları suda çözünebilirken iyodür, sülfür ve selenür tuzları çözünmemektedir, bu nedenle Hg(II) iyonları vücutta kükürt içeren proteinlere kolaylıkla bağlanabilmektedir(Clarkson vd., 1988).

Hg(II) katyonunun kovalent olarak karbona RHg^+ ve $RHgR'$ (R, R' : Organik alkil veya aril gruplar) şeklinde bağlandığı birçok organometalik bileşik bulunmaktadır. Bu organometalik civa bileşiklerinden kısa zincirli alkil civa(II) bileşikleri organik çözücüler ve lipitlerde çözünebilir nitelikte olup halojenlerle birlikte uçucu tuzlar oluşturmaktadır. Bu kısa zincirli alkil grubu içeren organometalik civa(II) bileşikleri Hg(II)'ye nazaran sülfidril gruplarına daha kolay bağlanmakta olup biyolojik materyallerde proteine bağlı olarak bulunabilirler (Schütz vd., 1994; Hammond, 2005).

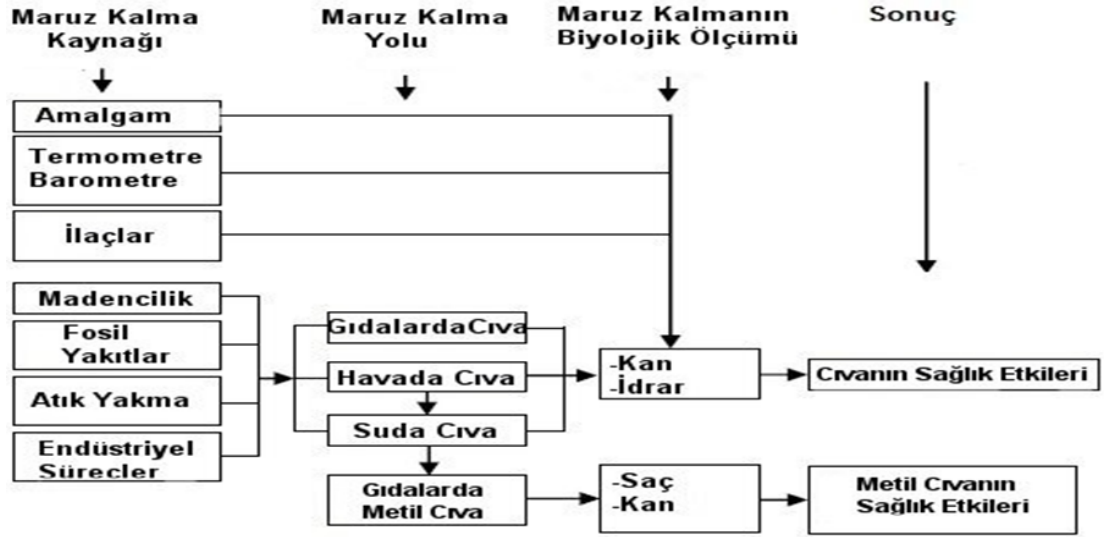
1.2.1.Çeşitli civa türleri, civaya maruz kalma şekilleri ve farklı toksik etkileri

Civa, modern teknolojiye özellikle de plastiklerin üretiminde katalizör olarak, çeşitli ölçüm ve bazı kontrol aygıtlarında (barometre, termometre), elektrik ve çimento endüstrisinde, madencilikte, selüloz üretiminde, boya ve kâğıt sanayisinde ve diş tedavilerinde dolgu malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın kullanımı sonucu çevresel kirlenmeye neden olan civa, insanların maruz kalma kaynakları ve yolları farklı olmaktadır (Yavuz,2000).

Balık tüketimi yolu ile(metil civa) veya amalgam dolgular aracılığı gibi farklı maruz kalma kaynağı ile vücuda alınan civa, insan sağlığını ciddi boyutlarda etkilemektedir (Şekil 1.1). Civanın toksitesi kimyasal formuna bağlı olarak değişim gösterir. Civa, metalik ya da elementel, inorganik ve organik olmak üzere 3 formda bulunur. Metalik civa, başka elementlerle bileşik oluşturmamış, elementtir. Sıvı metal halde bulunur, suda çözünmemekle beraber, oda sıcaklığında oldukça toksik miktarlarda buharlaşabilmektedir. Civa buharı monoatomik yapıda olup lipitte çözünebilir; bu nedenle organizmada % 80 oranında birikim olur. Metalik civa vücuda alındığında kana karışarak beyin dâhil tüm dokulara kolayca ulaşır ve beyinde birikir. Metalik civa buharı akciğerden hızla emilerek merkezi sinir sistemine dağılarak; aşırı sinirlilik, unutkanlık, güçsüzlük, görme bozuklukları, el, kol, bacaklar ve başta titremeler gibi merkezi sinir sistemi belirtilerinin gelişmesine neden olabilir. Daha ileri aşamalarda böbrek yetmezliği, periferik nöropati ve karaciğer işlev bozukluğu gözlenebilir. Cıvayı korunmasız dokunmak bile ciddi zehirlenmelere yol açabilir. Yüksek düzeylerde civa, sinir sistemi, cilt, solunum sistemi, kardiyovasküler sisteminde işlev bozukluklarına neden olabilir. Öldürücü doz (LD50: Lethal Dose)10-60 mg/kg'dır. (Centro Laboratuvarı, Civa Zehirlenmesi, 2018).

Civa; klor, sülfür ve oksijen ile birleştiğinde ise inorganik civa bileşikleri oluşmaktadır. İnorganik civa bileşikleri, civa tuzları olarak adlandırılmıştır. İnorganik civa bileşikleri doğada merkürik (divalan) ve merküröz (monovalan) olmak üzere iki çeşit tuz şeklinde bulunmakta olup bu tuzların en çok bilineni merkürik civa olup, suda çözünürlüğü daha yüksek olduğu için daha toksiktir. Aynı zamanda son derece koroziv olup, ölümcül gastrointestinal erozyonuna neden olabilir. İnorganik civa bileşikleri epitel hücreleri, kan hücreleri ve plazma proteinleri ile birleşerek organlarda, salgı bezlerinde ve merkezi sinir sisteminde birikebilir. İnorganik civa tuzlarının lipitte çözünürlüğü düşük olduğu için plasenta ve kan beyin bariyerini kolayca geçemezler; ancak nörolojik hasara yol açabilirler. Akut ölümcül oral civa klorür dozu yaklaşık 1-4 gramdır (Özbolet ve Tuli, 2016).

Organik civa bileşikleri; metil, etil, fenil civa gibi bileşiklerdir. Üç formun da emilim ve salınım değerleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve dokulardaki dağılım ve birikim şekilleri farklıdır.



Şekil 1.1. Civa maruziyet çizelgesi

Doğada en yaygın bulunan mikroorganizmalar tarafından ve doğal süreçlerde dönüşüme uğrayarak meydana gelen organik civa bileşiği metil civadır. Metil civa, biyolojik dönüşümlerin yanı sıra, kimyasal bir yolla yani inorganik cıvanın metillenmesi sonucunda elde edilmektedir. Metil cıvanın hücre membranlarından geçerek canlı dokularda birikme kapasitesi vardır, yağda depolanma özelliğine sahip bir nörotoksindir. Lipitte çözünürlük özelliği yüksek değildir ancak proteinlere güçlü sülfhidril bağları ile bağlanarak biyolojik dokularda birikime uğrar ve toksik etkiye sebep olmaktadır. Ayrıca metil civa teratojendir. Plasentayı geçebilir ve anne sütünü etkileyebilir. Organik civa bileşikleri gastrointestinal yoldan hızla emilir ve vücutta hızla yayılır. Özellikle serebral korteks, beyin, periferik duyu sinirlerinin membranlarında ve böbrekte birikime uğrar. Dolayısıyla duyuusal yetersizliğe neden olur. Eskiden dezenfektan maddelerde organik civa bileşikleri kullanılırdı. Günümüzde organik civa bileşikleri yerine daha az toksik etkiye sahip maddeler kullanılmamaktadır (Yavuz,2000).

Tüm bu gelişmeler ve bilimsel bulgular ve değerlendirmeler doğrultusunda; civa (Hg), Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Zehirli Maddeler ve Hastalık Sicili (ATSDR) Hükümet Dairesi tarafından insan sağlığına en zehirli elementlerin üçüncü sırada yer almaktadır (ATSDR, 2012). Pure Earth tahminlerine göre (Pureearth, 2015), dünya çapında 19 milyon insanda civa maruziyetiyle ilişkili sağlık riski vardır ve tahmini hastalık yükü 1,5 milyon kişidir. 2015 yılında, Zehirli Alanlar Tanımlama Programı,

civa maruziyetinin nüfusun sağlığını tehdit ettiği dünya çapında 450 alan belirledi (Pureearth, 2015).

Geçtiğimiz birkaç on yılda ilerleme kaydedildi, bu da civa kaynakları ve salımlarının envanterlerinin iyileştirilmesine ve civanın kaderini ve taşınmasını etkileyen faktörler, metil civa üretimini tetikleyen süreçler ve toksik maddelerin çoğunun tezahürleri ve mekanizmaları hakkında daha sağlam bir bilimsel anlayışla sonuçlandı. Civanın biyotadaki etkileri (Eagles-Smith ve diğerleri, 2018). Civa salınımı ve zararları üzerindeki bu ilerleme, 2017'de yürürlüğe giren Minamata Sözleşmesinde (Obrist ve diğerleri, 2018; Selin ve diğerleri., 2018; Selin ve diğerleri) ortaya konulanlar gibi, insan ve ekolojik sağlığın korunması için çevreye civa yüklenmesini azaltmaya yönelik küresel çabaları desteklemiştir.

Artık civa türevlerinin, biyomagnifikasyon ve plasental, kan-beyin bariyerini geçme kapasitesi gibi bazı özel özelliklerle ilgili daha iyi fikirlere sahibiz. İnsan faaliyetleri, önceden salınan civa yeniden harekete geçirilerek ve metilasyon etkinliğini artırarak civa metilasyonunu geliştirme potansiyeline sahiptir. Sucul ve karasal besin zincirlerindeki biyolojik civa birikimi, insanlara ve yaban hayatına yüksek düzeyde maruz kalmaya neden olur (Chen ve diğerleri, 2018). Uzun menzilli taşınması (LRT), civanın atmosferik salınım olmayan uzak bölgelerde (yani arktik bölgeler) bile ortaya çıkmasını sağlar. Son gelişmeler, çevresel civa verilerinin daha önce eksik olduğu dünya alanlarını kapsayan yeni küresel veri kümelerinin mevcudiyetini içermektedir. Bu verilerin küresel ve bölgesel modellere entegrasyonu, küresel kirlilik döngüsünün tahminlerini sürekli olarak iyileştirmektedir (Obrist ve diğerleri, 2018). Gelecekteki emisyon değişikliklerinin büyük ölçüde küçük ölçekli el işi altın madenciliğine (ASGM) bağlı olacağı öngörülmüştür. Bununla birlikte, iklim ve arazi kullanımındaki değişiklikler nedeniyle değişiklikler veya civa döngüsü, metil civa biyoyararlanımı ve trofik transfer kritik belirsizlikler olmaya devam etmektedir. Bu belirsizlikler karşısında, kara, su ve havaya civa salınımlarının kontrolünü desteklemek için kısa vadede önemli politika ve yönetim eylemlerine ihtiyaç vardır (Chen ve diğerleri, 2018).

Civa kirliliğinden sonra ortaya çıkan hastalıklar, milyonlarca erken ölümden sorumlu olan kirlilikle ilgili hastalığın önemli bir bölümünü oluşturur. (Landrigan ve diğerleri, 2017), "Yaşam ve çalışma ortamındaki kirlilik ve bunların bulaşıcı olmayan hastalık yükü üzerindeki etkisi" (onun bir parçası olarak) ok merkezli, disiplinler arası AB

COST eylemi, (DiMoPEX), civa kirliliği / maruziyeti ve bunun küresel sağlık üzerindeki olası etkisine ilişkin mevcut bilgilere genel bir bakış sağlamış oldu. Burada, zehirli civa elementini ve çevre kirliliğini ve sağlık tehlikelerini (insan biyo-izleme ile) vurgulayan, daha ayrıntılı incelemelere, ilgili orijinal yayınlara ve kamu kaynaklarına referanslar sağlayan son verilere odaklanması çok büyük bir önem teşkil edecektir. (Yalçın, 2009).

Gaz halindeki temel civa, atmosferik ömrü yaklaşık 6-24 ay olan atmosferdeki baskın civa şeklidir (UNEP, 2015). Doğada bulunur ve zinober cevherinden murcurik sülfür olarak çıkarılır. Metalik form, civa sülfürden 538 °C'ye ısıtılarak rafine edilir. Bu, cevherdeki civa buharlaşır ve daha sonra buharlar tutularak sıvı metal civa oluşturmak için soğutulur. Bu formda termometrelerin üretiminde kullanılır, elektrikli parçalar, dış dolguları ve ayrıca sodyum hidroksit ve klor gazı üretimi için. İnorganik civa bileşikleri arasında iya klorür, civa asetat ve sülfür sülfür bulunur. Kömürle çalışan enerji santralleri hem elementel hem de inorganik civa yayar ($Hg^0 - Hg^{+2}$ oranı, filtre sistemine bağlıdır) (Madsen ve Randall, 2011; Streets ve diğerleri, 2018). Genel popülasyon, dental amalgamlarda kullanılması nedeniyle az miktarda civa elementine maruz kalmaktadır (Ruggierivd., 2017). Öte yandan, ASGM sahalarında ve altın dükkanlarında çalışanlar yüksek seviyelerde civa elementine maruz kalabilmektedir (Streets vd. 2017).

Kömürle çalışan elektrik santrallerinden ve diğer kömür yakan tesislerden kaynaklanan hava kirliliği, genel popülasyondaki astımla bağlantılıdır. Elementel civaya akut yüksek dozda maruz kalma şiddetli pnömoniye neden olabilir (Cortes ve diğerleri, 2018). Solunan gaz halindeki elemental civanın büyük bir kısmı (yaklaşık% 80'i) akciğerler yoluyla kana emilir ve yüksüz ve dolayısıyla yağda çözünen bir madde olarak kan-beyin bariyerinden kolayca geçebilir. Zamanla, hastanın beynindeki gaz halindeki elementel civa, inorganik iki değerlikli civaya oksitlenir ve beyne zarar verir ve inorganik civa da böbreklerde birikerek böbrek hasarına neden olur (Sakamoto ve diğerleri, 2018).

Toksik miktarlarda inorganik civaya maruz kalma nadirdir. Civanın inorganik tuzları cildi, gözleri ve gastrointestinal sistemi aşındırır ve yutulursa böbrek toksisitesine (renal tübüler nekroz) neden olabilir (WHO, 1990). Nörolojik semptomlar arasında zihinsel reterdasyon, nöbetler, görme ve işitme kaybı, gecikmiş gelişme, dil ve

konuşma bozuklukları ile hafıza kaybı yer alır. Yetişkinlerde septomlar arasında titreme, uykusuzluk, hafıza kaybı, nöromüsküler etkiler, baş ağrıları ve bilişsel ve motor fonksiyon bozuklukları yer alır (WHO, 2007). Civa elementine maruz kalan işçilerde merkezi sinir sistemi toksisitesinin hafif subklinik belirtileri görülebilir. Yüksek konsantrasyonlu civa buharı, böbrek fonksiyon bozukluğu riskinin artması ve davranış değişiklikleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu işçilerin inorganik HgCl₂'ye maruz kaldıkları gösterilmiştir (Elgazali ve diğerleri, 2018). Organik civa, elemental civa karbon ile temas ettiğinde oluşur. Organik civa, sıklıkla metil veya etil civa olarak tespit edilen civa maruziyetinden en tehlikeli ve en sık görülen civa olarak kabul edilir (Crowe ve diğerleri, 2017).

Genellikle ortamda, elemental civadan sudaki mikroorganizmaların oluşturduğu güçlü bir nörotoksin olan metil civa olarak bulunur (Braune ve diğerleri, 2015; Pacyna ve diğerleri, 2010). Yapısal özelliklerinden dolayı metil civa, insanlar için besin olarak tüketenler (yani balıklar ve deniz memelileri) dahil olmak üzere birçok organizmanın yağ dokusunda birikir. İnsan metil civa maruziyetinin çoğu, besin zincirlerinde (balık, deniz ürünleri, balık tüketen hayvanlar) biyolojik olarak biriken metil civadan kaynaklanır. Çok sayıda çalışma, organik civa maruziyeti ile tik bozukluğu, ASD, dikkat eksikliği / hiperaktivite bozukluğu ve gecikmiş dil / konuşma becerileri gibi nöro gelişimsel bozukluk risklerinin artması arasında bir bağlantı olduğunu göstermiştir. Hwiid ve diğerleri, 2003; Young ve diğerleri, 2008). Bazı metil civa, L-sistein-metil-civa konjugatlarını oluşturmak için L-tipi sistein ile birleşir, daha sonra L-tipi nötr amino asit, metiyonin gibi muamele gördükleri için beyne ve beyin dokularına dahil olur. (Braune ve diğerleri, 2015; Pacyna ve diğerleri, 2010).

Suya, toprağa ve havaya salınmış olan civa ve bileşikler bozulmadan kalabilmektedir. Büyük bir hızla çoğalan dünya nüfusunun içme suyu ihtiyacını karşılamak için, hem yüzey hem de yer altı suyu kaynakları büyük önem arz etmektedir. Türkiye de dahil olmak üzere bir çok ülkede insanlar civa içermekte olan çeşitli yer altı sularını tüketmektedir. Bu nedenle, içme ve yer altı sularındaki civa kirliliği küresel bir problem olarak çevre ve insan sağlığını çok mühim bir şekilde tehdit etmektedir. Sulardaki düzeyi 0,1 µg/L seviyesinde olup yüzey sularında 0,1'den 1 µg/L'ye kadar civa bulunabilmektedir (WHO,2011).Civa ve bileşikler insan için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda civa konsantrasyonunu 1 ppb (1 ng /L) sınırına kadar izin vermektedir. Civa'nın tek başına Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı ve

Huntington hastalığı gibi çeşitli nörolojik hastalıklara neden olduğu ve ayrıca bağışıklık sistemi ve böbreklerde hasara neden olduğu bilinmektedir (Çaylak vd., 2019).

Civanın tüm kimyasal formları toksik bulgulara neden olabilir. Ciddi zehirlenmelerde sinir sistemi, böbrekler, solunum sistemi, immun sistem, ağız, diş ve diş etleri ile cilt etkilenmektedir. Civanın asıl toksik etkisi, sülfhidril grupları ile reaksiyona girmesi sonucu, hücre membranında patolojik değişikliklere, enzim inhibisyonuna, transport mekanizmaları ve yapısal proteinlerde disfonksiyona neden olması üzerinden gerçekleşir. (Centro Laboratuvarı, Civa Zehirlenmesi, 2018).

Hamilelik esnasında civaya maruz kalma, bebekte ciddi konjenital kusurlara yol açabilir. Gebelikte annenin civaya maruz kalması yeni doğanda ciddi beyin gelişim anaomalilerine ve düşüklere neden olmakta. Ayrıca erkeklerin civaya maruz kalması libido azalması, sperm yapımında azalmaya ve kısırılığa neden olmaktadır. Civa myelin oluşumunu bozabilir. Otistik davranışların sebepleri arasında civa zehirlenmesi de düşünülmektedir. (Centro Laboratuvarı, Civa Zehirlenmesi, 2018).

Yüksek düzeylerde civa maruziyeti sonrası, ölümlerin primer nedeni akciğer hasarıdır. Pulmoner ödem, bronş epitelinde hasar sonucu asidoz, koma ve ölüm görülebilir. Öksürük, ateş, tremor, halsizlik, dispne, jinjivit, halusinasyonlar, nörolojik bulgular, ellerde ve ayaklarda eritem ve soyulma görülebilir. Karın ağrısı, kas krampları, dermatit, ishal ve ağızda metalik tat hissi oluşabilir (Centro Laboratuvarı, Civa Zehirlenmesi, 2018).

Civa iyonları triod bezinde birikmekte buda tiroid bezinde nodül ve prekanseröz lezyonlara neden olmaktadır. Civa ve tiroid kanserleri ile ilgili çalışmalar Norveç te yapılmış. Deniz ürünlerinde bulunan MeHg' nin deniz ürünleri ile çalışanlarda ve deniz ürünlerini tüketen kişilerde tiroid kanseri gelişim riskini ciddi düzeylerde arttırdığı saptanmıştır. Civanın bir diğer etkisi kanserojen özelliği ise DNA yenilenmesi, onarımı ve protein sentezi üzerindeki etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. (Yavuz,2000).

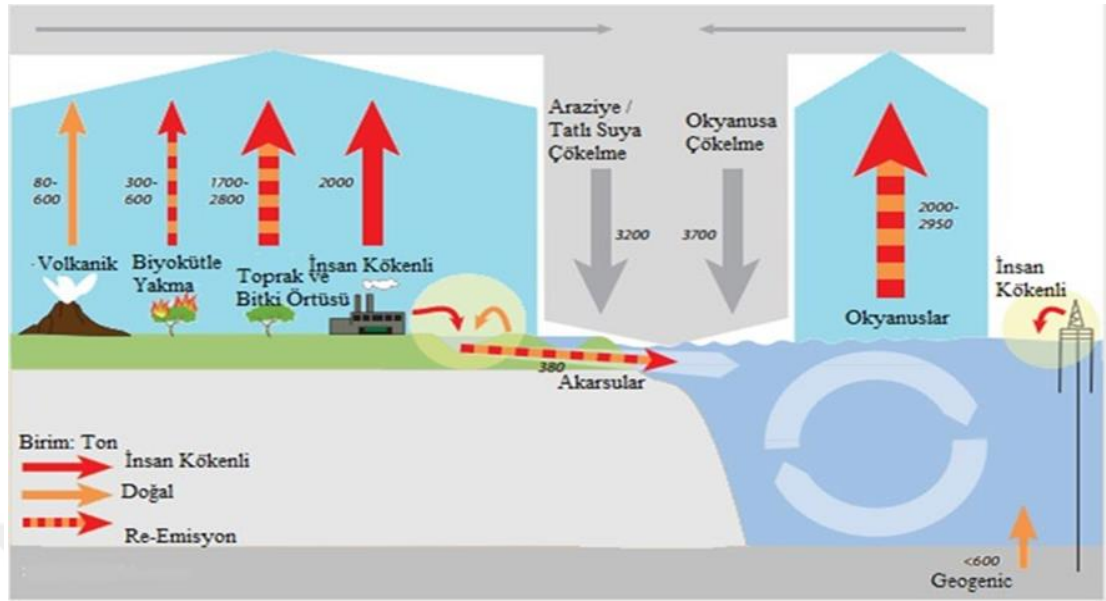
Civa zehirlenmesinde klinik kayıtlara geçmiş ilginç bir olgu Minamata hastalığıdır. Minamata hastalığı, 1956 yılında Japonya Kumamoto eyaletindeki Minamata şehrinde tanımlanmıştır. 1932'den 1968'e kadar devam eden Chisso Corporation'ın kimyasal fabrikasından endüstriyel atık suyun içinde metil civa salınması sebep oldu. Bu çok

zehirli kimyasal biyolojik olarak sulara karışarak Shiranui Denizi'ndeki balıklar tarafından alındı. Minamata Koyunu veya çevredeki balıkları yiyen yerel halkta civa zehirlenmesi oldu. Vücuda giren metilciva esas olarak merkezi sinir sistemine saldırır. Belirtiler bacaklarda ve ellerde uyuşukluk ve sabit olmama, yorgunluk, kulaklarda çınlama, görme alanının daralması, işitme kaybı, düz konuşma ve garip hareketlerdir. Minamata hastalığının bazı erken kurbanları delirdi, bilinçsiz hale geldi ve hastalığın başlamasından bir ay sonra öldü. Baş ağrısı, sık yorgunluk, koku ve tat alma duyusunun kaybı ve kolayca görülemeyen, ancak günlük hayatı zorlaştıran unutkanlık gibi kronik Minamata hastalığı belirtileri olan mağdurlar da vardır. Ayrıca, kirli balık tüketen annelerinin karınlarında, metil civa tarafından saldırıya uğradıktan sonra handikapla doğan doğuştan Minamata hastalığı hastaları vardır. Minamata hastalığı için bir tedavi henüz keşfedilmedi, bu nedenle tedavi için fizik rehabilitasyon ve semptomları azaltma girişimlerinden oluşuyor. Nörotoksik etkisi ile Hayvan etkileri kedilerde yeterince şiddetli ve 'dans eden kedi ateşi' olarak adlandırılmaya başlandı. (Centro Laboratuvarı, Civa Zehirlenmesi, 2018)

Yine klinik kayıtlara geçmiş olan bir Civa zehirlenmesi ise Organik Civa kökenli olmuştur. Organik civa formu olan metil civa, tarım ilaçlarında antifungal amaçlı kullanılmaktadır. 1972 yılında Irak'ta metil civayla kontamine olmuş unla yapılan ekmekten yiyen oldukça yüksek sayıda insanda zehirlenme ve ölüm vakası bildirilmiştir (Yavuz,2000).

Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP)'nin 2013 yılında hazırladığı Civa Değerlendirme Raporunda civa emisyonunun üç temel biçiminden söz edilmektedir. Bunlardan birincisi doğal sebepler, ikincisi insan kökenli sebepler, üçüncüsü ise re-emisyon. Bu raporda en önemli insan kökenli emisyon kaynakları, kömürün yanması, petrol rafinerileri, çimento üretimi, Altın zanaatkarlığı ve küçük ölçekli altın madenciliği, demir madenciliği-eritme, demir ürünleri ve demir olmayan metaller, diş hekimlerinin kullandığı amalgam dolgular, klor-alkali endüstrisi, Vinil-klorür Monomer kullanımı gösterilmiştir. Ayrıca raporda piller, boyalar, elektronik aletler, tansiyon aletleri, florasanlar ve enerji tasarruflu ampuller, pestisitler, fungusitler, ilaçlar ve kozmetik malzemelerinde de hala civa kullanıldığından ve bunların atıklarının da civa emisyonuna neden olduğundan bahsedilmiştir. Re-emisyon ise dava önce hava yoluyla, toprağa, su yüzeyine ve bitki örtüsüne gelmiş civanın, orman yangınları, yağmur, sel gibi nedenlerle tekrar yayılmasıdır. Ekosistemde meydana gelen civanın jeokimyasal döngüsü Şekil 1.2

de gösterilmiştir(UNEP,2013).



Göllerde, nehirlerde, musluklarda ve şişelenmiş sularda civa konsantrasyonunun izlenmesi, su kalitesini belirlemek için esastır. Bu nedenle, su kalitesinin izlenmesi için hassas yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Civa tayininde Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (CV-AAS), soğuk buhar Oluşturma Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (CV-HG ETAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), dahil metodolojilere dayalı analitik prosedürler, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), atomik floresan spektrometresi (AFS) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Marinho vd., 2020).

1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi gaz halindeki atomların rezonans ışınları soğurmasına dayanan bir yöntemdir. Atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçerlerken bu iki enerji düzeyi arasındaki fark enerjiye eşit enerjili ışınları soğururlar. Işınları soğuran atomların değerlik elektronları temel enerji düzeyinden daha yüksek elektronik enerji düzeyine çıkarlar (Welz ve Sperling, 1999). Bir atomlaştırıcıda oluşan atomların ışınları soğurması, moleküllerde olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına göre gerçekleşmektedir. Atomlaştırıcı sistemdeki atomların üzerine düşen ışınların şiddeti I_0 ve çıkan ışınları de I ise, Lambert-Beer yasasına

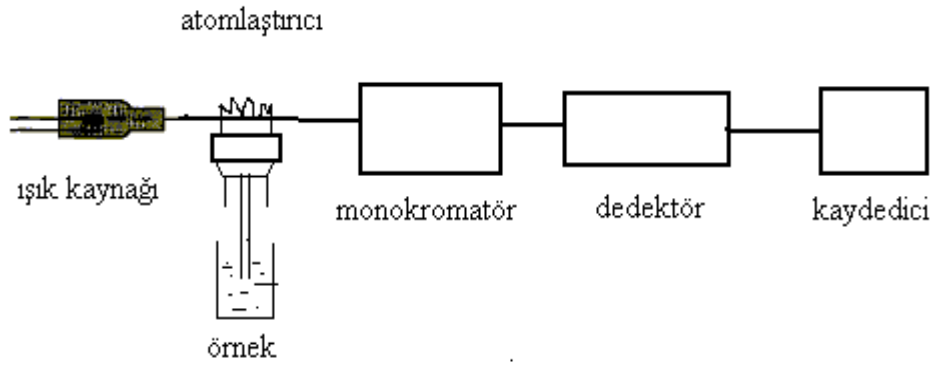
göre bunlar arasında,

$$I=I_0e^{-kIN}$$

ilişkisi vardır. Formüldeki N : ışın yolu üzerinde birim hacimdeki atom sayısı, l : soğurucu ortamın uzunluğu, k : atomik soğurma katsayısıdır. Deneysel koşullar sabit tutulduğunda N , atomun çözeltideki iyonunun derişimiyle orantılı olacağından eşitlik yeniden düzenlenirse,

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KCl$$

haline gelir. Burada K : k ve 2,303 sabitlerini içeren yeni bir soğurma katsayısıdır. Atomik soğurmada kullanılan alev sıcaklıklarında atomların % 99'undan büyük bir kısmı temel enerji düzeyindedir. Atomik soğurma, temel enerji düzeyinden başlayıp rezonans çizgisi dalga boylarında gerçekleşir(Welz ve Sperling, 1999). Soğurulan ışının enerjisi, elektronun geçtiği iki düzey arasındaki enerji farkına eşittir. Atomik absorpsiyon spektrometrisi ana hatları ile Şekil 1.3' de gösterilmiştir. (Welz ve Sperling, 1999).



Şekil 1.3. Atomik absorpsiyon spektrometrisinin şematik gösterimi

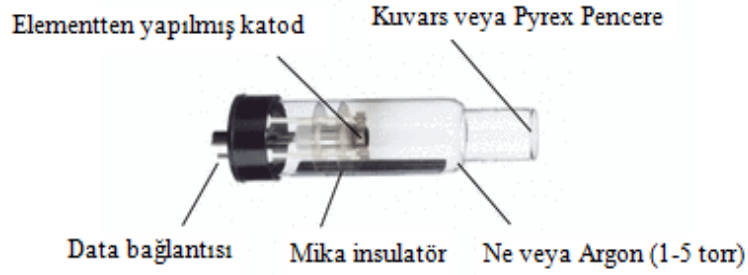
1.3.1. Işın kaynakları

Teorik olarak atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın kaynağı olarak analizlenecek elementin rezonans çizgisinde belli bir şiddette sürekli ya da çizgi yayımı yapan kaynakların kullanılabilmesi düşünülebilir. Fakat atomik çizgilerin çok dar ve elemente özgü olmaları nedeniyle genelde çizgi yayımı yapan kaynaklar tercih edilmektedir. Sürekli yayım veren bir kaynaktan monokromatör yardımıyla analizlenecek elementin soğurma çizgisine uygun bir aralıktaki dalga boyları ayrılabilir de elde edilen ışınların çizgi genişliği ancak 0,5 nm kadar olacaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ideal özelliklere sahip başlıca ışın kaynakları, oyuk katot lambası, gaz boşalım lambası, elektrotsuz boşalım lambası ve bazı sürekli yayım kaynaklarıdır. Bu kaynaklardan en yaygın kullanılanı oyuk katot lambasıdır (Lajunen,1992).

Gaz boşalım lambaları, belli basınçta (birkaç torr) asal gaz ile doldurulmuş silika veya cam tüp içine yerleştirilmiş elektrotlar içeren kaynaklardır. Tüpün aynı zamanda tayin edilecek metalin tozu da bulunmaktadır. Lamba çalıştırıldığında bir gaz boşalımı olur ve sıcaklık yükselir, böylelikle buharlaşan metal atomlarının uyarılması için istenen çizgi yayımı elde edilmiş olur. Gaz boşalım lambaları, sodyum, potasyum, çinko, kadmiyum ve civa gibi kolay buharlaşabilen elementler için yapılmıştır (Ören,2014). Bu lambaların oyuk katot lambalarına göre avantajı, ışın şiddetlerinin daha fazla olmasıdır. Bu sayede sinyal/gürültü oranı artacağından duyarlılık da artar ancak kararsız oluşları ve yüksek sıcaklık nedeniyle daha yaygın yayım pikleri verdiklerinden absorpsiyon ölçümlerinde genellikle tercih edilmemektedirler (Lajunen,1992).

Oyuk katot lambaları, düşük basınçta (1-5 torr) neon veya argon gibi bir asal gaz bulunduran bir cam silindir içinde tungstenden yapılmış bir anot ve analizi yapılacak elementten yapılmış yaklaşık 3-5 mm olan bir katottan oluşmaktadır. Oyuk katodun karşısı mor ötesi ışınlarını soğurmeyen kuartz veya borosilikatlı camdan yapılmıştır. Elektrotlar arasına yüksek bir gerilim uygulandığında iyonlaşan asal gaz katottan atomları kopararak uyarır. Atomlar temel hale dönerken ışın yayımlar (Şekil 2.3.).

Günümüzde birçok element için ayrı ayrı oyuk katot lambaları bulunmakla birlikte çok elementli oyuk katot lambaları da geliştirilmiştir.



Şekil 1.4. Oyuk katot lambasının şematik gösterimi

Absorbans ölçümlerinin duyarlı olabilmesi için yüksek şiddetli ışınlar gereksinim vardır. Oyuk katot lambalarında ışınların şiddetinin artırılması için lambayı besleyen akımın artırılması gerekse de akım arttıkça katodu oluşturan element atomları lamba içine daha çok yayılarak yayımlanan ışınları soğurmaktadır. Bu olaya self soğurma denilmektedir. Bu nedenle rezonans çizgisi önemli ölçüde genişleyeceğinden her lambayı besleyecek en yüksek akım sınırlı olup 1-50 miliamper arasındadır. Oyuk katot lambalarının ömrü, uygulanan maksimum akım şiddetine, katodun geometrisine ve yapıldığı maddeye bağlı olup yaklaşık 1000-5000 çalışma saatidir. (Lajunen,1992).

Elektrotsuz boşalım lambaları yayım soğurma çizgileri 200 nm altındaki arsenik, selenyum, antimon gibi elementler için daha şiddetli yayım verdiklerinden oyuk katot lambaları yerine kullanılmaktadır. Bu lambalar radyo frekansları ve mikrodalga ile uyarılma ilkesine göre çalışmaktadır. Kuartz bir kılıf içine bir seramik çubukla analizi yapılacak elementin uçucu tuzu ya da metalik hali yerleştirilir ve dışarıdan bir bakır tel yardımıyla radyo frekansı veya mikrodalga uygulanır. Bu lambalarda da düşük basınçta asal gaz bulunmakta olup 6-10 watt gücünde kaynaklarla beslenir. Piyasada arsenik, antimon, selenyum, germanyum, bizmut, kurşun, çinko ve indiyum için elektrotsuz boşalım lambaları bulunmaktadır. (Welz ve Sperling, 1999; Welz vd., 2005).

Sürekli ışın kaynakları günümüzde tüm elementlerin tayini için tek bir ışın kaynağının kullanılmasına olanak sağlar. Böylelikle oyuk katot lambasında olduğu gibi her element için ayrı ayrı lamba kullanımı ortadan kalkmıştır. Sürekli ışın kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresinde iki farklı monokromatör kullanılmaktadır. Bunlardan biri istenilen dalga boyunda ışının atomlaştırıcıya ulaşması için kaynak ile atomlaştırıcı arasına diğeri ise atomlaştırıcı ile dedektör arasına konulmuştur. Bu ışın

kaynaklarının kullanıldığı cihazlara yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS AAS) denilmektedir (Welz ve Sperling, 1999; Welz vd., 2005).

1.3.2. Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırma, alevli ve alevsiz atomlaştırıcılarla olmak üzere iki yolla yapılmaktadır. Alevli atomlaştırıcılarda, soğurulan ışınların miktarı, ışın yolu ile orantılı olduğundan dar fakat uzun ışın yoluna sahip bekler kullanılmaktadır. Kullanılan alevler de ön karışımli, ön karışimsız veya difüzyon alevleri şeklinde sınıflandırılabilir. (Ören,2014).

Ön karışımli alevlerde yanıcı ve yakıcı gazlar beke ulaşmadan önce karıştırılır ve numune çözelti ön karıştırma odasına püskürtülür. Oluşan sis taneciklerinden küçük olanları aleve taşınırken iri tanecikler de atığa gönderilir. Püskürtülen çözeltinin ancak %5-10 kadarı aleve ulaşabilmektedir. Ön karışımli alevler daha kararlı olup alev bölgeleri net olarak ayrılmıştır ve bunlarda matriks maddelerinin etkisi daha azdır. Alevin gaz karıştırma odasına girip patlamasına neden olmasını engellemek amacıyla gaz karışımının bek çıkış yarığında ilerleme hızının yanma hızından büyük olması sağlanmalıdır. Bu nedenlerle ön karışımli alevlerde, yanma hızı yüksek olan hidrojen-oksijen ve asetilen-oksijen gaz karışımlarının kullanılması uygun değildir. (Lajunen,1992).

Ön karışimsız alevlerde yanıcı ve yakıcı gaz bekin ağzında karıştırılarak yakılmaktadır ancak alev daha kararsızdır. Yanma hızı yüksek olan gaz karışımları patlama tehlikesi olmadığından kullanılabilir. (Lajunen,1992).

Difüzyon alevi özellikle kısa dalga boylarında zemin soğurması düşük olduğundan tercih edilmektedir. Gaz karışımı olarak en çok hidrojen-oksijen-argon (veya azot) kullanılır. Sıcaklığın düşük olması nedeniyle bu alev kısa dalga boylarında soğurma yaparak kolaylıkla atomlaşan ve uçucu hidrürler oluşturan arsenik, antimon, kalay, germanyum, bizmut, selenyum, tellür ve kurşunun tayininde kullanılabilir. Bazı ön karışımli alevler ve özellikleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 1.1.)(Ören,2014).

Çizelge 1.1. Bazı ön karışımli alevler ve özellikleri

Alev türü	Sıcaklık (°C)	Yanma hızı (cm/s)
Hava-propan	1925	45
Hava-asetilen	2200	160
Azot protoksit-asetilen	2925	285
Hava-hidrojen	2025	320

Günümüzde en çok kullanılan alev, hava-asetilen alevidir ancak kalsiyum, silisyum, alüminyum ve titanyum gibi kararlı oksitler oluşturan türlerin analizinde daha yüksek sıcaklık gerektiğinden azot protoksit-asetilen alevi tercih edilir. Ayrıca alevde kararlı oksitler oluşturmaya yatkın elementlerin atomlaştırılmasında boiling bekleri kullanılmaktadır. Bu beklerde üç tane yarık bulunmakta olup alev genişliği daha fazladır. Çevreden hava girişinin daha az olduğu orta yarıktan çıkan gazların oluşturduğu alev numune püskürtülerek bu şekilde atomlaşma sağlanmaktadır. Katı numunelerin atomlaştırılmasında numune toz haline getirilerek yakıtla karıştırılır ve ışın kaynağından gelen ışın doğrultusunda yakılmaktadır (Ören,2014).

Atomlaştırmada kullanılan diğer teknikler küvet ve uzun tüp yöntemleridir. Küvet yönteminde, tantaldan yapılmış bir küvet içine konulan numune dışarıdan alevle ısıtılır ve numune buharları arasından ışın kaynağından çıkan ışınlar geçirilerek absorbans ölçümleri yapılmaktadır. Bu yöntem özellikle kan gibi az miktarlardaki numunelerin analizi için oldukça uygundur. Uzun tüp yönteminde ise rezonans ışının atomların bulunduğu ortamdan geçtiği yolun arttırılmasıyla duyarlılığın arttırılması hedeflenmiştir. Yaklaşık 1 metre uzunluğundaki seramik bir boru kullanılarak bir ucundan alevin tüp içine girmesi ve alev gazlarının diğer uçtan çıkması sağlanır. Tüp içindeki alev sıcaklığının azalmaması için tüp dışarıdan ısıtılmalıdır. Yöntemin en önemli dezavantajları düşük derişimlerdeki numunelerin kalıtım etkisi göstermesi ve doğruluğun daha az olmasıdır. (Skoog vd., 2013).

Son yıllarda geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanım alanı bulan bir diğer teknik de plazma kullanılarak atomlaştırmadır. Plazmalar, radyo frekanslarındaki boşalım bölgesine hidrojen gazı gönderildiğinde, hidrojen moleküllerinin radikaller ve iyonlar oluşturmasıyla elde edilebilmektedir. Bu yolla elde edilen plazmanın enerjisi oldukça yüksek olup plazma içine bir organik madde, inorganik metal ya da ametal çözeltileri püskürtüldüğünde çok fazla uyarılmış ve temel enerji düzeyinde atom oluşmaktadır.

Genel olarak alevle atomlaştırma yöntemlerinde çözeltilerin büyük bir kısmının alevle verilmeyip ön yoğunlaştırma odasında yoğunlaştırılarak atılması, atomların ışın yolunda kalış sürelerinin az oluşu ve alev gazlarıyla karışan atomların derişimlerinin

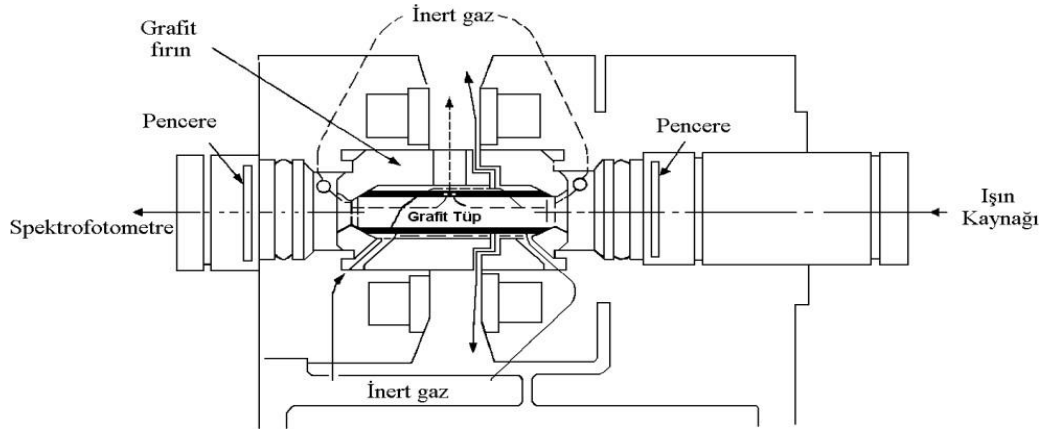
azalması gibi nedenlerle duyarlılık düşüktür. (Yıldız ve Genç, 1993; Welz ve Sperling, 1999; Welz vd., 2005; Skoog vd., 2013).

Yaygın olarak kullanılan bazı atomlaştırma teknikleri yüksek sıcaklık fırınları ve lazer kaynakların kullanıldığı elektrotermal atomlaştırma teknikleri ve kimyasal bir tepkime yoluyla atomlaşmanın sağlandığı özel bir teknik olan hidrür oluşturma tekniğidir (Dinçer, 1999).

Yüksek sıcaklık fırınları 1961’de ilk kez L’vov tarafından geliştirilmiştir. L’vov fırını 2000-3000 K’e kadar ısıtılan 5-10 cm uzunluğunda ve iç çapı 2-3 mm civarında olan grafitten yapılmış bir tüpten ibaret olup tüpün iç yüzeyi tantal bir katmanla kaplanmıştır. (Yıldız ve Genç, 1993; Welz ve Sperling, 1999; Welz vd., 2005; Skoog vd., 2013).

Grafit elektrot üzerine yerleştirilmiş olan az miktardaki numune atomlaşarak fırın içinden geçen ışınları soğurmaktadır. Fırın ölçümünden önce inert bir gazla doldurulmuştur. Fırın duyarlılığının oldukça yüksek olmasına karşın kalıtım etkisi oldukça fazladır ve kullanımı güçtür. L’vov fırınındaki bu tür aksaklıkların giderilmesi amacıyla 1968’de Massmann kendi adıyla anılan fırını geliştirmiştir (Şekil 1.7.).

Tüp boyu 0,5-5,0 cm ve iç çapı 1,5-8,0 mm olan elektrikle ısıtılan grafit fırın sistemi ışın yoluna yerleştirilir. Tüpün ortasında 0,002-0,2 mL numune çözeltisi enjekte etmek için bir delik bulunmaktadır. Su ile soğutulan elektrotlardan gelen elektrik akımı, grafit tüpün direncinin yüksek olmasından dolayı ısıya dönüşerek tüpü ısıtır. Fırını besleyen güç kaynağı programlanarak fırın sıcaklığı basamaklı olarak yükseltilir. Böylelikle numune önce kurutulur, yakılır ve sonra da sıcaklık birden arttırılarak atomlaştırılır. Fırın grafitten yapıldığından grafit, örneği indirgeyerek daha fazla atomun oluşmasını sağlamış olur. Tüpün yüksek sıcaklıkta hava ile yükseltgenmesini engellemek amacıyla tüpten sürekli inert bir gaz geçirilmektedir. Tüpün içindeki inert gaz yardımıyla tüp içindeki hava kovularak ısınma basamağında oluşan buharların sürüklenmesi sağlanır(Skoog vd., 2013).



Şekil 1.5. Massmann fırınında atomlaştırma

Basamaklı olarak ısıtma yapılırken öncelikle sıcaklıkla çözgenin hızla buharlaşacağı ve kaynama ile etrafa çözelti saçılmasının olmayacağı bir değere ayarlanarak yaklaşık 30 s kurutma yapılır. Yakma ve küleleştirme basamağında sıcaklık analizi yapılacak elementin kaybına neden olmayacak ancak uçucu bileşenlerin ve organik maddelerin uzaklaştırılabileceği bir değerde olmalıdır. Atomlaştırmada ise element atomlarının oluşumunu sağlamak için yeterince yüksek sıcaklıklara çıkılmalıdır. Kolay atomlaşan elementler için daha düşük sıcaklıklarda çalışılarak fırın ömrü arttırılabilir. En son basamakta ise sıcaklık olabildiğince yükseltilerek tüp içerisinde kalan maddelerin uzaklaştırılarak tüpün temizlenmesi sağlanır (Yıldız ve Genç, 1993).

Grafit fırın kapalı bir sistem olduğundan alevli atomlaştırıcılarda olduğu gibi alev gazlarının örneği seyreltme sorunu ortadan kalkmış olur. Kullanılan numune miktarının az ve duyarlılığın yüksek oluşu tekniğin avantajları olarak görülse de grafit fırınla yapılan ölçümlerde matris etkisi daha fazla olup fırın ömrü sınırlıdır. (Skoog vd., 2013).

Özel bir teknik olan hidrür oluşturma yöntemi kullanılarak arsenik, antimon, kalay, selenyum, tellür, bizmut ve kurşun gibi hidrür denilen kovalent bağlı hidrojen bileşiklerini oluşturan elementlerin atomlaştırılması sağlanmaktadır. Bu tür hidrürlerin oluşturulmasıyla maddeler gaz halinde atomlaştırıcıya gönderilir ve bu sayede duyarlılık 10-100 kat kadar arttırılmış olur. Genellikle bu yöntemle tayin edilecek elementler toksik özellik gösterdiğinden bu tür elementlerin düşük derişimlerinin hidrür oluşumuyla tayini önemlidir. (Dinçer, 1999).

Hidrürün oluşturulması için kuvvetli bir indirgene gereksinim duyulmaktadır. Bu

amaçla çinko ve hidroklorik asit veya sülfürik asit karışımları kullanılabilir ancak bu karışım yalnızca arsenik, antimon ve selenyum tayini için uygundur. İlgili tepkimenin tamamlanması genelde numune hacmi ve asit derişimine bağıdır. Antimon, bizmut ve tellür gibi elementlerin hidrür bileşiklerinin oluşturulmasında magnezyum, hidroklorik asit ve titanyum(II) klorür karışımı da kullanılmaktadır ancak bu yolla yapılan indirgeme işlemleri uzun zaman almaktadır. (Dinçer, 1999).

İndirgen olarak sodyum bor hidrürün kullanılması oldukça yaygın olup bu sayede hidrür bileşiklerinin kısa bir zamanda oluşması sağlanmış olur. Sodyum bor hidrür, bu yöntemle tayin edilecek tüm elementlerin indirgenmesi amacıyla kullanılabilir ancak çözeltisi kararlı olmadığından kararlılığını arttırmak amacıyla çözelti sodyum hidroksit kullanılarak hazırlanmalıdır (Welz, 1985).

Tepkime ortamında oluşan hidrürün soğurma sistemine gönderilmesi bir pompa vasıtasıyla sürekli olarak ya da bir toplama kabında biriktirilerek tek seferde olabilir. Bu yöntemde atomlaştırma sistemi alevde veya bir fırında 800-900 °C'ye kadar ısıtılmış bir kuartz tüp olabildiği gibi doğrudan alev de kullanılabilir. Alev olarak genellikle argon-hidrojen-oksijen alevi tercih edilmektedir. Asetilen-oksijen alevinin kullanılması durumunda alev gazlarının ışınları soğurması nedeniyle ışın şiddetinde kayıplar meydana gelir. Bunun nedeni hidrür oluşturan elementlerin çoğunun 200 nm altında soğurma yapmalarıdır. Bu dalga boylarında da alev gazlarının soğurma ihtimali artacağından duyarlılığın azalması söz konusudur. Bundan dolayı duyarlılığın artırılması amacıyla doğrudan alev yerine kuartz tüplerin atomlaştırıcı olarak kullanılması yeğlenmektedir. (Welz ve Sperling, 1999; Welz vd., 2005).

1.3.3.Monokromatör

Oyuk katot lambalarından tek dalga boylu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcıda meydana gelebilecek uyarılmalardan dolayı birden fazla dalga boyunda ışın oluşmaktadır. Bu nedenle atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla, atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır(Welz ve Sperling, 1999).

Monokromatörler, biri giriş, diğeri çıkış olmak üzere iki yarık, bir dalga boyuna

ayırma bileşeni ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol etmektedir. Geniş giriş yarığı kullanıldığı durumlarda ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Böylelikle gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimlerdeki analit ölçülebilir (Welz vd., 2005).

1.3.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan elektronların sayısını artıran dinotlar ve anottan oluşan bir vakum fotoselinden oluşmaktadır (Skoog vd., 2013).

AAS'de çalışılan tüm spektral aralıkta yeterli duyarlığa sahip olan bir foto çoğaltıcı bulmak kolay değildir. Duyarlık ise; spektral aralığa, katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için Se katot kullanılır. Sisteme bağlanan bir yazıcı veya bilgisayar yardımı ile sinyaller veri olarak dış ortama aktarılır (Yıldız ve Genç, 1993).

Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve ışığı geçiren malzemenin cinsine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme sezyum-antimon türü alaşımdır. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal tayin elementinin absorpsiyonu, derişim vb. şekilde okunur . (Yıldız ve Genç, 1993; Welz ve Sperling, 1999; Welz vd., 2005; Skoog vd., 2013).

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Zemin Düzeltme Yöntemleri

Atomik absorpsiyon sisteminde ölçülen absorpsiyon değerleri kaynaktan gelen rezonans çizginin atomlarca soğurulması ile zemin soğurmasının toplamıdır. Zemin soğurması, analizli yapılmış olan element tarafından elde edilecek soğurmanın dışında kalmış olan tüm farklı soğurmaları kapsamaktadır. (Dinçer, 1999).

Zemin soğurmasına neden olan olaylar katı ve sıvı parçacıkların ışınları saçması ve

ışın kaynağından gelen ışınların moleküler türler veya radikaller tarafından soğurulması şeklinde ele alınabilir. Saçılma nedeniyle olan ışın kayıplarında, kısa dalga boylarındaki saçılma kaybı uzun dalga boylarındaki ışın kayıplarına nazaran daha fazladır. Genellikle yarı genişliğine karşılık gelen yaklaşık 0,5 nm'lik dalga boyu aralığında saçılma kayıplarının değişmediği kabul edilmektedir. (Yıldız ve Genç, 1993).

Kaynaktan gelen rezonans ışının moleküler türler ve radikaller tarafından soğurulması ve elektrotermal atomlaştırıcılarda absorpsiyonun pozitif hatalı olarak ölçülmesine neden olur. Bunun kaynağı, grafit fırının ısıtılmasıyla koruyucu gaz ile grafit arasındaki etkileşmeden oluşan radikaller ile matriksten oluşan atom ve moleküllerin verdiği spektrumlardır.

Zemin soğurmasının neden olduğu girişimlerin giderilmesi ve yapılan çalışmalarda verimin en yüksek seviyeye çıkarılması amacıyla Döteryum-ark lambası, Zeeman etkili zemin düzelticisi, Smith-Hieftje sistemi ve çift hat zemin düzelticisi gibi uygulamalarda kabul görmüş olan çeşitli düzeltme yöntemlerinden yararlanılabilir. Bu yöntemler içerisinde, uygulanacak olan çalışmaların içeriği, yapısı ve özelliğine göre en uygun olanı veya olanları seçilerek kullanılmıştır (Yıldız ve Genç, 1993).

1.5. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HG-AAS) ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (CVAAS)

Hidrojenle kovalent hidrürleri oluşturabilen, öncelikle arsenik olmak üzere periyodik tabloda dördüncü, beşinci ve altıncı grup elementlerinin hidrürleri uzun bir süreden beri bilinmektedir. Gaz halindeki hidrürün reaksiyon ortamından kolayca uzaklaşabilme özelliği sayesinde analiz elementi matriksinden tamamen ayrılmakta ve girişimlerden uzaklaşabilmektedir (Dinçer, 1999).

Arsenik tayini yaparken Holak (1969), atomik absorpsiyon spektrometrisine ilk kullanan bilim insanı olmuştur. Bu yöntemde HCl ile asitlendirilmiş olan numuneye çinko ekleyerek hidrojen oluşturmuş, sonrasında ise arsini sıvı azot içinde tutarak toplamıştır. En sonunda azot buharları ile arsini, argon-hidrojen alevine taşımış ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile ölçmüştür (Holak, 1969).

İndirgen olarak sodyum borhidrürün (NaBH_4) kullanılmaya başlanması ile hidrür tekniğinde belirgin değişimler ortaya çıkmıştır. Sodyum borhidrür kullanılarak hidrür yöntemi ile tayin edilebilen elementlerin sayısı artmış antimon, arsenik, bizmut, selenyum, germanyum, tellür, kalay, kurşun gibi elementlerin yüksek duyarlılıkta tayini için farklı teknikler geliştirilmeye başlanmıştır (Welz, 1985).

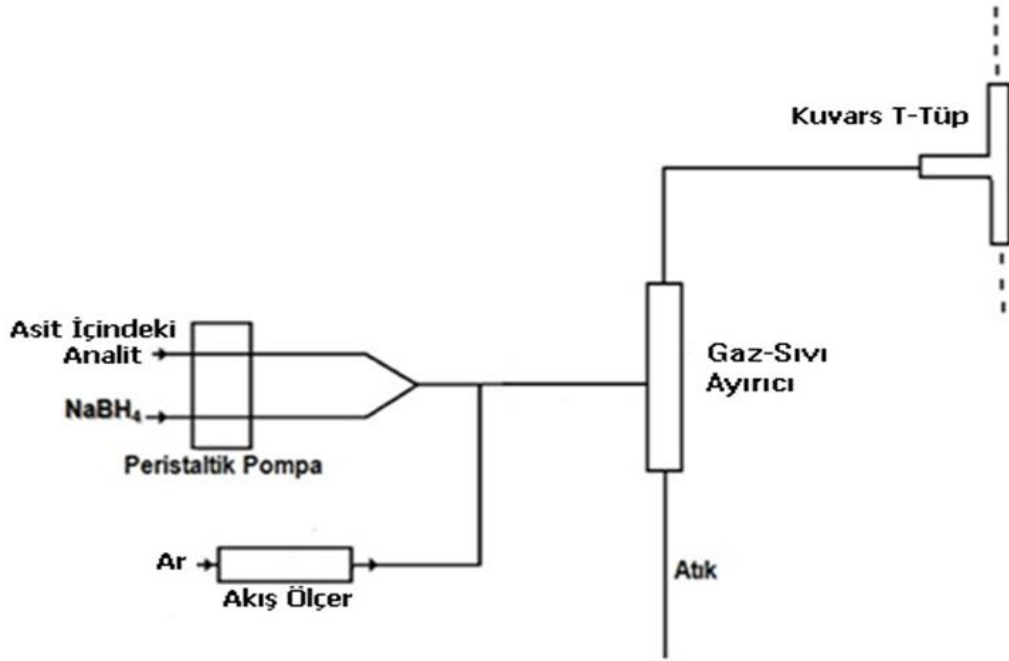
Çalışmalarda, sodyum borhidrürün (NaBH_4) kullanılmaya başlanması ile yöntemin verimini arttırabilmek amacıyla reaksiyonun kontrol altında tutulması gerektiği ortaya çıkmış ve bunu sağlamak için de sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Sonraki uygulamalarda ise daha çok sodyum borhidrür çözeltisini örneğe eklemek şeklinde uygulanmışsa da tersini yapan bazı araştırmacılar da olmuştur. Reaksiyonun verimli olabilmesini sağlamak için magnetik karıştırıcılar veya çözeltinin içinden inert gazın geçirilmesi gibi uygulamalar vardır (Welz, 1985).

Fernandez ve Manning (1971), oluşturdukları hidrürü bir balonda toplayarak bir sistem yardımı ile atomlaştırıcıya ulaştırılmıştır. Tekniğin olumsuz bir yanı, bazı elementlerin hidrürlerinin toplama süresi içinde tamamen ve kolaylıkla dekompoze olmalarıdır. Bunu ortadan kaldırmak için Dalton ve Malanoski (1971) elde edilen hidrürü alevle direk olarak taşımayı tasarlamışlardır. Hidrürün reaksiyon kabından atomlaştırıcıya taşınması için bir taşıyıcı gaza bile gerek duyulmadığını, bunun için reaksiyon sırasında ortaya çıkan hidrojenin yeterli olduğunu savunmuşlardır. Ama daha sonraki çalışmalar, hidrürün alevle taşınması için bir inert gaz tarafından sürüklenmesinin ihtiyaç olduğunu ve bunun hidrür verimini de önemli ölçüde arttırdığı yönündedir (McDaniel vd., 1976).

İlerleyen çalışmalarda ise hidrür oluşturmaya yöntemlerinde hidrürün atomizasyonu için elektrik veya alevle ısıtılan kuvars tüpler kullanılmıştır. Oluşan hidrürün doğrudan alevle gönderilmesine göre kuvars tüp kullanılması, yüksek duyarlılık sağlaması, spektral zemin absorpsiyonunun ihmal edilebilir olması ayrıca sinyal/gürültü oranını düzeltmesi nedeniyle daha çok avantajlıdır. Gaz halindeki hidrürün atomizasyonu ısıtılan kuvars tüpte nispeten kolaydır ve tüpün içindeki sıcaklığın artışı ile duyarlılık da artmakta ve basit bir uygulama ile hidrürün atomizasyonu sağlanmaktadır.

Buhar üretme teknikleriyle birlikte kullanılan kuvars ve metal tuzaklar, eser analiz için yeni bir alternatif sunar. Algılama sınırları, kombinasyonu destekleyen bileşen tekniklerinden örneğin, geleneksel HGAAS ve W-Sarmal atomizer, önemli ölçüde daha düşüktür. Hassas bir sisteme ulaşmak için birden fazla analitik teknik

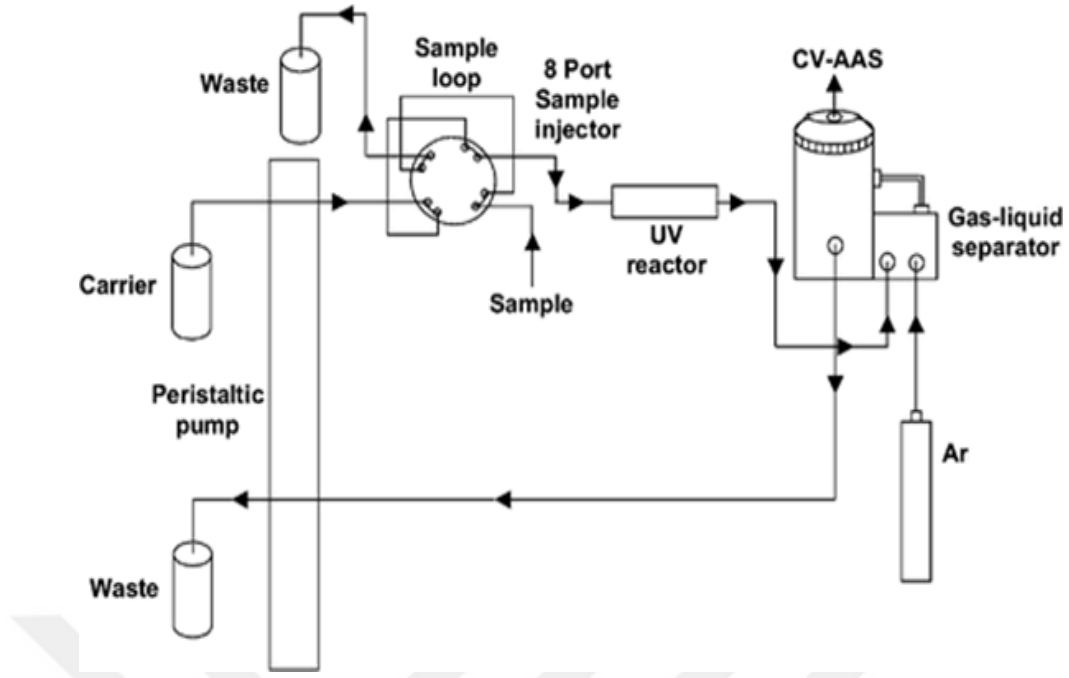
kullanıldığında bu her zaman beklenmelidir. Bununla birlikte, toplama ve revolatilizasyon mekanizmaları hakkında hala birçok bilinmeyen vardır. Güçlü çevrimiçi yüzey teknikleri bu sorunların bazılarının çözümünde yardımcı olabilir. Bu cihazlar ayrıca eser analizi için çok ekonomik alternatifler sunar. Basit bir AA alev spektrometresi için, peristaltik pompa ve kuvars ve metalden yapılmış basit aletler yeterlidir. Ayrıca bu teknikte girişimleri engelleyebilme ile ilgili doğal ve bariz bir avantaj ve gelişmiş hassasiyet sağlandığı görülmüştür.



Şekil 1.6. Hidrür sisteminin şematik görünümü

Civa, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir metal olup buhar basıncı 20 °C'de 0,0016 milibardır. Civanın fazında atomik halde olmandan dolayı atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevli veya alevsiz atomlaştırıcılara ihtiyaç duyulmaksızın soğuk buhar yöntemiyle tayin edilebilmektedir. Bu amaçla, numunedeki civa indirgeme yoluyla metalik

civaya dönüştürülerek civa buharları bir asal gaz ya da bir hava akımı vasıtasıyla soğurma hücresine taşınır ve sabit değerler elde edilinceye dek absorbans değerleri ölçülmesine devam edilir (Şekil 1.7.). (McDaniel vd., 1976).



Şekil 1.7. Soğuk buhar yöntemiyle civa tayinine ilişkin şematik gösterim

Tepkime kabında indirgemeyeyle oluşturulan civa atomlarının taşıyıcı gaz vasıtasıyla ölçüm hücre sine taşınması iki şekilde meydana gelmektedir. Birinci yöntemde, civa buharları peristaltik bir pompa yardımıyla devamlı olarak ölçüm hücre sine taşınmakta olup ikinci yöntemde ise civa buharları tek seferde ölçüm hücre sine gönderilmektedir (Yıldız ve Genç, 1993; Gil vd., 2010).

Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektroskopisiyle civa tayininde dikkat edilmesi gereken bir nokta, uçucu olması nedeniyle civanın buharlaşmayla kaybolabilmesi ve civanın cam ve plastik yüzeylerde adsorplanarak kaybolabilmesi olayıdır. Bunun önüne geçilmesi için kuartz ya da camımsı karbondan yapılmış kaplar kullanılmalıdır. (Gil ve diğerleri,2010).

Ölçüm hücre sinde nem oluşumu da analizdeki önemli sorunlardan biridir. Oluşan bu nemin engellenmesi için civa buharları bir kurutucu içinden mutlaka geçirilmeli veya ölçüm hücre si yaklaşık 200 °C'ye kadar ısıtılmalıdır. Bu amaçla kurutucu olarak genellikle kalsiyum klorür, magnezyum perklorat gibi katılar ya da sülfürik asit kullanılabilir ancak kurutucu kullanılacak olan sistemlerde adsorpsiyonla kayıpların meydana gelmesi söz konusu olabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı ölçüm hücre sinde oluşabilecek nemi engelleme çalışmalarının çok dikkatli bir şekilde tatbik edilmesi önem teşkil etmektedir. Bir başka öne Uygulanmış olan bu yöntemin duyarlılığının artırılması amacıyla tepkime karışımının karıştırılmasının, ölçüm hücre si ve tepkime

kabının geometrisinin, gaz akış hızının ve kullanılan reaktiflerin türünün önemli rolü vardır. Bu amaçla, numunedeki tüm civanın buhar fazına geçirilerek ölçüm hücresine taşınması gereklidir, karıştırma ile sıvı ve gaz evrenin kısa sürede dengeye gelmesi sağlanmaktadır. Karıştırmayla denge hızla oluşturularak yapılan analizin süresi de kısalmış olur (Gil ve diğerleri,2010).

Ölçüm hücresinin ince, uzun ve silindirik geometride olmasıyla çok sayıda civa atomunun ışın yoluna düşmesi sağlanmış ve böylelikle sinyal/gürültü oranı da arttırılmış olur. Bununla birlikte, tepkime kabının hacminin küçük olması gerekmektedir. Büyük kaplarla çalışılması oluşan civa buharlarının seyrelerek duyarlığın azalmasına yol açmaktadır Ölçüm hücresine civa buharının taşınmasında kullanılan gazın akış hızı özellikle sinyalin şeklini etkilemektedir. Gazın akış hızının yavaş olduğu durumlarda sinyal daha geç gelmekte ve yayvan pikler elde edilmektedir, bu durum tekrarlanabilirliğin az olmasına neden olmaktadır (Gil ve diğerleri,2010).

Civa buharının elde edilmesi için indirgen olarak başlıca kalay(II) klorür (SnCl_2) ve sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılmaktadır. Daha ucuz olması nedeniyle SnCl_2 tercih edilse de SnCl_2 sadece inorganik civa bileşiklerini indirgeyebildiğinden organik civa bileşiklerinin de indirgenerek toplam civa tayini yapılması amacıyla NaBH_4 kullanılması gereklidir (Dinçer,2009).

Duyarlığın daha da arttırılması için civanın indirgendikten sonra ölçüm hücresine gönderilmeden önce bir ön deriştirme işlemi yapılabilir. Bunun için geliştirilen amalgam tekniğinde civanın altın, platin, gümüş gibi elementlerle amalgamlaştırılması ve toplamanın ardından oluşturulmuş amalgamın ısıtılarak civa atomlarının serbest hale geçirilmesi ve ardından ölçüm hücresine taşınması prensibidir. Bu teknikle duyarlığın arttırılmasının ve girişimcilerin en aza indirilmesi sağlanmıştır(Yıldız ve Genç, 1993; Gil vd., 2010).

1.5.1. Hidrür ve soğuk buhar çalışmalarında duyarlılığı arttırmak için atom tuzağı tekniğinin eklenmesi

Analitik problemlerin çalışma sahası daha çok çevre, gıda ve sağlıkla ilgili böümlere kaydıkça, daha yüksek hassasiyet çok daha önemli bir hale geldi. Grafit fırın veya elektrotermal atomizasyon (ETAAS), soğuk buhar (CVAAS) ve hidrit üretimi (HGASS) gibi buhar üretim teknikleri ile Alev AAS üzerinde 100-1000 kat hassasiyet iyileştirmesi sağlandı (Ataman ,2008).

AAS'nin tarihi, teorisi ve pratik tarafları, Welz ve Sperling'in yazdığı monograflardan bahsetmesi gereken birkaç kitabın konusu olmuştur. Buhar üretimi AAS yöntemleri üzerine çok faydalı bir başka monografi Dedina ve Tsalev tarafından yazılmıştır. Atom yakalayan atomik absorpsiyon spektrometresi, As, Se, Sb, Pb, Bi, Cd, In, Tl, Te, Sn ve Hg gibi çeşitli analitler için ng/L seviyesinde saptamaya izin veren bir tekniktir (Ataman ,2008).

Prensip olarak hidrür oluşturan uçucu türlerin, optimize edilmiş bir sıcaklıkta tutulan ve Hidrit üretimi AAS sistemlerinde yaygın olarak kullanılan kuvars tüpçersindeki bir atom tuzağının yüzeyinde tutulması ve son olarak, tuzağın hızlı bir şekilde ısıtılması ve bir taşıyıcı gaz içinde ısıtılmış bir gazın içine taşınması yoluyla analit türlerinin yeniden canlandırılmasını içerir. (Atasoy,2018).

İki tür atom yakalama tekniği ele alınacak olursa; Birincisi oluklu kuvars tüp atom tuzağı (SQT-AT) ve diğer grup buhar oluşturma teknikleriyle kullanılan bir kuvars veya metal tuzaklardır. Her ikisi de çoğunlukla AAS ile kullanılmaktadır. ; amaçları basit bir alev AA spektrometresi kullanarak hassasiyeti artırmaktır. İkinci tür olan kuvars ve metal tuzakların ICPOES, ICPMS veya AFS tekniklerine kolayca adapte edilebileceği unutulmamalıdır (Atasoy,2018).

Esas olarak metalin direnç özelliğinden yararlanılarak elektrik vasıtasıyla ısıtılması, metal atom tuzağının prensibidir. Kullanma alanlarına göre farklı metal atom tuzakları mevcuttur. En yaygın ve popüler olanı tungsten sarmal (W-Sarmal) atom tuzağıdır. Kuvars atom tuzakları dıştan ısıtılırken, W-Sarmal atom tuzağı elektrik vasıtasıyla direk olarak ısıtılır. Bu nedenle, (W-Sarmal) atom tuzağı, kuvars tuzaklara göre çok daha etkili bir şekilde ısıtılabilir. Tungsten sarmal (W-Sarmal)ın, herhangi bir ticari

tungsten lambasından çıkarılabilmesi yine çok kolaylık sağlamaktadır. Yöntem, son zamanlarda antimon, selenyum ve bizmut tayininde kullanılmıştır (Cankur vd, 2002; Kula vd, 2008; Titretir vd, 2008).

Bu teknik, 4 aşamadan meydana gelmektedir. Öncelikli olarak asidik ortamda NaBH_4 yardımıyla analit hidrürleri oluşturulur. Sonrasında uçucu analit türleri, optimize edilmiş olan ve toplama sıcaklığında önceden ısıtılmış W-Sarmal üzerinde ön zenginleştirilir. Daha sonra ise toplanmış olan bu analit türleri, optimize edilmiş olan argon ve hidrojen gazı altında yüksek sıcaklıklara kadar tuzağın ısıtılmasıyla yeniden buharlaştırılır. Analit türleri, kuvars atomlaştırıcınının dıştan ısıtılmasıyla taşınır ve en sonunda 0,5 saniye gibi çok kısa bir süre içerisinde anlık sinyal elde edilmiş olur (Kula vd, 2008).

Tuzağın etkisi, bazı geçiş metalleriyle tungsten tel yüzeyinin kaplanmasıyla artırıldı. Kaplanmış tungsten atom tuzağı ilk olarak Barbosa vd. (2002) tarafından hazırlandı. Selenyum tayin ederken, 300 μg rodyum ile kaplanmış olan tungsten atom tuzağını ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılmıştır. 2,5 mL numune hacmi için sadece 1 dakika selenyum hidrür türlerinin tuzaklanması ile tayin sınırını 50 ng/mL olarak tespit edildi (Barbosa vd., 2002).

1.6.Kaynak Özetleri

Doğal ve beşeri kaynaklar sonucunda açığa çıkmakta olan civa, çevremizde bulunan en önemli toksik maddelerden biridir. Bünyesinde biyolojik olarak civa biriktirmiş olan göl ve deniz mahsüllerinin tüketimi durumunda insanlar üzerindeki toksik etkileri anlaşılan civa, özellikle Minamata'da meydana gelen ölümlerden sonra dünya çapında bir çevre sorunu haline gelmiştir. Bu nedenle, gıdalardaki civa miktarına ilişkin kesin verilerin, gıda tüketimiyle civaya hangi ölçüde maruz kalındığının değerlendirilmesi açısından önemlidir (Voegborlo ve Adimado, 2010). Gıdalardaki civa tayininde genellikle balık ve mantar numuneleri ile farklı gıda numunelerindeki civa içeriğinin dağılımı Çizelge 1.2.'de verilmiştir (Cappon, 1993).

Çizelge 1.2. Çeşitli gıdalardaki toplam civa içeriğinin dağılımı

Gıda	Toplam civa miktarı (µg/kg yaş numune)
Domates	0,1-8,0
Biber	1,7
Patates	0,1-1,7
Marul	0,1-12,2
Ispanak	0,5-20,0

Kalay tayini için, iridyum kaplı tungsten tel üzerine uygun bir tuzaklama yapılarak farklı bir teknik geliştirilmiştir. Tungsten telin iridyum ile kaplanması önemli ölçüde duyarlılığı geliştirmiştir. Sb(III), Se(IV), Te(IV), As(III) gibi birkaç hidrür formuna sahip elementlerin girişim etkileri araştırılmıştır. Sb(III) ve Se(IV)'ün girişim etkisi tuzaklama yöntemiyle tamamen elimine edilememiştir. Ancak girişimlerin etkisi kuvars T-tüp atomlaştırıcı ile karşılaştırıldığında önemli derecede düşürülmüştür. 1 dakika tuzaklama ve 6,0 mL numune hacmi ile teknik yapıldığında iridyum kaplı tungsten telin tayin sınırı 0,065 ng/mL ve 0,5-4,0 ng/mL aralığında doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. 1 ng/mL Sn için yöntemin analitik kesinliği % RSD 2,2 olarak bulunmuştur. Metodun analitik gücü musluk suyu, kaynak suyu ve mineral su kaynaklarında Sn analizi yapılarak kontrol edilmiştir. Yöntemin doğruluğu standart referans maddeler kullanılarak test edilmiştir. (Alp ve Ertaş, 2010).

Başka bir çalışmada ise çok çeşitli örneklerde civa tayini için en popüler tekniklerden olan soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CVAAS) kullanılmıştır. Genel olarak, bu teknik toplam civa içeriğini belirlemek için uygulanır. Kalay klorür veya sodyum tetrahidroborat (III) civa temel elementine indirgemek için kullanılır. Civa buharı çözüldüğüden hava, azot veya argon gibi bir taşıyıcı gazla temizlenir. Bir gaz-sıvı ayırıcıdan geçtikten sonra, bir atomik absorpsiyon spektrometresinin optik yoluna sokulur. Bu tekniğin duyarlılığını, hassasiyetini, daha düşük müdahalelerini ve artan pratikliğini arttırmayı amaçlayan çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır. Cıvayı önceden yoğunlaştırmak için bazı teklifler ekstraksiyon ve gümüş veya altın üzerinde birleştirme, ve katı sorbentlerin uygulanmasını içerir. Özellikle üretilen civa buharının birleştirilmesine dayanan bir zenginleştirme prosedürü biyolojik ve çevresel numunelerde çok düşük civa içeriğinin miktarının belirlenmesi için altın bir tuzakta kullanılması tavsiye edilir. Konsantrasyon etkisinin yanı sıra, gaz fazındaki diğer bileşiklerden ayrılma da sağlanabilir. Altın tuzak, reaktif kullanımını gerektirmeyen ve akış enjeksiyon tekniğine kolayca adapte edilebilen basit bir çevrimiçi ön

konsantrasyon sistemidir. Son zamanlarda, cıva indirgeme için rapor edildiği gibi, bir oksijen atmosferi altında 750°C'de bir yanma tüpündeki katı numunelerin pirolizi ile birlikte altın birleştirme kullanımı rapor edilmiştir (Kallithrakas vd.,2016).

Bir başka çalışmada ise soğuk buhar üretimi ile birlikte yüksek yoğunluklu ultrason alanının kullanılması, ilk olarak Capelo ve ark. tarafından uygulanan bir tekniktir. Bu çalışmada önemli olan uygulama ön senginleştirme (örneğin, bir dönüşüm yerel ısıtma ile cıva türlerinin indirgenebilir Hg²⁺ ye dönmüşürülmesi) ve soğuk buhar üretimi ile girişim etkilerinin azaltılmasıdır. Yöntem, nehir ağzı, nehir ve göl gibi doğal su kaynaklarındaki toplam cıva tayininde başarı ile uygulanmış ve tayin arasında Hg de doğal sularda yüksek duyarlılığa sahip başka bir reaktif içermeyen yöntem (saptama sınırı 80 pg/L), Hg türlerinin doğrudan doğal sulardan ayrıştırılması ve ön konsantrasyonu için ayrıca nano altın toplayıcılarda bu tekniikte kullanılmıştır (Capelo vd., 2000).

Tungsten sarmal atomik absorpsiyon spektrometrisi (W-Sarmal-AAS) ile selenyum tayininde ilk defa sürekli bir kimyasal düzenleyici olarak iridyum Tungsten sarmal yüzeyinde termal olarak kaplanarak kullanılmıştır. Kaplama işleminden sonra, sarmal yaklaşık 300-400 yakma işleminde daha kullanılmıştır. İridyumun kaplama, yüksek analiz sıcaklıklarına karşı etkili bir direnç sağlamakta yani yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeye imkân sağlamaktadır. Sarmalın ömrü 1600 yakmaya kadar uzatılabilmektedir. Metodun duyarlılığı ve doğrusallığı artırılmıştır. Analitik uygulama % 8'lik HNO₃ içeren analit çözeltilerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Selenyum miktarlarının ölçümlerindeki elde edilen anlık absorbanslar yöntemin tekrarlanabilirliğinin çok iyi olduğunu göstermiştir. 30 kat daha iyi LOD (0,2 ng) değeri elde edilmiştir. 6 ng selenyumun arka arkaya 10 defa ölçülmesiyle % 7 RSD elde edilmiştir. İridyum ile kaplı tungsten telin yüzeyi yoğun bir şekilde kullanılmadan önce ve sonra elektron mikroskobuyla incelenmiştir. Neticede iridyum ile kaplanmış tungsten, selenyum atomlarının sinyalinin görünmesini yaklaşık 2 saniye kadar geciktirmekte ancak entegre absorbans ölçümleri etkilenmemektedir. Gecikmenin süresi telin kullanımı arttıkça azalmaktadır (Hou vd., 2001).

Bir başka yöntemde ise selenyumun ultra eser miktarlardaki tayini için cıva alaşımı zenginleştirme tekniğine benzer bir yöntem geliştirilmiştir. Teknik, selenyum oksitten (SeO), selenyum hidrürün (SeH₂) ayrıştırılmasına ve 200 °C'ye kadar ısıtılmış olan bir altın tel üzerinde oluşan selenyum hidrürlerinin toplanmasına dayanır. Selenyum

hidrürlerinin tuzaklanması için bir düzenek tasarlanmıştır. Toplama basamağında 600 °C ve daha fazla ısı verilmesiyle selenyum hızlı bir şekilde atomik floresans spektrometrisi dedektörünün içine hızlı bir şekilde gönderilmektedir. Hidrojen taşıyıcı gaz ile selenyum arasındaki altın tel yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon neticesinde tekrar selenyum hidrür formuna düzenlenmektedir. Selenyumun 5 dakika toplanmasıyla gözlenebilme sınırı 5 pg/mL ve 1 ng/mL selenyum (n=14) için RSD % 3 olarak belirlenmiştir. Bu teknik, kompleks nikel bazlı bir materyal alaşımındaki ve maden suyu örneklerindeki selenyumun tayininde uygulanmıştır (Guo ve Guo, 2001).

Bir diğer çalışmada, mekanik bir şekilde geçici bir sinyal üreterek hızlı atomizasyonun elde edilebildiği alev içine mekanik olarak itilebilen numuneyi içeren kaşık benzeri bir nikel kaptan oluşan Delves'in mikro örnekleme kabı tekniğidir. Bu çalışmada hassasiyeti artırmak için, alt yüzeyde bir yarık bulunan bir kuvars tüp yerleştirilen kabın üstüne yerleştirilmiştir. Cihaz, 10 µL işlenmemiş numune kullanılarak insan kanındaki kurşunun belirlenmesi için tanıtıldı. 'Delves' kupası daha önce birçok laboratuvar tarafından kullanıldı ve birkaç yıl sonra bile ETAAS tekniği kullanılabilir ve yaygınlaşmış bir metod haline gelmiştir (Delves, 1970).

W-sarmal atom tuzağı CVAAS ile Cd tayini için de kullanılmıştır. W-coil trap-HGAAS veya CVAAS sistemi için akış şeması kuvars atomu trap için olana benzer; basit akış çizelgeleri oluşturulmuştur. Bu çalışmada, W-sarmal tuzağının sıcaklıkları, hem toplama hem de sıyırma aşamaları için optimize edilmiş olup bu özellik hem kuvars hem de W-bobin tuzakları için ortaktır. Bu, ETAAS için kül-atomize arazilere benzer şekilde yapılıdır. Bununla birlikte, sıyırma grafiği bir atomizasyon grafiğine benzese de, toplama grafiğinin ETAAS için kül grafiklerine benzerliği yoktur, çünkü düşük sıcaklıklarda bindirme gerçekleşmez ve revolatilizasyon döngüsü sırasında sistemde etkinleşen hiçbir analit yoktur. Bu sıcaklık değerleri için optimizasyon eğrilerinden elde edilen verilerin bir sonucu olarak, kadmiyum için, toplama ve yeniden buharlaştırma sıcaklıkları W-bobini-CVAAS tekniği için sırasıyla 150 ° C ve 1000 ° C olarak seçilmiştir (Cankur ve ark., 2007).

Atomik spektrometride buhar meydana getirme tekniği, kimyasal reaksiyonlarla buhar haline dönüştürülebilen elementlerin analizinde oldukça kabul gören bir yöntemdir. Elektrik akımı ile ısıtılmış olan W-Sarmal, kadmiyum, bizmut ve kurşunun uçucu bileşiklerinin ön zenginleştirilmesi ve tekrar buharlaştırılması için hat üstü tuzak olarak kullanılmıştır. Toplanmış olan analit türleri hızlıca buharlaştırılmış ve AAS

ölçümü için kuvars T-tüpe gönderilmiştir. Yeniden buharlaştırılan kurşun ve bizmut bileşiklerinin, sinyal alanlarında anlamlı bir düşme olmadan en az 45 cm taşınabildiklerinden büyük olasılıkla moleküler yapıda oldukları düşünülmektedir. Bunlardan farklı olarak ise kadmiyum tuzak üzerinden atom olarak buharlaşmaktadır. Deney ile ilgili en yüksek verimlilik için optimize çalışmalarını yapılmıştır. Hesaplanan gözlenebilirlik sınırları bizmut (18 mL), kadmiyum (4,2 mL) ve kurşun (2,0 mL) için sırasıyla 0.0027 ng/mL, 0.0040 ng/mL ve 0.015 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Hassasiyetteki artış katsayıları sırasıyla 130, 31 ve 20 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin, literatürde yer alan grafit fırında tuzaklama ve ICP-MS ile elde edilenlerle karşılaştırılabilir hatta daha iyi olduğu görülmüştür. Kadmiyum ve bizmut için bulunmuş olan duyarlılıkların daha fazla örnek hacmi kullanılarak daha da artırılabilirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca çalışma uygun standart referans madde ile kullanılmış ve doğruluğun uygun aralıkta olduğu görülmüştür (Cankur, 2004).

Bir çalışmada, çoklu bir kuvars tüp atomlaştırıcı, selenyum ve arsenin hidrürlerinin atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılarak tuzaklanması ve sonrasında toplanan analitin buharlaştırılması ve atomlaştırılması geliştirilmiştir. Tuzaklama süresince hidrojenin yanmasında oksijen verimini sağlamak ve tuzak görevi yapması için iç kola yerleştirilmiştir. Toplama ve sıyırma aşamalarındaki uygun deneysel şartların etkisi araştırılmıştır. Optimum koşullar altında toplama ve buharlaşma verimliliği arsenik ve selenyum için sırasıyla % 50 ve % 70 olarak tespit edilmiştir (Kratzer ve Dedina, 2007).

Yeniden atomlaştırma ve zenginleştirilme ile ilgili bir çalışmada, kadbiyum tayini için on-line tuzak olarak bir dirençle ısıtılmış W-Sarmal, kullanılmıştır. Çalışmada indirgen olarak ise NaBH₄ kullanılmış olup toplanmış analit çeşitleri hızlıca tekrardan atomlaştırılmış ve AAS ile ölçülmek üzere ısıtılmamış kuvars T-tüp atomlaştırıcı hücreye gönderilmiştir. Tuzaklamada, yüksek buhar üretimi ve yeniden atomlaştırma verimlilikleri gibi deneysel parametreler üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kadmiyum için 4,2 mL numune hacmi için gözlenebilirlik sınırı (kör çözelti okuması, 3s) 4,0 ng/L olarak hesaplanmıştır. Bu değer, HG-AAS ile kıyaslandığında duyarlılıktaki artış 31 kat olarak hesaplanmıştır. Bulunmuş olan bu değerler, literatürdeki grafit fırındaki yerinde tuzaklama ve ICP-MS ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Geliştirilmiş olan bu metodun doğruluğunun değerlendirilebilmesi için 3 adet farklı standart referans madde kullanılmış olup

bulunan sonuçların sertifikalı değerler ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Cankur ve Ataman, 2007).

Doğal yeraltı sularında, özellikle aerobik koşullar altında, civa genelde inorganik formda bulunur. Bu nedenle, geliştirilen prosedürün hassasiyetinin organik ve inorganik civa için farklı olmasına rağmen, yöntem yüzey sularından doğal numunelere (Varşova şehrinin kuzeybatı bölgesindeki küçük Szczecin'gliwice Gölü) uygulanmıştır. Projenin bu bölümünün temel amacı örnekleme protokollerinin eser miktarda civa tayini üzerindeki etkisini araştırmaktır. Genel olarak, önce filtrelenen ve sonra asitleştirilen numunelerdeki civa içeriği, her iki adımın sahada mı yoksa laboratuvarında mı gerçekleştirildiğine bağlı olmayıp filtrasyonun amacının, daha sonra asit tarafından çözündürülebilen, çözünmemiş partikülleri numune çözeltilerinden uzaklaştırmak olduğu gerçeğiyle açıklanabilir. Civa parçacık üzerinde kısmen birikmişse, bu civa içeriğinin artmasının nedeni olabilir. Çalışma, eser civa analizi için su örneklerinin toplanması ve korunması için örnekleme protokollerinin çok önemli olduğu, çünkü nihai sonuçları etkilediği görülmektedir. Bu çalışmanın %95 güven seviyesinde olduğu belirlenmiştir (Bulska vd., 2000).

On-line yakalamaya ve HGAAS'a bir alternatif, bir tuzak olarak bir W-bobininin kullanılması ile ilgili bir çalışmada bir W-coil atom tuzağı, kuvars tuzağı için harici ısıtma gerekliyen elektrikli doğrudan bu cihazdan geçirerek dirençli bir şekilde ısıtılabilir; bu nedenle, birincisi için daha yüksek ısıtma oranları elde edilebilir. Tungsten bobini, ticari olarak görünür bir tungsten lambasından alınır; yeni ve gerektiğinde kolayca ve ekonomik olarak elde edilebilir, kullanılabilir ve değiştirilebilir. Ticari bir lambadan gelen bir W-bobininin kullanımı Bi ve Se'nin belirlenmesi için bir tuzakla yaklaşık aynı zamanda kullanılmıştır (Barbosa vd., 2002).

Başka bir çalışmada ise, katı faz ekstraktı olarak aminlenmiş bir Amberlite XAD-reçinesi, inorganik civa, Hg'nin tayini için test edildi. Civanın, su ve balık doku örneklerinde, Hg (II) ve MeHg (I) iyonlarının pH 4'te AAXAD-4 reçinesi ile doldurulmuş bir kolonla eşzamanlı olarak tutulabildiği ve Hg (II) ve MeHg (I) 'nin ardışık kantitatif elüsyonlarının 10 mL kullanılarak elde edildiği bulundu. % 3 (v / v) HCl içinde % 0.1 (m / v) ve sırasıyla 10 mL 6 mol L <1 HCl. Yıkama sıvısındaki Hg (II) doğrudan belirlendi ve ikinci yıkama sıvısındaki MeHg (I), $KMnO_4$ ile oksidatif sindiriminden sonra FI-CVG-AAS kullanılarak analiz yapılmıştır. Hg (II) ve MeHg (I) iyonları için saptama sınırlarının, sırasıyla 0.148 ve 0.157 μg /olduğu bulunmuştur.

Yöntem, serileştirilmiş bir referans materyali analiz edilerek doğrulandı. Hg (II), MeHg (I) ve T-Hg için bağıl hatalar -1.8% ve -3.2% aralığında bulunmuştur (Çaylak ve ark., 2019).

Selenyum tayinindeki bazı geçiş metallere girişim etkilerininini incelemek için hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanilarak, saf asit çözeltileri içerisinde hazirlanmiş olan selenyum çözeltileri ile girişim oluşturablecek geçiş metallere çözeltileri, ayrı kaplarda hazirlanmıştır. İncelenen tüm elementlerin yeterli duyarlılığa sahip olduklarında selenyum tayininde girişim oluşturduğu görülmüştür. Metalik türlerin çökmesi, girişimlerin etkin faaliyetleri sonucu oluşturduğunu göstermektedir. Çözeltinin derişimi ölçüm esnasında artırilarak tayin sırasında oluşabilecek girişimlerin etkisi önemli oranda bertaraf edilebilir. Bunun nedeni, yüksek değerli asit içinde indirgenmiş olan metallere yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. (Welz ve Melcher, 1984).

Başka bir çalışmada, alev gazları ile kuvars yüzeyi arasındaki temasın yeniden yumuşatma için gerekli olup olmadığı hususu üzerinde durulmuştur. Alışılmış toplama adımını içeren bir deney gerçekleştirildi. Daha sonra SQT, uzun ekseni (optik eksen) etrafında 90° döndürüldü, böylece kuvars yüzeyi ve alev arasındaki temas önendi, çünkü alt yuva ve alev artık hizalanmadı. Alev değiştirme veya organik çözücü aspirasyonu ile tekrar sterilizasyon denemeleri başarısız oldu. SQT-AT daha sonra orijinal konfigürasyonu almak için 90° döndürüldü; her iki teknikle de revolatilizasyon başarılı olmuştur. Bu deney, alev gazları ile kuvars yüzeyi arasında fiziksel temasın gerekli olduğunu açıkça göstermiştir. Bu araştırma, önceki çalışmaları destekledi, burada SQT-AT'nin, organik çözücü aspirasyonu kullanilarak yeniden buharlaştırma sırasında ısınıp ısınmadığı sorgulanmış oldu (Ataman ve ark., 2008).

Farklı bir çalışma ise ısıtılmış kuvars tüp atomik absorpsiyon spektrometrisi ile da tellür tayini çalışmalarında, elektrik aracılığıyla platinyum kaplanmış olan tungsten tel üzerinde hidrojen tellür tuzaklanarak kolay ve hassasiyeti yüksek bir teknik geliştirilmiştir. Hidrojen ve argonun karışımıyla, tellür hidrürleri, tuzaklama olayı için 390°C 'deki tungsten tele gönderilmiş ve 1200°C 'de sıyrılması sağlanmıştır. 60 saniye tuzaklama yapılarak (1,5 mL numune hacmi) gözlenebilme sınırı (LOD) $0,08\text{ ng/mL}$ olarak bulunmuştur. Duyarlılık, klasik hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi ile kıyasla 28 kat artırılmıştır. LOD, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi ve diğer on-line

tuzaklama yöntemleri ile kıyaslanabilecek düzeyde hatta daha iyi olduğu görülmüştür. Tuzaklama süresinin 240 saniyeye çıkarıldığında ise LOD 0,03 ng/mL'nin altına düşürülebilmıştır. Platinyum kaplanmış tuzak, duyarlılık azalmadan 300 kez yakmada kullanılmıştır. Ayrıca girişim ve girişimleri azaltma çalışmaları detaylı şekilde yapılmıştır. Bu metod, bazı standart referans materyallerdeki tellürün tayininde uygulanmıştır ve sonuçların sertifikalı değerler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir (Xi vd., 2010).



2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Çalışmada Kullanılan Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Cihazı

Bu çalışmada, Agilent Technologies 200 serisi hidrür oluşturma sistemli atomik absorpsiyon spektroskopi aleti kullanılmıştır. Kullanılan aletin civa analizi için çalışma koşulları Çizelge 2.1.'deki gibidir.

Çizelge 2.1. CV-AAS için çalışma koşulları

Parametre	Çalışma Koşulları
Dalga Boyu	196,0 nm
Lamba Akımı	10,0 mA
Bant Genişliği	0,5 nm
Işın Kaynağı	Civa Oyuk Katot Lambası
Yakıt Türü	Hava/Asetilen
Yakıt Oranı (L/dakika)	13,5/2,1
Taşıyıcı Gaz	Argon

CV-AAS yönteminde taşıyıcı inert gaz olarak kullanmış olan argon gazının akış hızını kontrol edebilmek için argon gazı ile hidrür sistemi arasına bir argon gazı akış ölçer monte edilmiştir. Aynı şekilde altın kaplı W-Sarmal CV-AAS yönteminde kullanılan hidrojen gazının akış hızını kontrol edebilmek için hidrojen gazı kaynağı ile sistem arasına bir gaz akış ölçer yerleştirilmiştir.

2.2. Reaktifler

Yapılan tüm laboratuvar çalışmalarında kullanılmış reaktiflerin tümü analitik saflıktadır. Tüm seyreltmelerde Milli-Q su arıtma sisteminden (Millipore) üretilen ultra saf su (18,3 MΩ·cm) kullanılmıştır. NaBH₄ çözeltisi ise günlük hazırlanmıştır. Hazırlanan diğer tüm çözeltiler polietilen kaplarda ve +4,0 °C'lik buzdolabında saklanmıştır.

Deneysel çalışmalarda Merck marka 1000 mg/L derişime sahip standart civa çözeltilisi kullanılmıştır. Civa ara stok çözeltilisi, 1000 mg/L derişime sahip civa ana stok çözeltilisinin 10,0 mg/L' ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

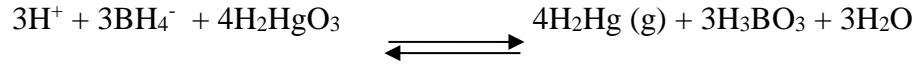
Hidrür sisteminde duyarlık kontrolünde istenilen standart şartlar elde edilememiş ise, kuvars tüpün şartlandırılması gerekir. İlk kez kullanılacak bir kuvars tüp, kullanımdan önce yüksek derişime sahip bir standart çözeltili kullanılarak şartlandırılır. Çalışmalarda ilk defa kullanılacak olan kuvars T-tüpler 100,0 mg/L civa standardı kullanılarak şartlandırılmıştır. Ayrıca, duyarlıkta bariz bir şekilde düşme gözleendiğinde; kuvars T-tüpün yüzeyinin kirlendiği düşünülerek %5'lik (w/w) hidroflorik asit (HF) çözeltilisi içerisinde yarım saat bekletilmiştir. Sonra kuvars tüp ultra saf su ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işlemi gerçekleştiğinde ise çalışmalara devam edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasal reaktifler ve bunların üretici firmaları Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Kullanılan reaktifler

Kimyasal Reaktifin Adı	Üretici Firma
Hg standart çözeltilisi (1000 mg/L)	Merck
NaBH ₄	Merck
NaOH	Merck
HCl (%37, w/w)	Merck
H ₂ SO ₄ (%95, w/w)	Merck
HNO ₃ (%65, w/w)	Merck
MIBK	Merck
HF (%40, w/w)	Riedel-de Haën

2.3. CV-AAS ile Civa Tayin Yöntemi

Çalışmamızda ilk önce klasik CV-AAS yöntemi ile civa tayini yapılmıştır. Labaratuvar çalışmalarında kullanılan civa çözeltileri HNO₃ içerisinde hazırlanmıştır. Numune çözeltilisi ile asit çözeltilisi ayrı ayrı hidrür sistemine gönderilmeyip numune çözeltileri asitlendirilerek sisteme gönderildiğinden numune çözeltilisi ile asit çözeltilisinin akış hızları aynı olmuştur. Yalnızca NaBH₄ çözeltilisi hidrür sistemine ayrı bir tubingden gönderilmiştir. CV-AAS ile civa tayininde asit çözeltilisi olarak HNO₃ kullanılmıştır. NaBH₄ asitli ortamda görev yapmaktadır. Yöntemde, sodyum bor hidrür (NaBH₄), indirgeyici reaktif olarak görev yapmaktadır (Karabaş,2016).



CV-AAS yönteminde, azot veya argon gazı taşıyıcı ve ortamda bulunan diğer maddelerle tepkimeye girmeyen (inert) gaz olarak kullanılmaktadır. Bunun için genellikle argon veya azot gazı tercih edilir. Taşıyıcı gaz olarak çalışmalarda argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı, tepkime tüpünde hidrürüne dönüştürülmüş olan civa hidrürün kuvars T-tüp atomlaştırıcıya iletilmesini sağlamaktadır.

Çalışmalarda, sodyum bor hidrür (NaBH_4) çözeltisinin bozulmaması için koruyucu olarak NaOH kullanılmıştır. NaOH'ın farklı derişimli çözeltileri oluşturularak sisteme olan etkisi belirlenmiş ve yöntem için en uygun değeri tespit edilmiştir.

CV-AAS yöntemindeki parametrelerin (HNO_3 , NaBH_4 ve NaOH derişimi, argon akış hızı) optimum değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmalarının hepsinde analit çözeltisi olarak $10,0 \mu\text{g/L}$ derişime sahip civa çözeltisi kullanılmıştır. Sadece optimum değeri araştırılan parametre değiştirilip diğer tüm parametreler ve çalışma koşulları sabit tutularak her değişken için tek tek optimum değerler belirlenmiştir. Optimum koşullar altındaki civa tayini için kalibrasyon grafiği çizilmiş ve doğrusal aralığı tespit edilmiştir. Kör çözeltisi 11 defa okutularak LOD, LOQ ve % RSD değerleri hesaplanmıştır.

Yöntemin doğruluğunu belirlemek için “ NIST SRM 1640a Trace elements in natural water” (doğal su) kullanılmıştır. Standart referans maddenin sertifikalı değeri $0,1016 \pm 0,017 \text{ mg/kg}$ olup çalışılmış olan CV-AAS yöntemiyle ise $0,01003 \pm 0,012 \text{ mg/kg}$ olarak tespit edildiğinden çalışmanın doğruluğunun uygunluk sınırlarları içinde olduğu görülmektedir. (3 ölçüm yapılmış ve elde edilen değerlere t-testi uygulandığında güven seviyesi % 95 olarak belirlenmiştir.)

2.4. Altın Kaplı W-Sarmal CV-AAS ile Civa Tayin Yöntemi

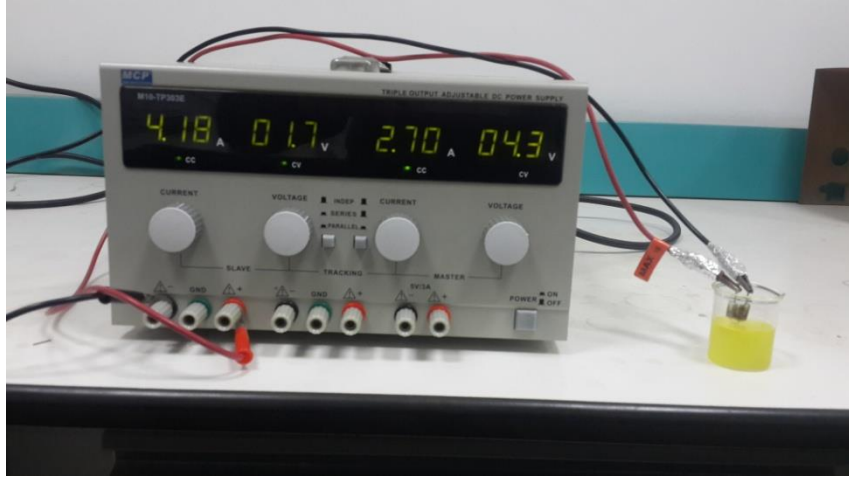
Deneylerde kullanılmış olan W-Sarmal, ticari olarak piyasada satılmakta olan 24 V 150 W'lık bir lambadan kesilip çıkarılarak elde edilmiştir.



Şekil 2.1. W-sarmal kaynağı (Osram lamba, 24 V 150 Watt)

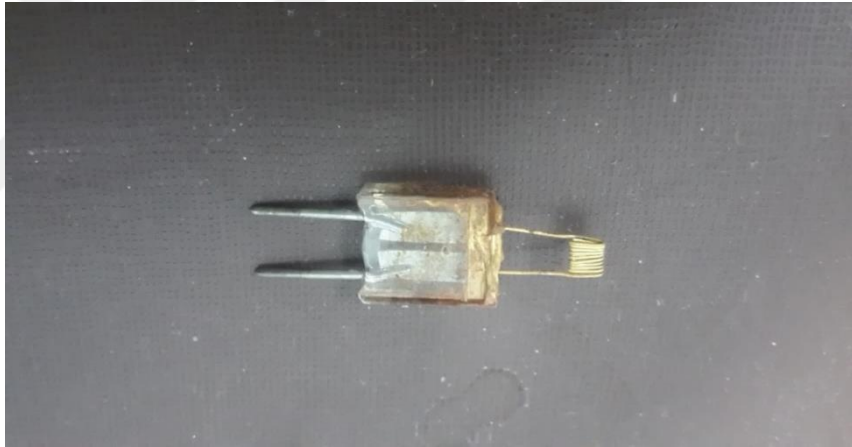
W-sarmal, piyasadan satın alınmış olan lambanın dış bölümündeki cam kapsülün dikkatlice zarar görmeden çıkarılmış, sonra da yüzeyini altın ile kaplamak için gerekli çalışmalar yapılmıştır.

W-sarmalı altın ile kaplamak için 1000 mg/L standart altın stok çözeltisi ile MIBK (metil izobütil keton) kullanılmıştır. Standart altın çözeltisi ile MIBK 1:1 (v/v) oranında bir ayırma hunisine alındı. Huni iyice çalkalandı ve organik faz ile su fazın birbirinden tamamen ayrılması beklendi. İki fazın gözle görülür bir şekilde birbirinden tamamen ayrılmasından sonra dikkatli bir şekilde ilk önce altta kalmış olan su fazı alınarak atıldı. Üstte kalan organik faz ise ayrı bir kaba boşaltıldı. Kaplama işlemlerinde bu kısım yani saf organik altın fazı kullanıldı. Ardından W-sarmalın iki ucu güç kaynağının uçlarına bağlanarak saf altın çözeltisine daldırılmış ve elektroliz düzeneği hazır hale getirilmiş oldu. Daha sonra güç kaynağı çalıştırılarak W-sarmala toplam 5 Amperlik akım uygulandı. Yapılan deneysel çalışmalarda MCP marka M10-TP303E serisi güç kaynağı kullanılmıştır. Elektroliz yoluyla W-sarmalın dış yüzeyi gözle görülür seviyede hemen hemen 10 dakikalık bir sürede altın ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır. W-sarmalı kaplamak için kullanılan elektroliz düzeneği Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



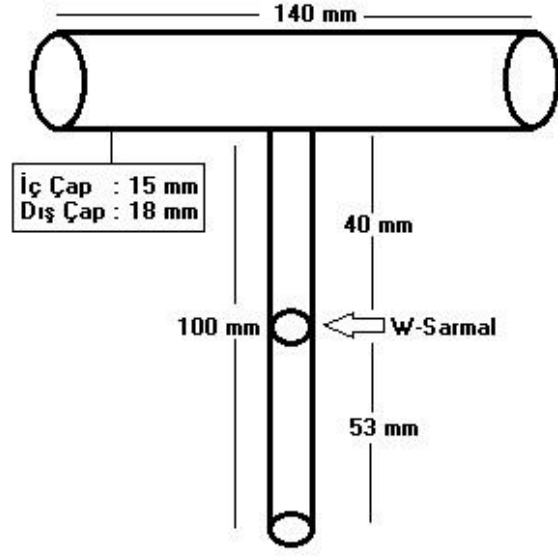
Şekil 2.2. W-sarmal kaplamak için kullanılan elektroliz düzeneği

W-sarmal tuzağın sıcaklık ölçümleri Brymen BM257 marka dijital multimetre ile yapılmıştır. Kaplama boyunca sıcaklık yaklaşık 150 °C olarak ölçülmüştür. Elektroliz yoluyla kaplanan W-sarmalın görüntüsü Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Altın kaplı W-sarmal

Şekil 2.4.'te de görüldüğü gibi tuzak çalışmalarında kullanılan kuvars tüpün yatay kolunun uzunluğu 140,0 mm. ve dikey kolunun uzunluğu da 100,0 mm.'dir. Kuvars T-tüpün yatay kolunun iç çapı 15,0 mm. ve dış çapı da 18 mm.'dir. Dikey kolunun ise çapı daha küçüktür. Dikey kolunun dış çapı 9,0 mm. ve iç çapı da 6,0 mm.'dir.



Şekil 2.4. Tuzak çalışmalarında kullanılan kuvars T-tüp

Öncelikle kuvars T-tüpün dikey bölümüne tungsten sarmalının girebileceği büyüklükte bir delik açıldı. Sonra W-sarmal, bu açılan delikten kuvars tüpün içine yerleştirildi. Düzeneğin sabit durabilmesi ve sıcaklıktan etkilenmemesi için alüminyum soba folyosu kullanıldı. Bu düzeneğin işlevselliği, W-sarmalın gerektiğinde uygun ve tekrarlanabilir bir şekilde değiştirilebilmesine olanak tanımış oldu. (Karabaş M.,2016). Gaz akışının tuzaga ulaşabilmesi için ise sarmal tuzak dikey bir şekilde düzeneğe monte edilmiştir.

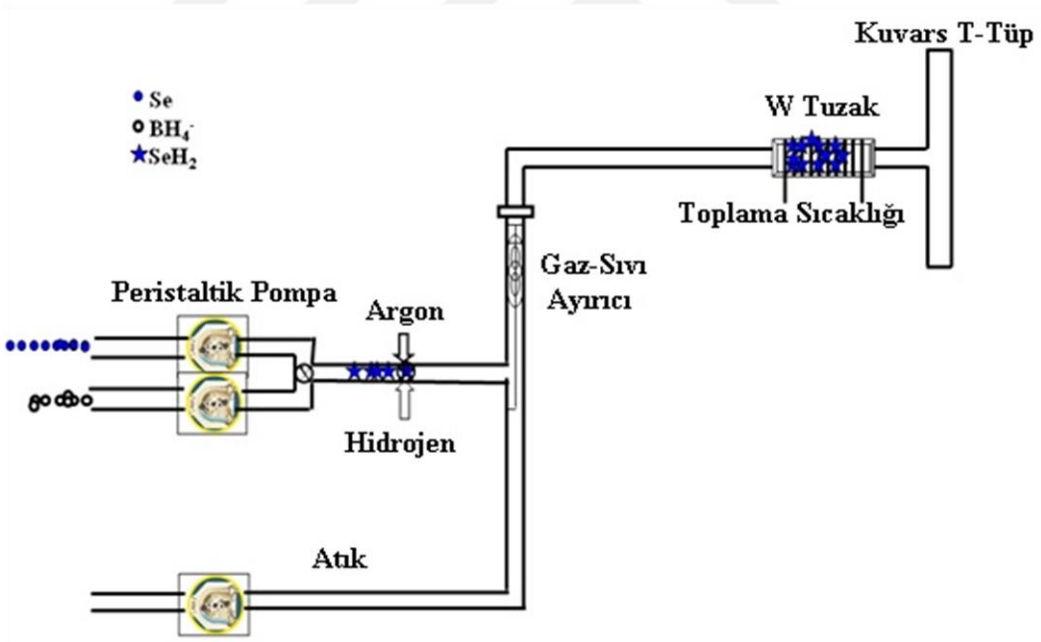


Şekil 2.5. W-sarmalın kuvars T-tüp atomlaştırıcıya yerleştirilmiş şekli

İlk olarak tungsten sarmalın yüzeyi altın parçacıkları ile başarılı bir şekilde kaplandıktan sonra yöntemde var olan parametrelerin optimum değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı hidrür sistemli atomik absorpsiyon

spektrometri yöntemindeki deneysel olarak optimize edilen parametreler aşağıdaki gibidir:

1. HCL derişimi
2. Toplama sıcaklığı
3. Sıyırma sıcaklığı
4. Toplama süresi
5. Argon gazı akış hızı
6. Toplama sırasındaki hidrojen gazı akış hızı
7. Sıyırma sırasındaki hidrojen gazı akış hızı
8. NaBH₄ derişimi
9. NaOH derişimi
10. Numune akış hızı



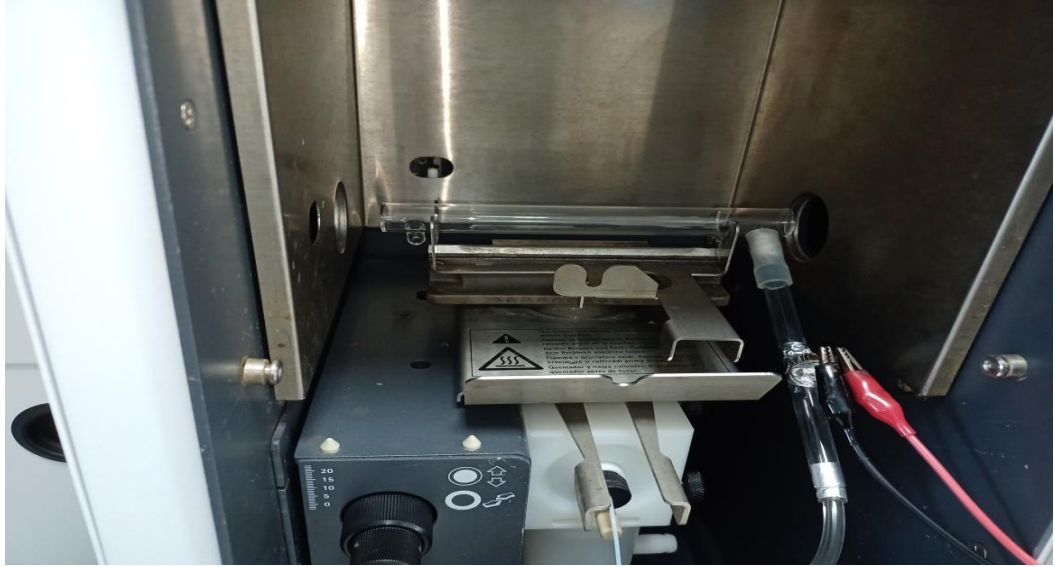
Şekil 2.6. Altın kaplı W-sarmal CV-AAS yönteminde kullanılan düzenek

Parametreleri optimize çalışmaları bittikten sonra deneysel olarak belirlenen bu optimum şartlar altında altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemi ile civa tayini için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

Çizilen kalibrasyon grafiğindeki bazı değerler göz ardı edilerek yöntemin doğrusalılık gösterdiği aralık tespit edilmiştir. Kör çözelti 11 kere okutularak bu yöntemin LOD, LOQ ve % RSD değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 2.7. Altın kaplı W-sarmal CV-AAS yönteminin genel görüntüsü



Şekil 2.8. Altın kaplı W-sarmal yerleştirilmiş kuvars T-tüp atomlaştırıcının alev başlığı üzerindeki görüntüsü

Geliştirilmiş olan bu tuzak tekniği ile Akyaka kıyı deniz suyu, Akyaka azmak suyu, Menteşe İlçesi şebeke suyu, Kireç Sanayii Bölgesi, Yatağan Çayı, Menteşe Yayla Kuyu suyu, Gökpınar Mahallesi Kaynak suyu, Menteşe Toki Evleri, MSKÜ(Sandraz)

suyu, İzmir Aliğa Körfezi suyu, Gebze Organize Sanayii Bölgesi suyu ve Gemlik Körfezi su numunlerindeki toplam Hg ve Hg (II) miktarları tayin edilmiştir.



3. BULGULAR VE İRDELEME

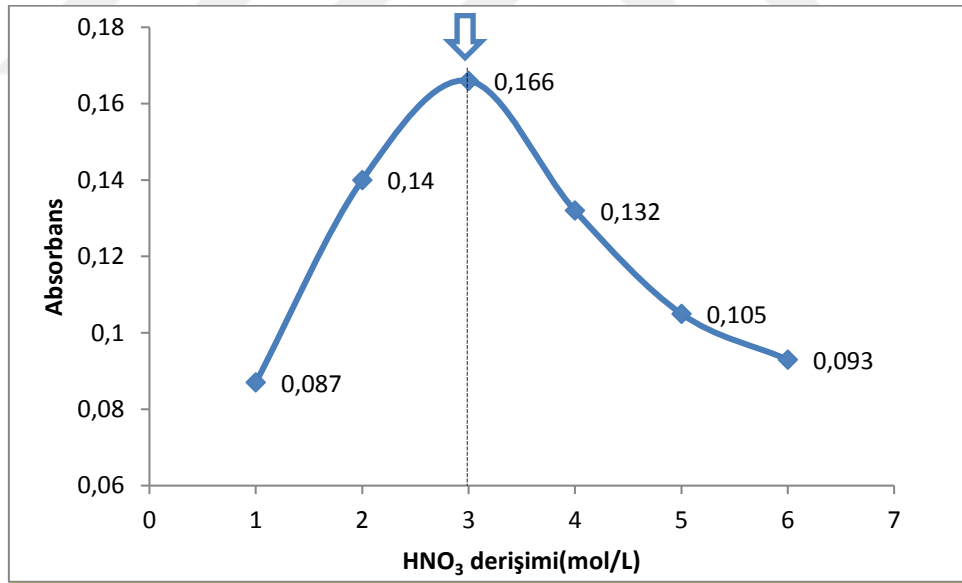
3.1. CV-AAS Yöntemi

3.1.1. HNO₃ derişimi optimizasyonu

Çalışmada 10,0 µg/L civa standart çözeltilerinin içerisinde farklı derişimlerde HNO₃ çözeltileri hazırlanmıştır. NaBH₄ çözeltisinin derişimi % 1,0 (w/v), NaOH derişimi % 0,5 (w/v) ve argon akış hızı da 150,0 mL/dakika'da sabit tutulmuştur. 3,0 mol/L HNO₃ optimum değer olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.1. CV-AAS yöntemindeki HNO₃ derişiminin Hg absorbansına etkisi

HNO ₃ Derişimi (mol/L)	Absorbans (10,0 µg/L Hg)	%RSD
1,0	0,087	3,80
2,0	0,140	2,20
<u>3,0</u>	<u>0,166</u>	0,95
4,0	0,132	2,92
5,0	0,105	3,01
6,0	0,093	2,56



Şekil 3.1. CV-AAS yöntemindeki HNO₃ derişimi optimizasyonu

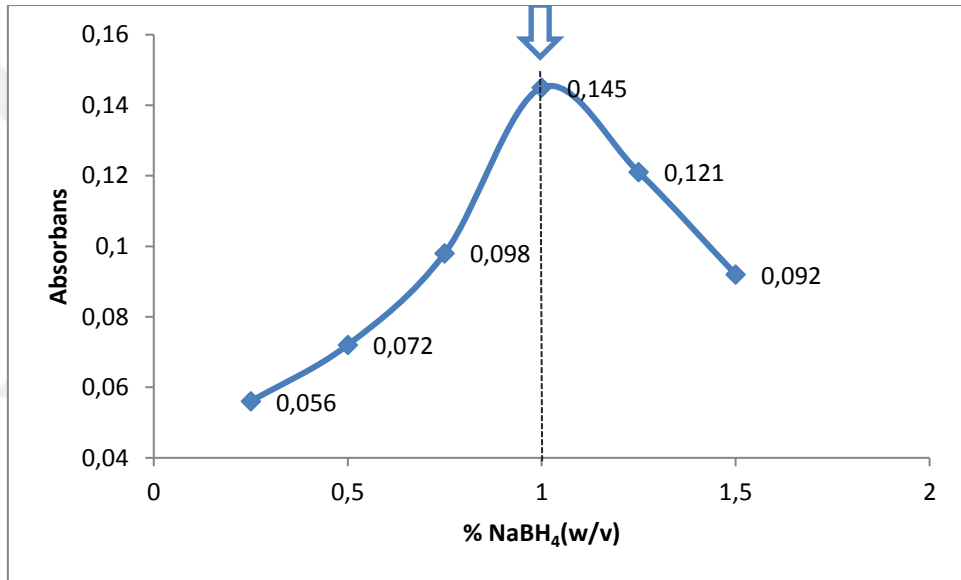
3.1.2. NaBH₄ derişimi optimizasyonu

% 0,5 (w/v) NaOH çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde hazırlanan NaBH₄ çözeltilerinin her biri 3,0 mol/L HNO₃ içerisindeki 10,0 µg/L Hg çözeltileriyle birlikte

incelenmiştir. Argon akış hızı, HCl ve NaOH derişimleri sabit tutulmuştur. Çalışmalar sonunda en uygun NaBH₄ derişimi % 1,00 (w/v) olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.2. CV-AAS yöntemindeki NaBH₄ derişiminin Hg absorbasına etkisi

NaBH ₄ Derişimi (%) (w/v)	Absorbans (10,0 µg/L Se)	%RSD
0,25	0,056	5,21
0,50	0,072	3,25
0,75	0,098	3,01
<u>1,00</u>	<u>0,145</u>	1,50
1,25	0,121	3,05
1,50	0,092	4,26



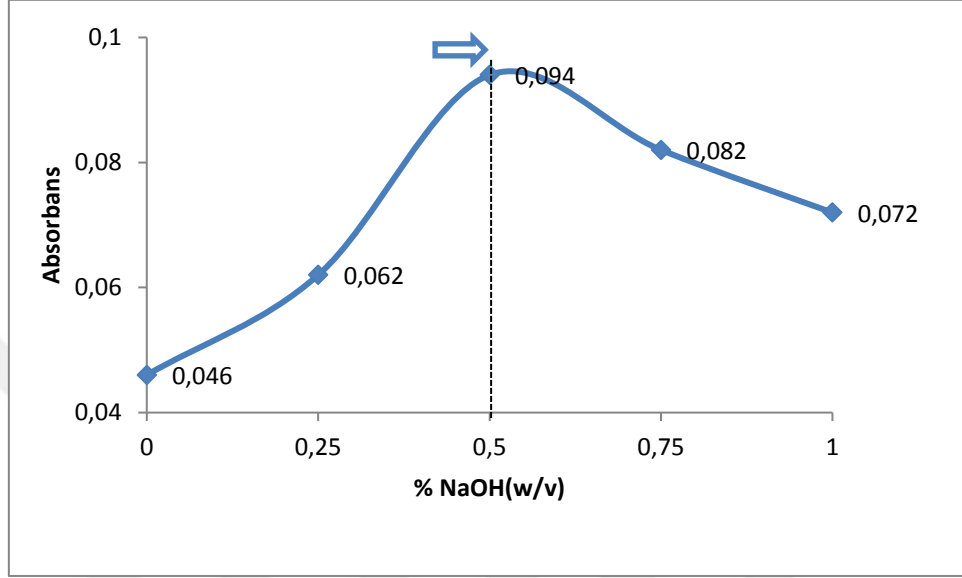
Şekil 3.2. CV-AAS yöntemindeki NaBH₄ derişimi optimizasyonu

3.1.3. NaOH derişimi optimizasyonu

NaOH, NBH₄ için bozulmaması için koruyucu görevi görmektedir. Bütün NaOH çözeltileri % 1,00'lik (w/v) NaBH₄ çözeltileri içerisinde hazırlanmıştır. Daha önceki optimizasyonlarda olduğu gibi 3,0 mol/L HNO₃ içerisinde hazırlanan 10,0 µg/L Hg çözeltileri kullanılmıştır. Argon akış hızı sabit tutulmuştur. NaOH derişiminin en uygun değeri % 0,50 (w/v) olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.3. CV-AAS yöntemindeki NaOH derişiminin Hg absorbasına etkisi

NaOH Derişimi (%) (w/v)	Absorbans (10,0 µg/L Hg)
0,0	0,046
0,25	0,062
0,50	0,094
0,75	0,082
1,00	0,072



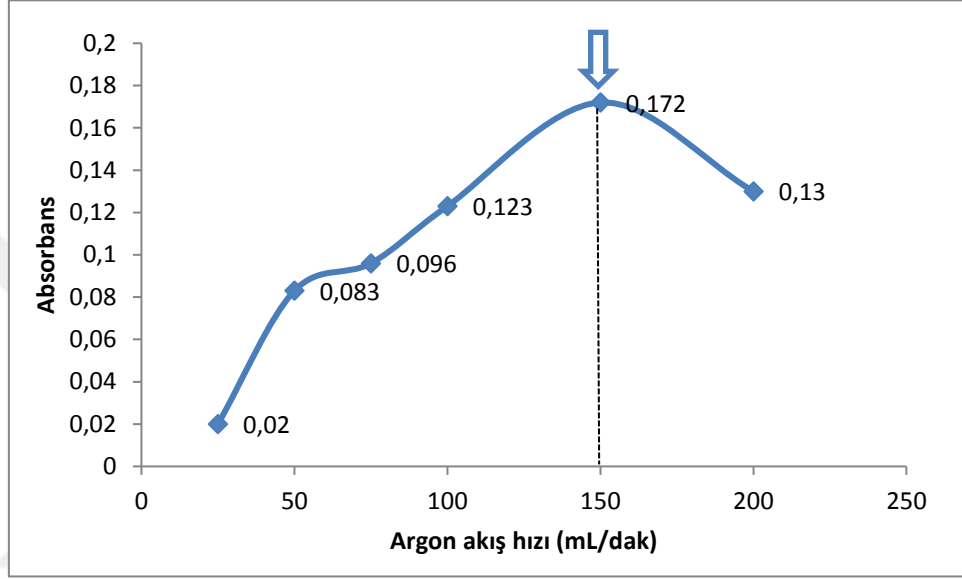
Şekil 3.3. CV-AAS yöntemindeki NaOH derişimi optimizasyonu

3.1.4. Argon akış hızı optimizasyonu

CV-AAS yönteminde oluşan civa hidrürleri bir inert gaz olan argon gazı ile kuvars T-tüpe taşınmaktadır. Yine sisteme verilmiş olan argon gazı oluşan civa hidrürlerin ışın yolundaki alıkonma süresine de direk olarak tesir etmektedir. Eğer sisteme fazla miktarda argon gazı verilirse civa hidrürleri süpürülmekte yani ışın yolundaki bekleme sürelerini düşürmektedir. Az miktarda sisteme verildiğinde ise oluşan civa hidrürlerini ışın yoluna yeterli düzeyde taşıyamamaktadır. Bu nedenle her iki durumda da argon gazı civanın oluşturacağı analitik sinyale direk etki etmektedir. Önceki optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi 3,0 mol/L HNO₃ içerisinde hazırlanan 10,0 µg/L Hg çözeltisi ve en optimum derişimleri tespit edilmiş olan NaBH₄ ve NaOH kullanılarak argon akış hızının en uygun değeri belirlenmiştir. Argon gazı akış hızı en uygun 150,0mL/dakika olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.4. CV-AAS yöntemindeki argon akış hızının Hg absorbasına etkisi

Argon akış hızı (mL/dakika)	Absorbans (10,0 µg/L Hg)	%RSD
25,0	0,020	6,22
50,0	0,083	4,30
75,0	0,096	2,82
100,0	0,123	1,50
150,0	<u>0,172</u>	0,93
200,0	0,130	2,01



Şekil 3.4. CV-AAS yöntemindeki argon akış hızı optimizasyonu

Cıva tayini için kullanılmış olan CV-AAS yöntemi için deneysel olarak belirlenmiş optimum değerler aşağıdaki gibidir.

Çizelge 3.5. HG AAS yöntemi ile Hg tayini için parametrelerin optimum değerleri

İncelenen parametre	Optimum değer
HNO ₃ derişimi	3,0 mol/L
NaBH ₄ derişimi	% 1,00 (w/v)
NaOH derişimi	% 0,50 (w/v)
Argon akış hızı	150,0 mL/dakika

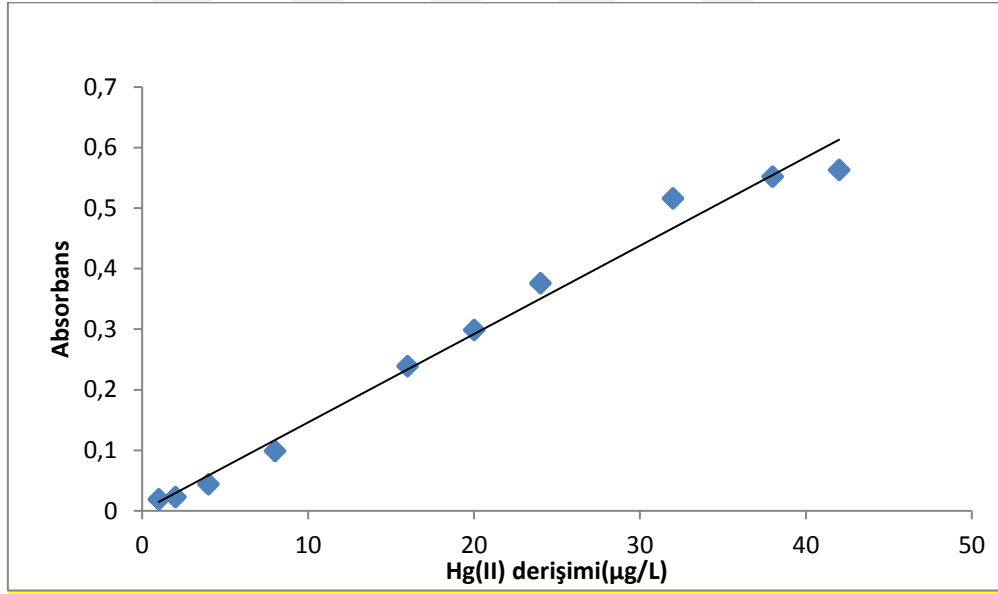
3.1.5. CV-AAS yöntemi için kalibrasyon grafiğinin belirlenmesi

3,0 mol/L HNO₃ içerecek şekilde farklı cıva konsantrasyonlarına sahip belirli sayıda çözelti hazırlanmıştır. CV-AAS yöntemi için deneysel olarak tespit edilen optimum parametreler kullanılarak hazırlanan bu çözeltilerin vermiş olduğu absorbans

değerlerine karşılık konsantrasyon grafiği çizilmiş ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

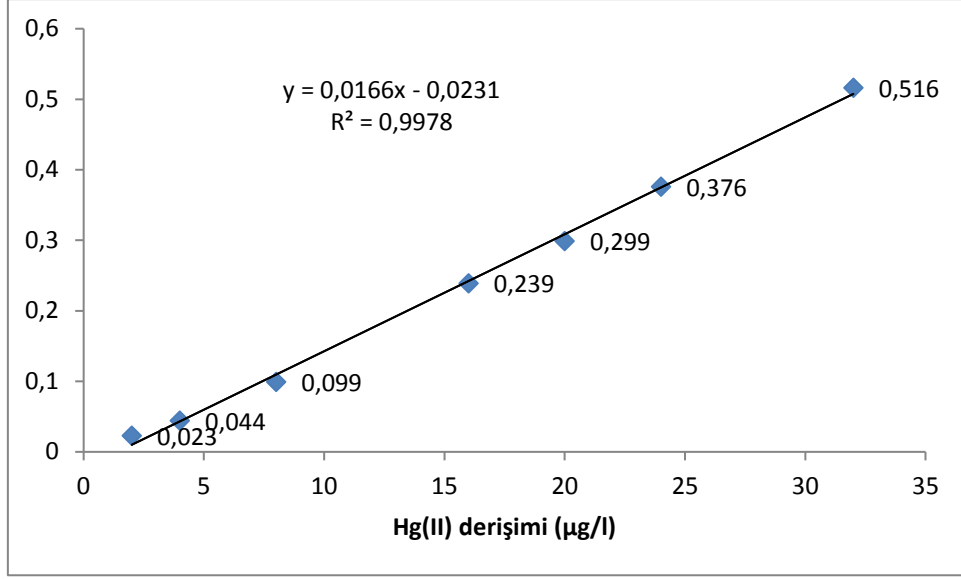
Çizelge 3.6. CV-AAS yönteminde Hg konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri

Civa derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Absorbans	%RSD
Kör	0,011	Yüksek
1,0	0,019	9,12
2,0	0,023	4,92
4,0	0,044	3,05
8,0	0,099	1,18
16,0	0,239	1,35
20,0	0,299	0,95
24,0	0,376	2,06
32,0	0,516	1,24
38,0	0,552	1,92
42,0	0,563	1,28



Şekil 3.5. CV-AAS yöntemi ile Hg tayini için kalibrasyon grafiği

Çizilmiş olan kalibrasyon grafiğinin 2 $\mu\text{g/L}$ öncesinde ve 32 $\mu\text{g/L}$ derişim değerinden sonra doğrusallıktan saptığı tespit edilmiş ve doğrusal aralığın 2,0 $\mu\text{g/L}$ ile 32,0 $\mu\text{g/L}$ arasında olduğu tespit edilmiştir. Doğrusal aralık gösteren değerler için grafik tekrardan çizilmiştir.



Şekil 3.6. CV-AAS yöntemi ile Hg tayini için doğrusal aralık grafiği

Doğrusal grafik oluşturulduktan sonra CV-AAS yöntemi için gözlenebilirlik sınırı olan (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri kör çözeltilerin 11 defa ölçölmesiyle hesaplanmıştır. LOD ve LOQ hesaplamalarındaki eğim için yöntemin bu doğrusallık gösteren grafiğin eğimi kullanılmıştır.

Çizelge 3.7. CV-AAS yöntemi kör ölçüm değerleri

Kör	Absorbans
1.ölçüm	0,011
2.ölçüm	0,039
3.ölçüm	0,037
4.ölçüm	0,042
5.ölçüm	0,040
6.ölçüm	0,036
7.ölçüm	0,039
8.ölçüm	0,035
9.ölçüm	0,040
10.ölçüm	0,038
11.ölçüm	0,037

$$\text{LOD}=3.s/m$$

$$\text{LOQ}= 10.s/m$$

s: standart sapma,

m: doğrusallık grafiğinin eğimi

$$s= 3,447.10^{-3}, m= 0,0166, \bar{x}=0,0479$$

$$\text{LOD}=3s/m$$

$$\text{LOD}= (3 \times 3,447.10^{-3})/0,0166$$

$$\text{LOD}= 0,623 \mu\text{g/L}$$

$$\text{LOQ}=10s/m$$

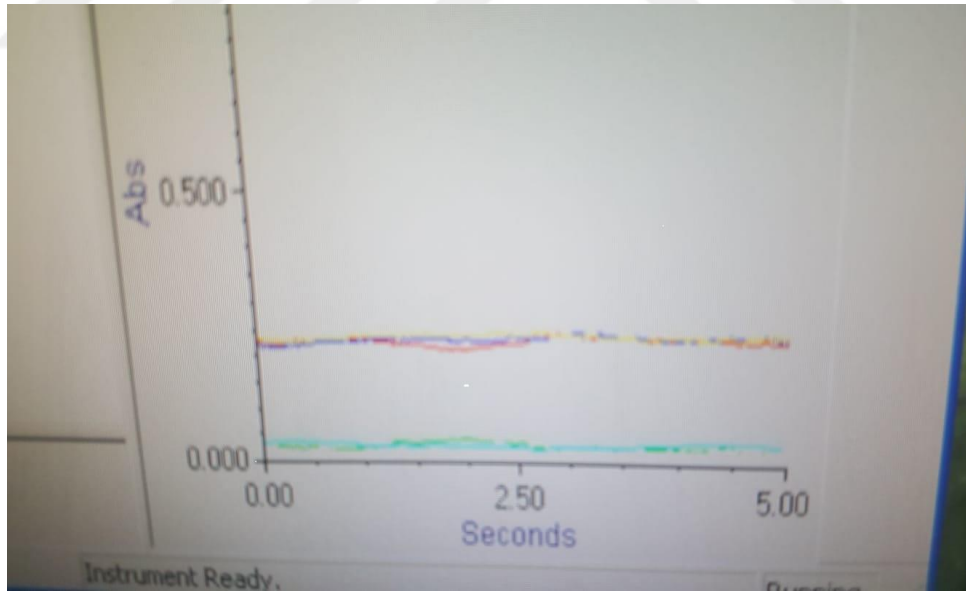
$$\text{LOQ}= (10 \times 3,447.10^{-3})/0,0166$$

$$\text{LOQ}= 2,06 \mu\text{g/L}$$

$$\% \text{ RSD}= s/\bar{x} \cdot 100$$

$$\% \text{ RSD}= (3,447 \cdot 10^{-3}/0,0479) \times 100$$

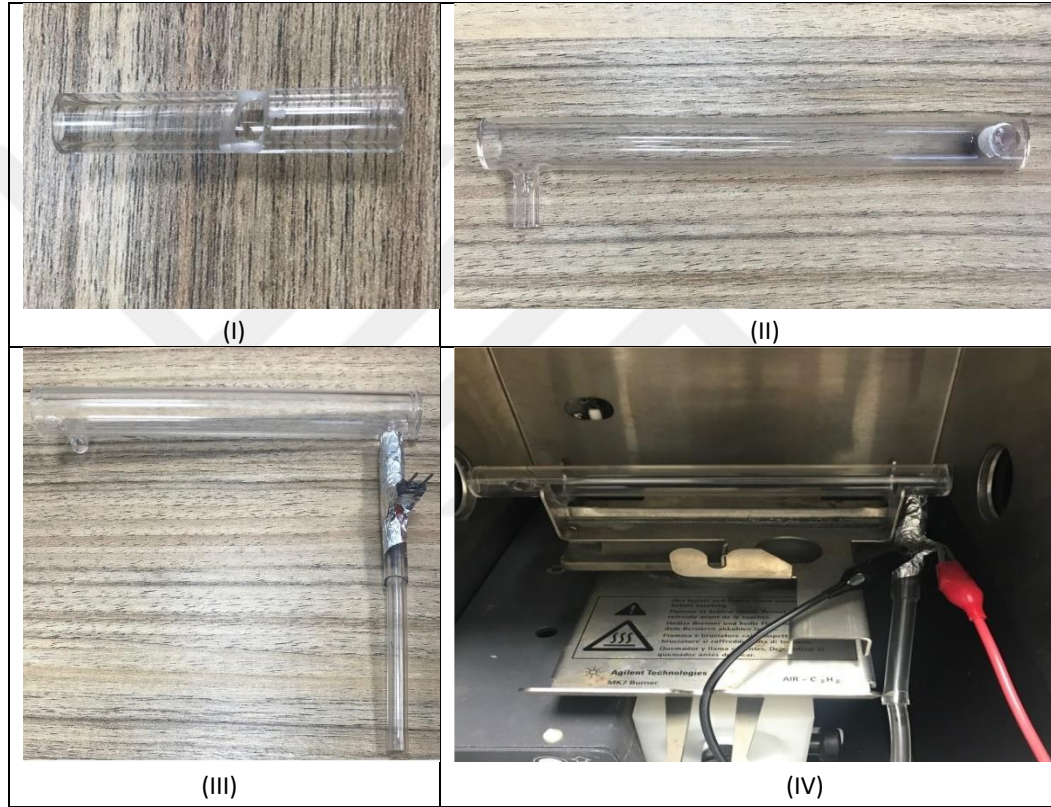
$$\% \text{ RSD}= 7,19$$



Şekil 3.7.CV-AAS yönteminde alınmış bir sinyal örneği

3.2. Altın Kaplı W-Sarmal CV-AAS Yöntemi

W-sarmal CV-AAS yöntemi ile civanın analitik sinyaline tesir edebilecek parametrelerin en uygun değerleri, aynen CV-AAS yönteminde yapıldığı gibi deneysel olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.8. Altın Kaplı W-Sarmal Tuzağın sisteminin oluşturulma şeması

Şekil 3.8. (I)'da görüldüğü gibi yaklaşık 5 cm uzunluğundaki kuvars bir borunun ortasından altın kaplı W-sarmalın gireceği büyüklükte bir delik açılmıştır. Sonra bu deliğe altın kaplı W-sarmal yerleştirilmiş ve olası herhangi bir gaz kaçımasını engellemek için piyasadan temin edilen soba bandı ile etrafı sıkıca kapatılmıştır. Böylece, soğuk buhar yönteminde kullanılan kuvars tüp Şekil 3.8 (II)'de ki hale getirilmiştir. Sonrasında Altın kaplı W-sarmalın yerleştirildiği kuvars boru ile soğuk buhar yönteminde kullanılan kuvars tüp Şekil 3.8(III)'deki gibi yerleştirilmiştir. Gaz kaçımasını engellemek amacıyla Bağlantı yerleri teflon bant ile sarılmıştır. Son olarak,

hazırlanan düzenek Şekil 3.8.(IV)'de görüldüğü gibi Atomik Absorpsiyon cihazına yerleştirilmiştir.

Altın kaplı W-sarmal atom tuzağı başarılı bir şekilde soğuk buhar için kullanılan tüpe yerleştirildikten sonra geliştirilecek olan teknik için optimizasyon çalışmalarına geçilmiştir. İncelenen parametreler aşağıdaki şekildedir:

1. NaBH₄ optimizasyonu,
2. NaOH optimizasyonu,
3. Toplama akımı optimizasyonu
4. HCl konsantrasyonu optimizasyonu
5. Toplama süresi optimizasyonu
6. Hidrojen gazı (H₂) akış hızı optimizasyonu

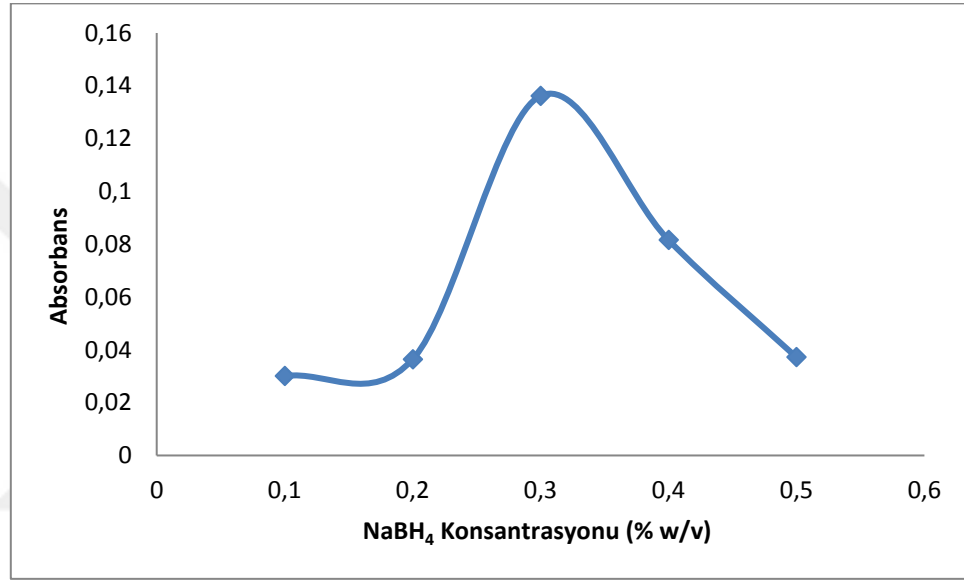
Optimizasyon çalışmalarında sadece optimizasyonu incelenen parametreler değiştirilmiş olup diğer parametreler ise sabit tutulmuştur.

3.2.1.NaBH₄ Optimizasyonu

NaBH₄ hidrür kaynağı ve indirgeyici ajan olarak görev yapmaktadır. NaBH₄ çözeltisi kolay bozulabilen bir çözelti olduğu için, optimizasyon çalışmaları boyunca NaBH₄ çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır. NaBH₄ optimizasyonu sırasında 1 µg/L konsantrasyona sahip Hg çözeltisi kullanılmıştır. Asit konsantrasyonu için ise 5,0 M HCl kullanılmıştır. 90 s toplama yapılmıştır. Toplama sırasında sıcaklık 2,0 Amper'de sabit tutulmuştur. Sıyırma sırasında ise sıcaklık 6,0 Ampere yükseltilmiştir. NaBH₄ optimizasyonu için elde edilen veriler Çizelge 3.9'da verilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda NaBH₄ konsantrasyonu için optimum değer % 0,3 (w/v) olarak tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlara sahip NaBH₄ için elde edilen absorban değerlerinin optimizasyon grafiği ise Şekil 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.8. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki NaBH₄ derişiminin Hg absorbasına etkisi

NaBH ₄ Derişimi (%) (w/v)	Absorbans (1,0 µg/L Hg)
0,1	0,0301
0,2	0,0364
<u>0,3</u>	<u>0,1362</u>
0,4	0,0816
0,5	0,0372



Şekil 3.9. NaBH₄ optimizasyon grafiği

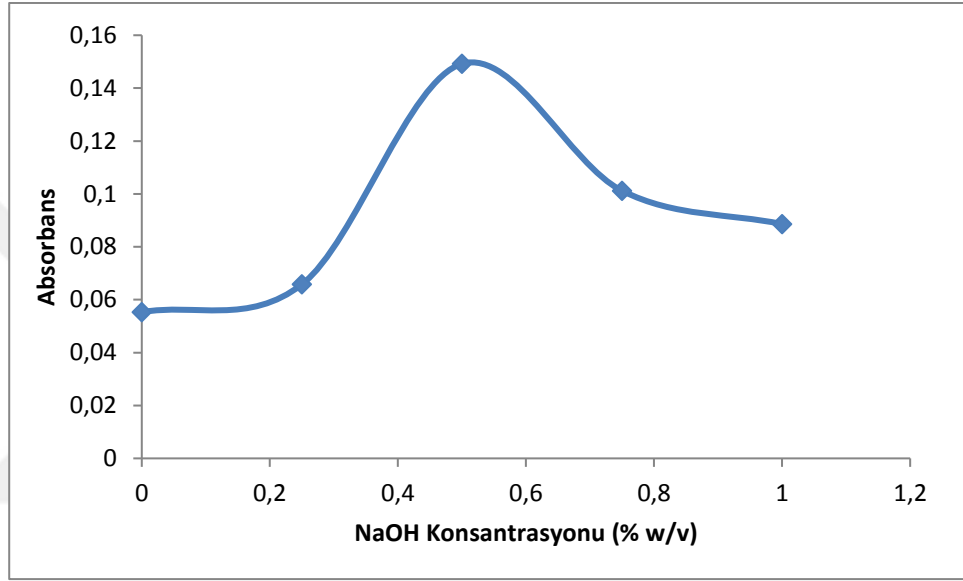
3.2.2. NaOH Optimizasyonu

NaOH çözeltileri, NaBH₄ çözeltilerinin içinde hazırlanmıştır. NaOH, NaBH₄ için koruyucu görevi görmektedir. NaOH optimizasyonu çalışmalarında, NaBH₄'ün optimum konsantrasyonu olan % 0,3'lük (w/v) NaBH₄ çözeltisi kullanılmıştır. Daha önceki incelenen parametrede olduğu gibi 1 µg/L konsantrasyona sahip Hg çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca yine 5,0 M HCl kullanılmıştır, 90 saniye boyunca toplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplam sırasında akım 2,0 Amperde sabit tutulmuş olup sıyırma sırasında akım 6,0 A olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda NaOH konsantrasyonunun optimum değeri % 0,5 (w/v) olarak belirlenmiştir.

Farklı NaOH konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri Çizelge 3.10' da ve optimizasyona ait grafik ise Şekil 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki NaOH derişiminin Hg absorbasına etkisi

NaBH ₄ Derişimi (%) (w/v)	Absorbans (1,0 µg/L Hg)
0,0	0,0553
0,25	0,0658
<u>0,50</u>	<u>0,1492</u>
0,75	0,1012
1,0	0,0886



Şekil 3. 10. NaOH optimizasyonunun grafiğı

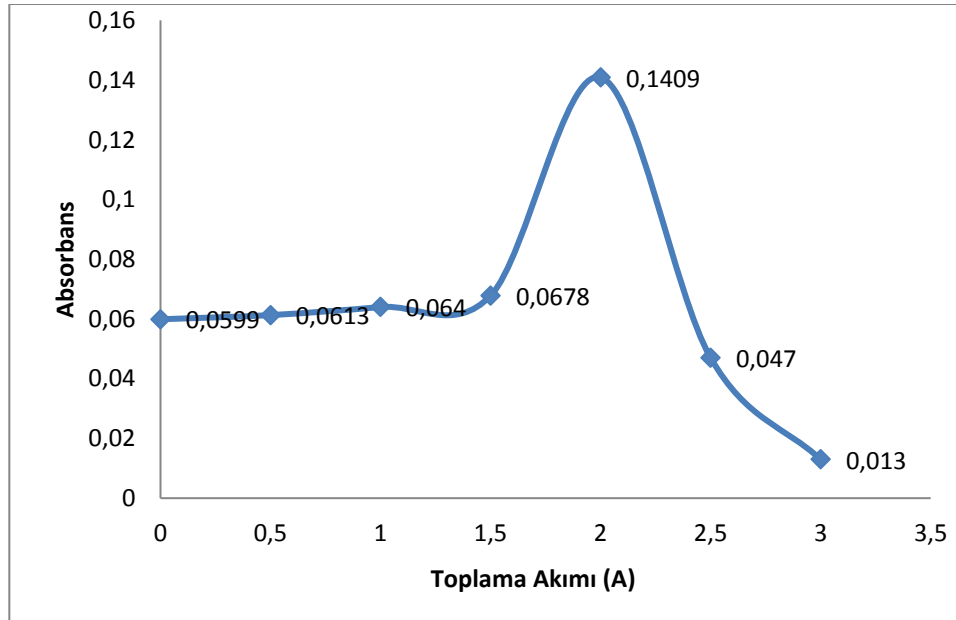
3.2.3. Toplama akımı optimizasyonu

Toplama akımının optimizasyonu geliştirilen teknik için önemli olan parametrelerden biridir. Çünkü oluşan uçucu cıva türleri belirli bir akıma ve sıcaklığa kadar altın atom tuzağı üzerinde tutunabilmektedir. Bu optimum akım ve sıcaklığın üzerindeki değerlerde uçucu cıva türleri altın atom tuzak üzerinde tutunamamaktadır. Toplama süresi boyunca NaBH₄ ve NaOH'in optimum konsantrasyonları kullanılmıştır. Önceki optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi incelenen parametre dışındaki diğer parametreler sabit tutulmuştur. 1 µg/L konsantrasyona sahip Hg çözeltisi kullanılmıştır.

Ayrıca yine 5,0 M HCl kullanılmıştır, 90 saniye boyunca toplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplama sırasında farklı akım ve sıcaklık değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri ölçülmüş olup sıyırma sırasında akım 6,0 A sıcaklık ise 810 °C olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda optimum toplama akımı 2,0 A ve toplama sıcaklığı 96 °C olarak belirlenmiştir. Farklı toplama akım değerlerine karşılık gelen absorbans değeri Çizelge 3.10 verilmiştir. Şekil 3.11’ de toplama akımı optimizasyon grafiği verilmiştir.

Çizelge 3.10. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki toplama akımının Hg absorbasına etkisi

Toplama Akımı(A)	Absorbans(1,0 µg/L Hg)
0,0	0,0599
0,5	0,0613
1,0	0,0640
1,5	0,0678
2	0,1409
2,5	0,0470
3	0,0130



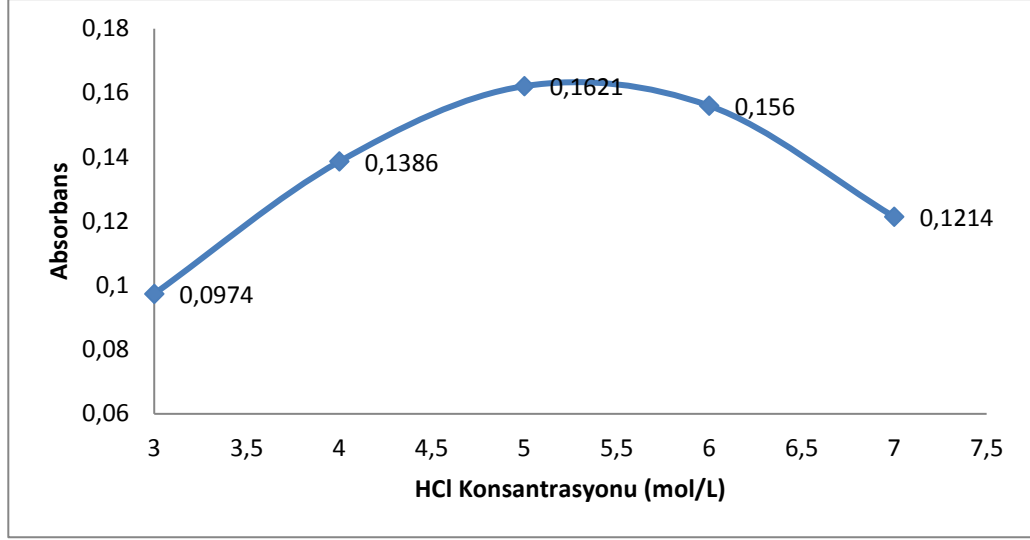
Şekil 3.11. Toplama akımı optimizasyonunun grafiği

3.2.4.HCl konsantrasyonunun optimizasyonu

HCl sistemde hem taşıyıcı çözelti olarak hem de asitliği sağlamak için görev yapmaktadır. Çünkü NaBH_4 'ün çalışabilmesi için asidik ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Asitlik optimizasyonu sırasında daha önce incelenen parametrelerin optimum değerleri kullanılmıştır. Diğer optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi $1 \mu\text{g/L}$ Hg çözeltisi kullanılmıştır. Toplama süresi 90 s, sıyırma akım değeri 2,0 Amper ve sıyırma akım değeride 6,0 Ampere ayarlanmıştır. Diğer optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi sisteme gönderilen gazların akış hızları da sabit tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda optimum HCl konsantrasyonu 5,0 M olarak belirlenmiştir. Farklı asit konsantrasyonlarına karşılık gelen absorban değerleri Çizelge 3.10'da ve optimizasyona ait grafik ise Şekil 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki HCl derişiminin Hg absorbasına etkisi

HCl Derişimi (mol/L)	Absorbans (1,0 $\mu\text{g/L}$ Hg)
3	0,0974
4	0,1386
<u>5</u>	<u>0,1621</u>
6	0,1560



Şekil 3.12. HCl konsantrasyonu optimasyonunun grafiği

3.2.5. Toplama süresi optimizasyonu

Bundan önceki optimizasyon parametrelerinde olduğu gibi diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur. Sadece toplama süresi değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında 7 farklı toplama süresi için absorbans değerleri ölçülmüş olup; toplama süresi arttıkça ölçülen absorbans değerinin de arttığı görülmüştür. Bu nedenle optimum toplama süresi olarak son toplama süresi olan 210 s alınmıştır. Daha fazla toplama süresine ihtiyaç duyulmamıştır. Çünkü toplama süresinin daha da artması geliştirilecek olan yöntemin maliyetini de arttırmaktadır. Daha fazla toplama süresi, sisteme daha fazla hidrojen gazının, HCl'nin ve NaBH₄'ün gönderilmesi anlamına gelmektedir. Bu maddelerin daha fazla sarf edilmesiyle extra maliyet oluşturacağından toplama süresinin optimum değeri olarak 210 s baz alınmıştır. Farklı toplama sürelerine karşılık gelen absorbans değerleri Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki toplama sürelerinin Hg absorbasına etkisi

Toplama Süresi (s)	Absorbans (1,0 µg/L Hg)
30,0	0,0561
60,0	0,0812
90,0	0,1098
120,0	0,1280
150,0	0,1647
180,0	0,2140
<u>210,0</u>	<u>0,2370</u>

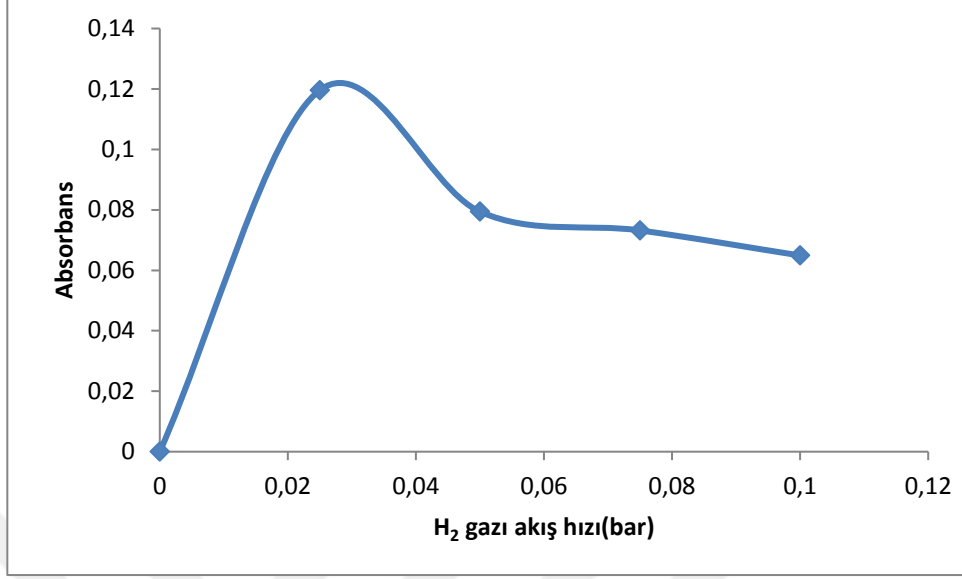
3.2.6. Toplama sırasında hidrojen gazı akış hızı optimizasyonu

H₂ gazı geliştirilen tuzak yönteminin en önemli parametresidir. Çünkü yapılan deneysel çalışmalarda sisteme H₂ gazı gönderilmediğinde Hg sinyali elde edilememektedir. Bu nedenle hem toplama basamağında hem de sıyırma basamağında sisteme H₂ gazı gönderilmiştir. Toplama sırasında sisteme H₂ gazı gönderilmediğinde Hg'nin analitik sinyali elde edilememiş olup, sıyırma sırasında ise sisteme yeteri kadar H₂ gazı gönderilemediğinde W-sarmal yüzeyindeki altının da toplanan Hg ile birlikte süpürüldüğü gözlenmiştir. Bu nedenle H₂ W-sarmal yüzeyindeki altın tuzağın da korunması için büyük önem oluşturmaktadır. H₂ gazı akış hızının optimum değeri deneysel olarak belirlenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Toplama süresi olarak da 90 s kullanılmıştır. Toplama sırasında sisteme gönderilen farklı akış hızlarına karşılık gelen absorbans değerleri Çizelge 3.12'de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda toplama sırasında sisteme verilen H₂ gazının optimum akış hızı 0,025 bar (3,79 mL/dakika) olarak ölçülmüştür. Toplama sırasında sisteme gönderilen H₂ gazı akış hızının optimizasyon grafiği de Şekil 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.13. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yöntemindeki H₂ Gazı Akış Hızının Hg absorbasına etkisi

H ₂ Gazı Akış Hızı (bar)	Absorbans (1,0 µg/L Hg)
0,0	0,0
<u>0,025</u>	<u>0,1196</u>
0,050	0,0794

0,075	0,0732
0,100	0,0649



Şekil 3.13. Toplama basamağında sisteme gönderilen H₂ gazı akış hızının optimizasyon grafiği

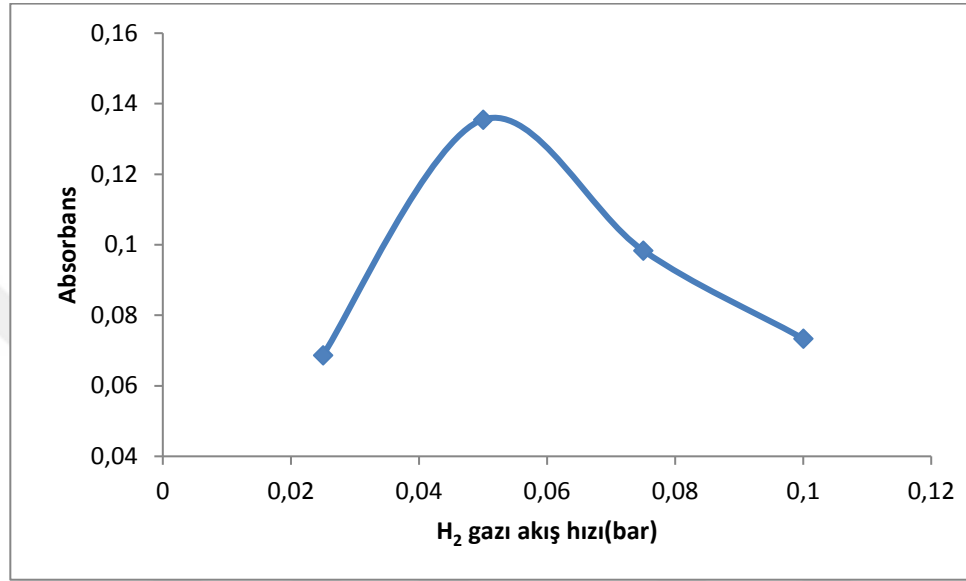
3.2.7.Sıyırma sırasında hidrojen gazı akış hızı optimizasyonu

Sıyırma basamağında sisteme gönderilen H₂ gazı akış hızının optimizasyonunda, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sadece sıyırma sırasında sisteme gönderilen H₂ gazının akış hızı değiştirilmiştir. Toplama sırasında sisteme optimum değer olan 0,025 (3,79 mL/dakika) bar H₂ gazı gönderilmiştir. Deneysel çalışmalarda, sıyırma basamağında sisteme hidrojen gazı gönderilmeden sadece atom tuzağının sıcaklığı yükseltilerek sıyırma işlemi yapıldığında Hg'nin analitik sinyali elde edilebilmiştir fakat W-sarmal yüzeyindeki altının da süpürüldüğü gözlenmiştir.

Bu nedenle tekrarlanabilirliğin korunabilmesi için H₂gazı sistem için gereklidir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sıyırma basamağında sisteme gönderilen H₂ gazı akış hızının optimum değeri 0,05 bar (7,59 mL/dakika) olarak belirlenmiştir. Sıyırma sırasında sisteme gönderilen farklı H₂ gazı akış hızlarına karşılık gelen absorbans değerleri Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. W-Sarmal Altın Tuzaklı CV-AAS yönteminde sıyırma basamağında H₂ Gazı Akış Hızının Hg absorbasına etkisi

H ₂ Gazı Akış Hızı (bar)	Absorbans (1,0 µg/L Hg)
0,025	0,0687
<u>0,050</u>	<u>0,1355</u>
0,075	0,0984
0,100	0,0734



Şekil 3.14. Sıyırma basamağında sisteme gönderilen H₂ gazı akış hızının optimizasyon grafiği

3.2.8 Analitik sinyali etkileyebilecek olan diğer parametreler

Hg'nın analitik sinyalini etkileyebilecek olan diğer parametreler olan numune, HCl ve NaBH₄ sisteme, atomik absorpsiyon spektrometre cihazının kendi orijinal Hidrür Oluşturma Sisteminde yer alan peristaltik pompa yardımıyla gönderilmektedir ve peristaltik pompa sabit bir hızda çalışmaktadır. Fakat deneysel olarak numune, HCl ve NaBH₄'ün dakikadaki akış hızları belirlenmiştir.

Numune, HCl ve NaBH₄ için akış hızları deneysel olarak sırasıyla 4,56 mL/dakika, 4,89 mL/dakika ve 4,95 mL/dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca sisteme gönderilen argon gazının akış hızını da ölçebilmek için bir argon akış hızı ölçer (flow metre) takılmıştır. Sisteme gönderilen Argon akış hızı da 4,0 bar (150 mL/dakika) olarak ölçülmüştür.

Geliştirilen altın kaplı W-sarmal tuzağı için Hg'nin analitik sinyalinin etkileyebilecek olan bütün parametrelerin optimum değerleri Çizelge 3.14. 'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS Tekniği optimum parametreler

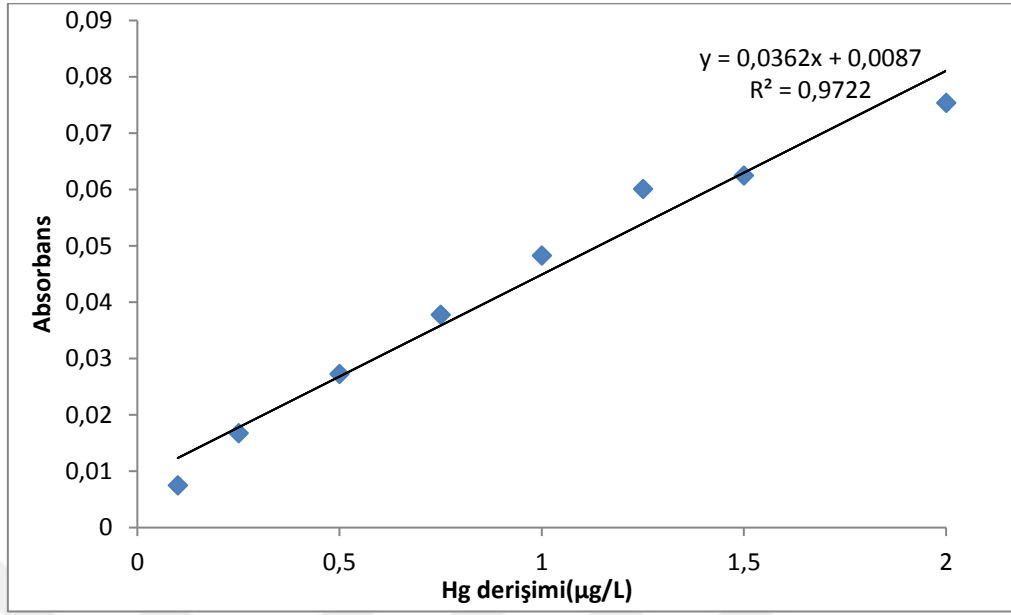
Optimizasyon Parametresi	Optimum Değer
NaBH ₄ Konsantrasyonu	% 0,3 (w/v)
NaOH Konsantrasyonu	% 0,5 (w/v)
HCl Konsantrasyonu	5,0 mol/L
Toplama Sıcaklığı	96 °C
Sıyırma Akımı	810 °C
H ₂ Gazının Akış Hızı (Toplama)	3,79 mL/dak
H ₂ Gazının Akış Hızı(Sıyırma)	7,59 mL/dak
Toplama Süresi	210 s
Argon Akış Hızı	150 mL/dak
Numune Akış Hızı	4,56 mL/dak
HCl Akış Hızı	4,89 mL/dak
NaBH ₄ Akış Hızı	4,95 mL/dak

3.3. W-Sarmal Altın tuzaklı CV-AAS Yöntemi İçin Kalibrasyon Grafiğinin Belirlenmesi

Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemi ile Hg tayini için 0,01 µg/L-2,0 µg/L derişime sahip bir dizi çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her biri 5,0 mol/L HCl içerecek şekilde hazırlanmıştır ve deneysel olarak belirlenmiş olan optimum koşullar altında absorbans değerleri tespit edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin absorbans değerleri Çizelge 3.15.'da gösterilmiştir.

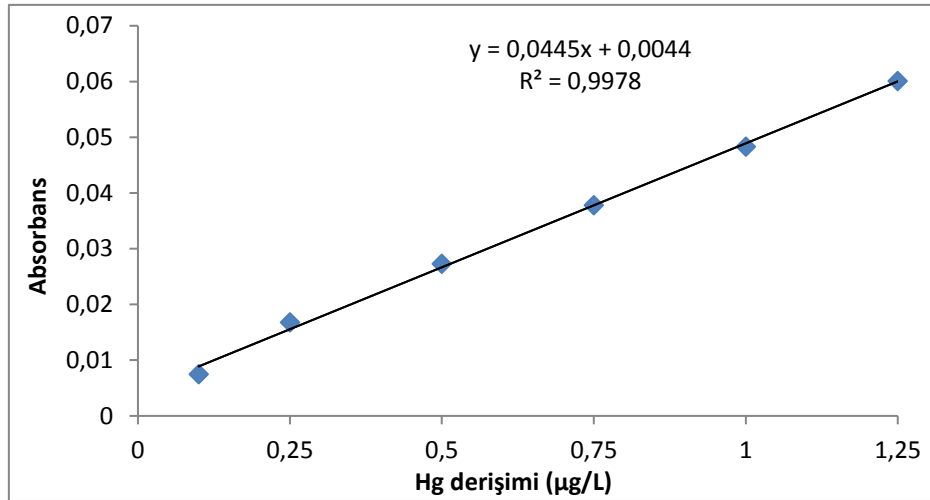
Çizelge 3.16. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminde Hg derişimlerine karşılık gelen absorbans değerleri

Hg derişimi (µg/L)	Absorbans
0,1	0,0075
0,25	0,0168
0,50	0,0273
0,75	0,0378
1	0,0483
1,25	0,0601
1,5	0,0625
2	0,0754



Şekil 3.15. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminde Hg analizi için kalibrasyon grafiği

Çizilmiş olan bu kalibrasyon grafiği 1,25 µg/L derişim değerinden sonra doğrusallıktan saptığı için, en uygun doğrusal aralığın 0,1 µg/L ile 1,25 µg/L arasında olduğu tespit edilmiştir. Doğrusal aralık gösteren değerler için grafik tekrardan çizilmiştir.



Şekil 3.16. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminde Hg tayini için doğrusallık grafiği

Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemi ile Hg tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri kör çözeltinin 11 defa ölçülmesiyle hesaplanmıştır. LOD ve LOQ hesaplamalarındaki eğim için yöntemin doğrusallık

gösterdiği grafiğin eğimi kullanılmıştır. Tüm bulunmuş olan bu değerler yardımıyla LOD, LQD ve % RSD değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{LOD}=3s/m$$

$$\text{LOQ}= 10s/m$$

s: standart sapma

m: kalibrasyon grafiğinin eğimi

$$s = 7,12 \times 10^{-4}, m = 0,0445$$

$$\bar{x} = 0,0166$$

$$\text{LOD}=3s/m$$

$$\text{LOD}= (3 \times 2,99 \times 10^{-4})/0,0158$$

$$\text{LOD}= 0,048 \mu\text{g/L}$$

$$\text{LOQ}=10s/m$$

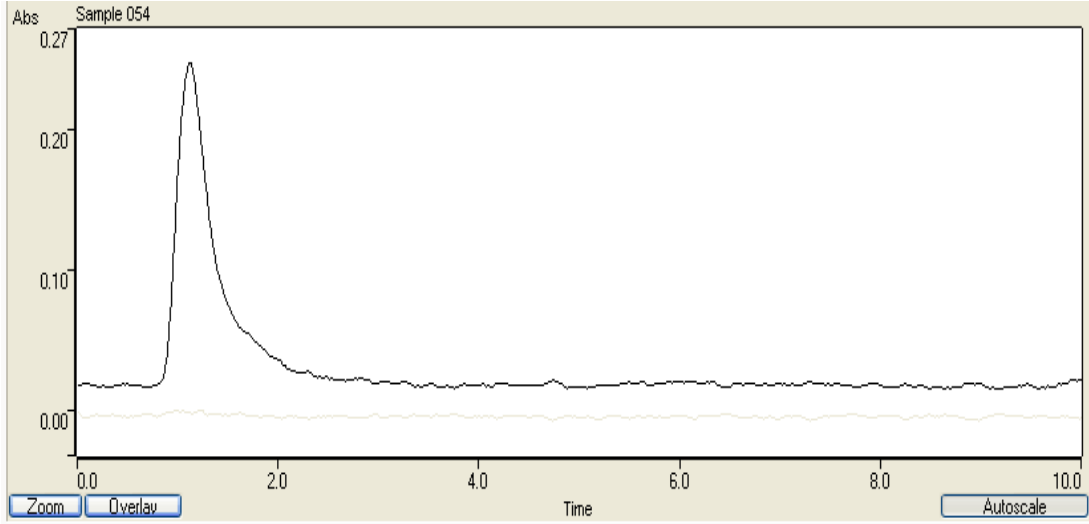
$$\text{LOQ}= (10 \times 7,12 \cdot 10^{-4})/0,0445$$

$$\text{LOQ}= 0,160 \mu\text{g/L}$$

$$\% \text{ RSD}= s/\bar{x} \cdot 100$$

$$\% \text{ RSD}= (7,12 \times 10^{-4}/0,0166) \times 100$$

$$\% \text{ RSD}= 4,2$$



Şekil 3.17. Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminde alınmış bir sinyal örneği

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atomik absorpsiyon spektrometri, çevresel ve gıda numunelerindeki eser elementlerin analizinde en çok kullanılan ve yaygın olan metodlardan en önemlisidir. Atomik absorpsiyon spektrometri aygıtları sanayide oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bunun başlıca sebepleri; AAS metodunun güçlü, düşük maliyetli ve basit uygulanabilen bir sistem olmasıdır. AAS'nin bir avantajı da kısa analiz süresine sahip olmasıdır. Eğer tekrarlanabilirlik açısından değerlendirilecek olursa ise AAS ve AFS yöntemleri sıvı numune girişi için geliştirilen diğer tüm yöntemlere üstünlük sağlamaktadır. Fakat numune verme verimi ve duyarlılık yönünden ise diğer yöntemler daha iyidir. Bunun nedeni ise AAS'de analiz sırasında numunenin çok büyük bir kısmının atığa gitmesi ile numune kaybıdır. Ayrıca alev içindeki atomların optik yolda kalma sürelerinin kısa olması nedeni ile alevli AAS ile mg/L düzeyinde analiz yapabilmeyi olanaklı hale getirmektedir. Çevresel ve gıda numunelerindeki eser element miktarları $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde olduğu için bu numunelerin alevli AAS ile direk olarak tayin edilebilmesi mümkün değildir. Bu sebeple analit çözeltisini direk aleve göndermeden önce farklı ön zenginleştirme metodlarına başvurulmaktadır. Diğer bir çözüm yolu ise hidrür oluşturma yöntemidir. Bu yöntem, hidrür oluşturabilen elementlerin tayini için HG-AAS yöntemi ile kolayca $\mu\text{g/L}$ düzeylerinde analiz yapılabilmektedir.

Bu çalışmada ise, su numunelerinde civa düzeyi genellikle 1 ppb'nin altında olduğu için, klasik CV-AAS duyarlılığı yetersiz kaldığından, duyarlılığı arttırmak için, bu hidrür oluşturma sistemine W-sarmal tuzak eklenmiştir. Bu ekleme W-sarmalın, hidrür sisteminde kullanılan kuvars T-tüpün dikey koluna ve kuvars tüpün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz sıvı ayırıcından geçen uçucu civa türlerinin W-sarmal yüzeyindeki tutunma verimini artırmak ve gaz-faz ön zenginleştirme yapmak amaçlanmıştır. W-sarmal, kuvars T-tüpe yerleştirildikten sonra dışarıdan W-sarmala akım uygulanarak civa uçucu türlerini tutup tutmadığı kontrol edilmiştir. Isıtılan W-sarmalın civa uçucu türlerini tuttuğu fakat bırakmadığı görülmüştür. Bundan dolayı W-sarmal tuzak, altın ile kaplanmıştır. W-sarmalı altın ile kaplamak için elektrodeposition yöntemi kullanılmıştır.

Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemi için de argon gazının akış hızı optimize edilmiştir. Deneyler sonucunda argon gazının optimum değeri 4 bar (150 mL/dak)olarak tespit edilmiştir. Argon akış hızı için CV-AAS yönteminde yapılan bütün yorumların tuzak yöntemi için de geçerli olduğu kanaatine varılmıştır.

Uygulan bu tuzak tekniğinde sisteme ayrıca hidrojen gazı da verilmiştir. Sisteme verilmiş olan hidrojen gazının civa analitik sinyaline olan etkisi hem toplama sırasında hem de sıyırma sırasında incelenmiştir. Tuzak yöntemi için en önemli parametrelerden birinin hidrojen gazı olduğu söylenebilir. Şayet sıyırma esnasında sisteme hidrojen gazı verilmezse W-sarmalın üzerindeki altın kaplamanın tamamen civa ile birlikte süpürüldüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle hidrojen gazı olmadan verimli bir analiz yapılamamıştır. Özellikle toplama sırasında hidrojen gazının akış hızı, optimum değerden fazla olduğunda W-sarmal tuzağın sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. Hidrojen gazı, W-sarmal tuzağın ömrüne doğrudan etki etmektedir. Hidrojen gazının varlığı hem daha verimli bir buharlaştırma sağlamakta hem de W-sarmal tuzağın oksitlenmesini engellemektedir. Toplama esnasında sisteme verilen hidrojen gazı akış hızı ile sıyırma esnasında ortama verilen hidrojen gazı akış hızının optimum değerleri sırasıyla 0,25 bar (3,79 mL/dak) ve 0,50 (7,59 mL/dak) bar olarak belirlenmiştir.

Ayrıca tuzak tekniğinde kullanılmış olan NaBH_4 ve NaOH derişimleri için de optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu optimizasyon çalışmaları sonucunda, NaOH ve NaBH_4 derişimlerinin optimum değerleri sırasıyla % 0,5 (w/v) ve % 0,3 (w/v) şeklinde tespit edilmiştir. Altın kaplı W-sarmal tuzak yöntemi için örneğin ve NaBH_4 akış hızlarının optimum değerleri de belirlenmiştir. Numune ve NaBH_4 akış hızlarının optimum değerlerinin belirlenmesindeki amaç ne kadar numune tuzakladığını tespit etmek ve geliştirilen tuzak yöntemi ile diğer yöntemleri karşılaştırabilmektir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda numune akış hızlarının ve NaBH_4 akış hızlarının optimum değerleri sırasıyla 4,56 mL/dakika ve 4,95 mL/dakika olarak belirlenmiştir.

Altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemindeki parametrelerin optimum değerleri belirlendikten sonra yöntemin doğrusallık gösterdiği aralık, LOD, LOQ ve % RSD değerleri kalibrasyon grafiği oluşturularak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinden yola çıkılarak doğrusallıktan sapma gösteren değerler göz ardı edildiğinde, tuzak yönteminin 0,1 $\mu\text{g/L}$ ile 1,25 $\mu\text{g/L}$ arasında doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri hesaplanırken 11 kez kör ölçümü yapılmıştır. Sonuç olarak

LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,048 µg/L ve 0,160 µg/L olup % RSD 4,28 olarak bulunmuştur. Bu yöntemdeki optimizasyon çalışmalarında 1,0 µg/L Hg çözeltisi kullanılmıştır. Altın kaplı CV-AAS yöntemi, girişim yapan elementlerin girişim etkilerini azaltmıştır. Çünkü tuzak yöntemi ile daha düşük derişimlerde çalışıldığından ve altın da civa tutulduğundan dolayı (seçicilik) altın kaplı W-sarmal tuzak gişim etkilerini azaltmıştır. Geliştirilmiş olan bu tuzak tekniği ile CV-AAS tekniğine kıyasla duyarlılık yaklaşık 13 kat geliştirilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Tuzaklı ve Tuzaksız Civa tayini için elde edilen LOD, LOQ ve % RSD değerleri

Yöntem	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	% RSD
CV-AAS Yöntemi	0,623	2,056	7,19
Altın Kaplı W-Sarmal CV-AAS Yöntemi	0,048	0,160	4,28

Geliştirilmiş olan altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yönteminin literatürde yer alan bazı diğer yöntemler ile karşılaştırılması Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Altın kaplı W-tuzaklı CV-AAS yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Yöntem	LOD (ng/L)	Numune miktarı ve zamanı	Referans
HG ve dıştan ısıtılmış altın tel tuzak AFS	5	50 mL, 300 s	Guo ve Guo, 2001
Anyon kolonu üzerinde önzenginleştirilmiş FI-HG-ICP-OES	6	16 mL, 120 s	Hernandez vd., 2007
HG ve Rh kaplı W-Sarmal tuzaklı ETA	50	2,5 mL, 60 s,	Barbosa vd., 2002
HG ve Rh kaplı W-Sarmal tuzaklı ETA	35	1,5 mL, 30 s,	De Souza vd., 2007
HG ve Pt muamele edilmiş WETA	270	1,0 mL, 17,1 s	Docekal ve Marek, 2001
Entegre atom tuzak AAS	3×10 ³	10 mL, 120 s	Matusiewicz ve Krawczyk, 2006
İzotop seyreltme ICP-MS	3,3×10 ³	Sürekli akış sistemi	Schaumlöffel vd., 2007
Altın kaplı W-Sarmal tuzaklı CV-AAS (Geliştirilen bu yöntem)	48	4,96 mL, 210 s	Bu çalışma

Geliştirilen tuzak yöntemi ile 210 saniyede 4,96 mL toplanarak LOD değeri 48 ng/L olarak hesaplanmıştır. ICP-MS, eser element tayininde kullanılan yüksek duyarlığa sahip bir yöntemdir. Geliştirilen altın kaplı W-sarmal CV-AAS yönteminin duyarlılığının ICP-MS yöntemi ile karşılaştırılabilir düzeyde hatta ICP-MS yönteminden daha duyarlı olduğu Çizelge 4.2.'de görülmektedir. Barbosa vd. (2002)

ve De Souza vd. (2007) tarafından W-sarmal yüzeyi Rh ile kaplanmış ve HG-ETA yönteminde tuzak olarak kullanmıştır. Geliştirilen altın kaplı W-sarmal HG-AAS yönteminin, Rh kaplı HG-ETA yöntemi ile birbirine yakın duyarlık gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca geliştirilen altın kaplı W-sarmal HG-AAS yönteminin, Matusiewicz ve Krawczyk (2006) tarafından geliştirilen entegre atom tuzak AAS yönteminden çok daha duyarlı bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

Deniz suyunun oldukça kompleks bir yapıya sahip olması analiz edilebilmesini çok zorlaştırır. Ancak bu çalışmada uyguladığımız teknik, ortamdaki matriks etkisini kaldırdığı ve aleve yalnızca analizi yapılacak olan elementin uçucu türleri gönderildiği için deniz suyu örneklerinin hidrür yöntemi ile analiz edilebilmesi daha uygun hale gelmektedir. Yine, altın kaplı W-sarmal tuzak kullanılarak olası girişim etkileri de asgari düzeye indirilmiştir. Belirlenen sonuçlar ışığında, geliştirilen altın kaplı W-sarmal CV-AAS yöntemi, deniz suyu örneklerindeki toplam Hg türlerinin analizde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Son olarak geliştirilmiş olan bu yöntem ile bazı su numunelerindeki toplam civa miktarı analiz edilmiştir. Tespit edilen civa değerleri: Muğla İli Gökova Körfezine dökülen Azmak Nehri kaynağından alınan su numunesinde 0,303 µg/L,ırmağın denize dökülen bölümünden alınan numunede 0,373 µg/L,Gökova deniz kıyısından alınan deniz suyunda ise nispeten daha yüksek bir oranda yani 0,414 µg/L olarak tespit edilmiştir. Yine Muğla İli Menteşe şebeke suyu numunesinde 0,127 µg/L, Toki Evleri Şebeke suyunda 0,097 µg/L,MSKÜ(Sandraz) çeşme suyunda ise nispeten düşük miktarda yani 0,024 µg/L olarak tespit edilmiştir. Alınmış olan çeşme suyu numunelerinden en yüksek oranda civa, Menteşe İlçesi Kireç Sanayi bölgesi çeşme suyunda 0,402 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Muğla İli Yatağan Çayından alınan numunede 0,018 µg/L,Yatağan İlçesi Gökpınar Mahallesi Kaynak suyunda 0,230 µg/L ve Muğla İli Yayla(Kuyu suyu) bölgesinden alınan su numunesinde 0,023 µg/L olarak tespit edilmiştir. Muğla İli dışında temin edilmiş olan İzmir Aliğa Körfezi deniz suyu örneğinde 0,024 µg/L,Koceli Gebze Organize Sanayi Bölgesi çeşme suyunda 0,176 ve Balıkesir Gemlik Körfezi deniz suyu örneğinde ise 0,185 µg/L civa miktarları tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; yüksek duyarlık, düşük maliyet ve tekrarlanabilirlik gibi avantajları olan altın kaplı W-sarmal tuzaklı CV-AAS yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen altın kaplı

W-sarmal CV-AAS yöntemiyle, klasik CV-AAS yöntemine göre duyarlık artırılmıştır. Elementlerin muhtemel girişimleri çalışılmış, kesinlik ve doğruluk testleri yapılmıştır. Geliştirilen altın kaplı W-sarmal CV-AAS yöntemi, Akyaka Azmak nehir suyu, Akyaka Azmak kaynak suyu, Gökova deniz suyu, Menteşe İlçesi, Toki Evleri, Kireç Sanayi, MSKÜ bölgeleri Çeşme suları, Yatağan Çayı ve Gökpınar Mahallesi Kaynak suyu, Yayla(Kuyu suyu) suyu, Aliağa Körfezi deniz suyu, Gebze Organize Sanayi Bölgesi ve Gemlik Körfezi deniz suyu numunelerindeki toplam Hg tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

İncelenmiş olan tüm numunelerde tespit edilmiş olan bu değerlerin tamamının, TSE(Türk standartları Enstitüsü),EC(Avrupa Birliği)Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenmiş olan içme sularındaki kabul edilebilir civa sınırını olan 1 µg/L değerinin çok altında olduğu görülmüştür.(WHO, 2011). Yani bu suların, sınır değerinin çok altında civa oranları içerdiğinden civa miktarı açısından herhangi bir olumsuz durum teşkil etmediği görülmüştür (Çizelge 4.3). Tüm bu su numunelerindeki analiz sonuçları incelendiğinde, Muğla İli Menteşe(Merkez) İlçesinde yer alan farklı bölgelerden alınmış olan çeşme suyu örneklerindeki civa miktarı, en yüksek Kireç Sanayi bölgesinde 0,402 µg/L,en düşük olarak da MSKÜ bölgesinde 0,024 µg/L olarak tespit edilmiştir. Çevresel kaynaklardan temin edilen su numunelerinde ise en yüksek civa miktarı Gökova Deniz kıyısı numunesinde 0,414 µg/L,en düşük olarak da Yatağan Çayı su numunesinde 0,018 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Toplanmış su numunelerinde tespit edilen Hg miktarları

Numune	Hg(µg/L)
Azmak Nehri 1	0,30 ± 0,03
Azmak Nehri 2	0,37 ± 0,03
Yatağan Çayı	<LOD

Akyaka deniz suyu(Marina)	0,41 ± 0,04
Aliağa Körfezi deniz suyu	0,08 ± 0,01
Gemlik Körfezi deniz suyu	0,19 ± 0,02
Gebze Organize Sanayi çeşme suyu	0,18 ± 0,02
Yatağan Gökpınar kaynak suyu	0,23 ± 0,02
Menteşe Yayla Kuyu suyu	<LOD
MSKÜ (Sandraz) çeşme suyu	<LOD
Menteşe Kireç Sanayi çeşme suyu	0,40 ± 0,04
Menteşe Toki Evleri çeşme suyu	0,10 ± 0,01
Menteşe Evleri çeşme suyu	0,13 ± 0,01

*Sonuçlar 3 ölçümün ortalamasıdır



KAYNAKLAR

- Alp, O. ve Ertaş, N. (2008) In situ trapping of antimony hydride on iridium-coated tungsten coil and interference studies, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23: 976-980.
- Alp, O. ve Ertaş, N. (2010) Determination of tin by in situ trapping of stannane on a resistively heated iridium treated tungsten coil surface and interference studies, *Talanta*, 81 (1-2): 516-520.
- Aras, N.K. ve Ataman, O.Y. (2006) *Trace element Analysis of Food and Diet*, RSC Publishing, Cambridge, UK, 344s.
- Ataman, O.Y. (2008) Vapor generation and atom traps: atomic and absorption spectrometry at the ng/l level, *Spectrochim. Acta B*, 63 (8): 825-834.
- Atasoy, M.(2019) Altın kaplı tungsten-sarmal soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi ile balıklarda metil cıva tayini ve türlemesi, *19/081/15/1 no lu Bilimsel Araştırma Projesi*, MSKÜ, Muğla.
- Barbosa Jr., F., De Souza, S.S. ve Krug, F.J. (2002) In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *J.Anal. At. Spectrom.*, 17: 382-388.
- Bulska E.,Pyrzynska K.,Garbos S., Kopysc E.(2000) Determination of mercury by cold-vapor atomic absorption spectrometry with preconcentration on a gold-trap, *Analytical Sciences.*,16:1309-1312.
- Cappon, C.J. (1993) Mercury: properties and determination, 3852- 3858, Macrae, R., Robinson, R.K. (editörler), *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Academic Press, New York, 6000s.
- Cankur, O. (2004) *Buhar oluşturan elementlerin atomik absorpsiyon spektrometri ile tayininden önce elektrik akımı ile ısıtılan w-sarmal üzerinde hat üstü özenleştirilmesi*, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, 159s.
- Cankur, O. ve Ataman, O.Y. (2007) Chemical vapor generation of cd and on-line preconcentration on a resistively heated w-coil prior to determination by atomic absorption spectrometry using an unheated quartz absorption cell, *J. Anal. At. Spectrom.*, 22: 791-799.
- Centro Laboratuvarı,(2018) Cıva Zehirlenmesi,Centro / Arşiv,İstanbul.
- Chadid, A., Hilali, M., Benlhachimi, A. ve Bouzid, T. (2014) Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry, *Food Chem.*, 147: 357-360.
- Chudzyński, K., Jarzyńska, G., Stefańska, A. ve Falandysz, J. (2011) Mercury content and bio-concentration potential of Slippery Jack, *Suillus luteus*, mushroom,*Food Chem.*, 125: 986-990.

- Clarkson, T.W., Hursh, J.B., Sager, P.R. ve Syversen, T.L.M. (1988) Mercury, 199-246, Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P.R. (editörler), *Biological Monitoring of Toxic Metals*, Plenum Press, New York, 686s.
- Çaylak O., Elçi Ş.G., Höl A., Akdoğan A., Divrikli Ü., Elçi L. (2019) Analytical methods use of an aminated amberlite XAD-4 column coupled to flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry for mercury speciation in water and fish tissue samples *Food Chemistry*, 274, 487-493
- Diñçer, F.N. (1999) İnsan doku ve sıvılarında hidrürü oluşturabilen bazı elementlerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analizinde hidrür oluşturmali yöntem ve zeeman etkili elektrotermal yöntemlerin karşılaştırılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 98s.
- Dočekal, B. ve Marek, P. (2001) Investigation of in situ trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomizer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16: 831-837.
- Gil, S., Costas, M., Pena, F., De La Calle, I., Cabaleiro, N., Lavilla, I. ve Bendicho, C. (2010) On-line UV photoreduction in a flow-injection/stopped-flow manifold for determination of mercury by cold vapour-cold vapor atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods*, 2: 1798-1802.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997) *Kimyasallar ve Çevre*, İlköz Matbaası, Ankara, 59s.
- Guo, X.-M., ve Guo X.-W. (2001) Determination of ultra-trace amounts of selenium by continuous flow hydride generation AFS and AAS with collection on gold wire, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16: 1414-1418
- Hammond, C.R. (2005) The Elements, Lide, D.R. (editör), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86. Baskı, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2544s.
- Hou, X., Yang, Z. ve Jones, B.T. (2001) Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using indium as a permanent chemical modifier, *Spectrochim. Acta Part B*, 56: 203-214.
- JL Capelo, I. Lavilla, C. Bendicho, (2000) *Anal. Chem.*, 72: 4979-4984.
- Kaercher, L.E., Goldschmidt, F., Paniz, J.N.G., De Moraes Flores, E.M. ve Dressler, V.L. (2005) Determination of inorganic and total mercury by vapor generation atomic absorption spectrometry using different temperatures of the
- S. (2016), Recent Advances in the Analysis of Mercury in Water-Review, *Current Analytical Chemistry*, 12, 22-36. Hanya, Yunanistan.
- Karabaş, M. (2016) *Altın kaplı w-sarmal sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bazı gıda ve su numunelerinde selenyum tayini ve türlemesi*, Doktora Tezi, MSÜ, Muğla, 105s.

- Karalezli, G.(2019) Cıva kullanımının kontrolü hakkında dünyada ve Türkiye’de atılan adımlar, A.Ü. S.B.E. Siyaset Bilimi ve Kamu Yönetimi (Kent ve Çevre Bilimleri) Anabilim Dalı ,Ankara,15s.
- Keating, M.H., Mahaffey, K.R., Schoeny, R., Rice, G.E., Bullock, O.R., Ambrose, R.B., Swartout, J. ve Nichols, J.W. (1997) *Mercury Study Report to Congress- Volume I: Executive Summary*, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research Development, U.S. Environmental Protection Agency, 95s.
- Kratzer, J. ve Dedina, J. (2007) Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for a atomic-absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388 (4) : 793-800.
- Kula, İ., Arslan, Y., Bakırdere, S. ve Ataman, O.Y. (2008) A novel analytical system involving hydride generation and gold coated w-coil trapping atomic absorption spectrometry for selenium determination at ng l-1 level, *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (8): 856-860.
- Lajunen, L.H.J. (1992) *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 218s.
- Lemos, V.A. ve Dos Santos, L.O. (2014) A new method for preconcentration and determination of mercury in fish, shellfish and saliva by cold vapor atomic absorption spectrometry, *Food Chem.*, 149: 203-207.
- Londonio, A., Fujiwara, F., Rebagliati, R.J., Gómez, D. ve Smichowski, P. (2012) Determination of mercury in size fractionated road dust samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.*, 105: 77- 82.
- Lubick, N. (2009) Funding struggle for mercury monitoring, *Nature*, 459: 620-621.
- Matusiewicz, H. ve Krawczyk, M. (2006) On-line hyphenation of hydride generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry for arsenic and selenium determination, *Anal. Sci.*, 22 (2): 249-253.
- Ören T.(2014),*Bazı gıda numunelerindeki cıvanın coğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini*, Yüksel Lisans Tezi, MSKÜ, Muğla , 56s.
- Örnemark, U., Pettersson, J. ve Olin, A. (1992) Determination of total selenium in water by atomic-absorption spectrometry after hydride generation and preconcentration in a cold trap system, *Talanta*, 39 (9): 1089-1096.
- Özbolat G., Tuli A.(2016)Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkisi ,*Arşiv Kaynak Tarama Dergisi.*,25(4):502-521
- Prashanth L, Kattapagari KK, Chitturi RT, Baddam VR, Prasad LK.(2005) A review on role of essential trace elements in health and disease. *J NTR Univ Health Sci.*
- Saei-Dehkordi, S.S., Fallah, A.A. ve Nematollahi, A. (2010) Arsenic and mercury in commercially valuable fish species from the Persian Gulf: Influence of

season and habitat, *Food Chem. Toxicol.*, 48: 2945-2950.

Schütz, A., Skarping, G. ve Skerfving, S. (1994) Mercury, 403-467, Herber, R.F.M., Stoeppler, M. (editörler), *Trace Element Analysis in Biological Specimens*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 575s.

Shao, D., Kang, Y., Cheng, Z., Wang, H., Huang, M., Wu, S., Chen, K. ve Wong, M.H. (2013) Hair mercury levels and food consumption in residents from the Pearl River Delta: South China, *Food Chem.*, 136: 682-688.

Shun-Xing, L., Feng-Ying, Z. ve Shu-Jie, C. (2011) Determination of mercury and selenium in herbal medicines and hair by using a nanometer TiO₂-coated quartz tube atomizer and hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, 189: 609-613.

Skoog, D.A., West, Holler, F.J. ve Crouch, S.R. (2013) *Enstrümantal Analiz Temel İlkeleri*, 6. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1037s.

Ubillús, F., Alegría, A., Barberá, R., Farré, R. ve Lagarda, M.J. (2000) Methylmercury and inorganic mercury determination in fish by cold vapour generation atomic absorption spectrometry, *Food Chem.*, 71: 529-533

UNEP, (2013) Mercury Assessment Report, Nairobi.

Vassileva, E., Becker, A. ve Broekaert, J.A.C. (2012) Determination of arsenic and selenium species in ground water and soil extracts by ion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 441 (1): 135-146.

Voegborlo, R.B. ve Adimado, A.A. (2010) A simple classical wet digestion technique for the determination of total mercury in fish tissue by cold-vapour atomic absorption spectrometry in a low technology environment, *Food Chem.*, 123: 936-940.

Welz, B. ve Sperling, M. (1999) *Atomic Absorption Spectrometry*, 3. Baskı, Wiley-VCH, Weinheim, 350p.

WHO, (1990) Environmental Health Criteria 101: Methylmercury. International Program on Chemical Safety. Geneva.

WHO, (2011) WHO guidelines for drinking-water quality, 4. ed., Geneva.

Xi, M., Liu, R., Wu, P., Xu, K., Hou, X. ve Lv, Y. (2010) Atomic absorption spectrometric determination of trace tellurium after hydride trapping on platinum-coated tungsten coil, *Microchem. J.*, 95 (2): 320-325.

Yalçın, A. (2009) Küresel çevre politikalarının küresel kamusal mallar perspektifinden değerlendirilmesi, *Balıkesir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 12 (21), 288-309.

Yavuz, C.I. (2000) Çevresel cıva maruz kalımı ve sağlık etkileri, *Turk J Public Health*

18(2):204-217

Yıldız, A. ve Genç, Ö. (1993) Enstrumantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 480s.

Zhang, Y. ve Adeloju, S.B. (2010) Speciation of mercury in fish samples by flow injection catalytic cold vapor atomic absorption spectrometry, Anal. Chim. Acta, 721: 22-27.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyadı : M*****
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: ***/**/****
Medeni Hali : *****
Telefon : 0 *****
E-posta : *****

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Diyarbakır Cumhuriyet Fen Lisesi	1996
Lisans	19 Mayıs Üniversitesi	2001

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2002-	Milli Eğitim Bakanlığı Kadrosu	Yönetici/Öğretmen

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma	X		
Konuşma	X		
Anlama	X		
Okuma	X		

Hobiler

- 1.Doğa gezileri
2. Futbol
3. Hava Olayları ve İklim değişiklikleri