

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROTERMAL ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE KALAY
ANALİZİNDE UYGUN ANALİZ KOŞULLARININ
BELİRLENMESİ

Gülşah TEKE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2015

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROTERMAL ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE KALAY
ANALİZİNDE UYGUN ANALİZ KOŞULLARININ
BELİRLENMESİ

Gülşah TEKE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sevi ÖZ

KIRŞEHİR 2015

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Sevi ÖZ

Üye: Doç. Dr. Berkant KAYAN

Üye: Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2015

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZ

Bu çalışma, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi ile kalay analizinin optimum çalışma koşullarını belirleyebilmek amacı ile tasarlanmıştır.

Çalışmada, kalay analizi için en uygun ortam düzenleyici seçimi yapılmıştır. Literatürde önerilen farklı ortam düzenleyicilere karşın, Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ETAAS) yönteminde sadece $Mg(NO_3)_2$ ' nin kalay analizinde absorbansı artırdığı tespit edilmiştir.

Ayrıca ETAAS yöntemine ek olarak, Gravimetri ve X Işınları Floresans Spektrumu (XRF) yöntemleri de, yöntem doğruluğunu test etmek amacı ile kullanılmıştır.

ABSTRACT

This study is designed with the aim of determine the optimum operating conditions in analysis of Sn by atomic absorption spectroscopy (AAS).

In this study, the most suitable matrix modifier selection is made among the others. Although given different matrix modifier in the literature, only $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ was found to increase the absorbance in ETAAS method.

Moreover, XRF and gravimetric methods were used with the aim to test the ETAAS method's accuracy.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın hazırlanması ve yürütülmesinde bilgi ve tecrübeleri ile bana destek veren, yanında çalışmaktan onur duyduğum, değerli hocam , Sayın Doç. Dr. Sevi ÖZ 'e (Ahi Evran Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca ilminden ve tecrübesinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem, Nuriye TEKE'ye ve sevgili babam İsmail TEKE'ye sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Gülşah TEKE

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
TABLolar DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Çalışmanın Amacı.....	1
1.2.Çalışmanın Önemi.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	4
2.1.1.Işık Kaynakları.....	5
2.1.1.1.Oyuk Katot Lambaları.....	5
2.1.1.2.Buhar Boşalım Lambaları.....	6
2.1.1.3.Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	6
2.1.2.Atomlaştırıcılar.....	6
2.1.2.1. Alev.....	6
2.1.2.2.Elektrotermal Atomlaştırıcılar.....	8

2.1.2.3.Soğuk Buhar Yöntemi.....	9
2.1.2.4.Hidrür Yöntemi.....	9
2.1.3.Monokromatör.....	12
2.1.4.Dedektör (Okuyucu).....	13
2.1.5.AAS İle Analiz Yapılırken Karşılaşılabacak Girişimler ve Bu Girişimlerin Giderilmesi.....	13
2.1.5.1.Zemin Düzeltme Yöntemleri.....	14
2.1.5.2.Diğer Zemin Düzeltme Yöntemleri.....	16
2.2.Kaynak Araştırması.....	18
3.MATERYAL VE METOD.....	22
3.1.Deneysel Kısım.....	22
3.1.1.Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar.....	22
3.1.2.Deneysel Çalışma Planı.....	24
3.1.3.FAAS İle Yapılan Çalışmalar.....	24
3.1.4. ETAAS Yöntemi İle Gerçekleştirilen Optimizasyon Çalışmaları.....	32
3.1.4.1.Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi.....	38
3.1.4.2.Bozucu İyon Etkilerinin Araştırılması.....	42
3.1.5.SRM Örnekleri ve Ticari Lehim Örneği İle Yapılan Çalışmalar.....	47
3.1.5.1.SRM ve Lehim Örneklerinin Çözünürleştirilmesi.....	48
3.1.6.Gravimetrik Analizler.....	49
3.1.7.XRF Yöntemiyle Analizler.....	49
3.1.8.Grafit Fırın Sistemi İle Yapılan Çalışmalar (ETAAS).....	50

4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
5.1.Gravimetri Sonuçları.....	55
5.2.XRF Sonuçları.....	56
5.3.ETAAS Sonuçları.....	56
6.KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	69

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1 AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri.....	7
Tablo 3.1. Grafit fırın sıcaklık programı.....	33
Tablo 3.2. Çalışmada alt tayin sınırını belirlemek için ölçülen tanık çözelti absorbanslar.....	39
Tablo 3.3. Üretici Firma tarafından verilmiş standart bronz bileşimi.....	48
Tablo 5.1. Gravimetri Sonuçları.....	55
Tablo 5.3. ETAAS Sonuçları.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS).....	5
Şekil 2.2. Zeeman olayını gösteren yarılmalara ve a) $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ b) $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen spektrum çizgileri.....	14
Şekil 2.3. Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin ayrılması σ^- bandı (solda), π bandı (ortada), σ^+ bandı (sağda).....	15
Şekil 2.4. Işığın magnetik düzleme dik olduğunda zemin girişimi yapan absorpsiyon bantları (σ bantları).....	16
Şekil 3.1. GBC Marka Avanta PM Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	22
Şekil 3.2. GBC Marka GF 3000 Model Güç Kaynağı.....	23
Şekil 3.3. GBC Marka PAL 3000 Model Oto örnekleyici.....	23
Şekil 3.4. MES MP Minipure Model Deiyonize Su Cihazı.....	23
Şekil 3.5. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde diamonyum fosfat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	26
Şekil 3.6. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde magnezyum nitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	27
Şekil 3.7. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde lantan(III) klorür çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	27
Şekil 3.8. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde potasyum bikromat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	28
Şekil 3.9. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde magnezyum klorür çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	28
Şekil 3.10. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde magnezyum sülfat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	29
Şekil 3.11. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde stronsiyum nitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	29
Şekil 3.12. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde baryum klorür çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	30
Şekil 3.13. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltisinin değişik derişimlerde kadmiyum nitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.....	30

Şekil 3.14. 10 mg/dm ³ standart Sn ²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde disodyum sitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbands değerleri.....	31
Şekil 3.15. Ortam düzenleyici olarak Mg(NO ₃) ₂ % 0,5 -% 15 Mg(NO ₃) ₂ kullanıldığında FAAS yönteminde 10 mg/dm ³ Sn ²⁺ çözeltisinde okunan absorbands değerleri.....	32
Şekil 3.16. İntegrasyon modu ile okunan absorbands değerleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği R=0,9860.....	34
Şekil 3.17. Pik alanı modu ile okunan absorbands değerleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği R=0,9050.....	35
Şekil 3.18. Pik yüksekliği modu ile okunan absorbands değerleriyle elde edilen kalibrasyon grafiklerinden bir örnek, R=0,9978.....	35
Şekil 3.19. Pik yüksekliği modu ile çalışılarak 20-200 µg/dm ³ standartlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9907.....	36
Şekil 3.20. Pik yüksekliği modu ile çalışılarak 10-200 µg/dm ³ standartlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9775.....	37
Şekil 3.21. 2200 °C ta 5-100 µg/dm ³ derişim aralığındaki standartlarla elde edilen kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 3.22. 2,5-25 µg/dm ³ derişimler arasında pik yüksekliği modunda ölçülen absorbands değerlerinin dağılımı.....	40
Şekil 3.23. 2,5-25 µg/dm ³ derişimler arasında pik yüksekliği modunda ölçülen absorbands değerlerinin dağılımına ikinci örnek çalışma.....	41
Şekil 3.24. Şekil 3.23. 'de verilen noktaların doğrusal aralığın başladığı kısımdaki dağılımı, R=0,9894.....	41
Şekil 3.25. Alt tayin sınırının grafik yöntemi ile belirlenmesi.....	42
Şekil 3.26. 10 mg/dm ³ Fe ³⁺ iyonu beraberinde pik yüksekliği modu ile elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9378.....	43
Şekil 3.27. 10 mg/ dm ³ Ni ²⁺ iyonu yanında elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9500.....	44
Şekil 3.28. 10 mg/dm ³ Cu ²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9841.....	44
Şekil 3.29. 10 mg/dm ³ Zn ²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9669.....	45

Şekil 3.30. 10 mg/dm ³ Cd ²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9441.....	45
Şekil 3.31. 10 mg/dm ³ Pb ²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9732.....	46
Şekil 3.32. 5 mg/dm ³ Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ ve Pb ²⁺ beraberinde elde edilen kalibrasyon eğrisi, R=0,9770.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
DA	Kuru Yakma
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HG-AAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IR	Infrared
LOD	Dedeksiyon Limiti (Limit Of Dedection)
LOQ	Tayin Sınırı (Limit Of Quantitation)
UV	Ultraviyole
WA	Yaş Yakma
XRF	X Işınları Floresans Spektrumu
SRM	Sertifikalı Referans Materyal

1.GİRİŞ

1.1.ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışma atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi ile Sn analizinde optimum çalışma koşullarını belirleyebilmek amacı ile tasarlanmıştır. Sn analizi üzerine validasyonu sağlanmış ve yayınlanmış bir yöntem, farmakopi veya standart literatürde tam anlamıyla mevcut değildir. Başlangıçta çalışmanın adı oldukça rutin ve kolay bir çalışma imajı doğurmakla birlikte, literatür verilerine dikkatlice bakılırsa Sn'in AAS yöntemleri ile analizine dair çok çalışma olmadığı ve bu çalışmaların da birbirinden oldukça bağımsız olduğu görülür. Hatta sadece Sn değil Mo içinde hemen hemen durum aynıdır. Alevli atomik absorpsiyon (FAAS) çalışmalarında bile Sn ve Mo için çalışmada derişim aralıkları, alt tayin sınırları (LOQ) değerleri verilir, ama 10-20 mg/dm³ (ppm) gibi AAS yöntemi için derişik sayılabilecek derişim değerlerinde bile Sn ve Mo elementlerinin hatta Cr elementinin bile standartlarla hiç sinyal vermediği net olarak görülebilir. Bu elementlerin oksitleri son derece kararlıdır. Ayrıca çok yüksek sıcaklıklarda, çok düşük oranda atomlaşabilen maddelerdir. Bu sebepten dolayı kolay kolay FAAS yönteminde sinyal vermezler, sadece ortam düzenleyiciler (matriks modifiyer) yanında sinyal kaydedilebilmektedir. Literatürde özellikle Sn için çok sayıda ortam düzenleyici bildirilmiştir. Ama valide olmuş bir yöntem ve güvenilir bir analiz yöntemi yoktur. İşte bu çalışma bu amaçla tasarlanmıştır, literatürde bulunan çok sayıdaki ortam düzenleyicilerden hangisinin veya hangilerinin karışımının bu analiz için daha uygun olduğunu belirleyebilmek amacı ile planlanmıştır. Bu çalışma bir dene - yanıl ve en uygun olanı belirle şeklinde yapılmış bir çalışmadır. Literatürde bulunan toplam 9 adet ortam düzenleyici ile çalışılmış ve bizim koşullarımızda en uygun ortam düzenleyici kompozisyonu belirlenmiştir.

1.2.ÇALIŞMANIN ÖNEMİ

Bilindiği gibi AAS çalışmalarında, örnek alınma tarzı, analitin bir arada bulunduğu elementler, ortam (matriks) ve analitin uçuculuğu gibi özellikler her analit için kendine has bir çalışma programı tasarlanmasına sebep olur. Genelde çalışılan yönteme göre atomlaşma sıcaklıkları, alev profilleri gibi çalışma

parametreleri sabittir ama özellikle elektrotermal atomik absorpsiyon yöntemi (ETAAS) ile çalışırken her element için ayrı bir fırın programı tasarlamak gerekir. FAAS de bu parametrelerin çoğu sabit gibidir ama en uygun alev yüksekliği seçimi (alev profili), alevdeki yakıcı/yakıt oranı, analitin cihazın sisleştiricisine (nebulizer) verilme hacmi gibi özellikler de analizi etkiler. Bütün bunların yanı sıra yukarıda belirtildiği gibi Cr, Sn, Mo, W gibi bazı elementler FAAS' de ve hatta ETAAS yönteminde yalnız başlarına hiç sinyal vermezler ya da çok zayıf sinyaller verirler. Örneğin Cr alevde çok zayıf sinyal verirken ETAAS yönteminde grafit küvet içinde herhangi bir ortam düzenleyici olmadan oldukça yüksek ve tekrarlanabilen sonuçlar verir ama belirtildiği gibi alevde yüksek derişimlerde bile çok çok zayıf sinyaller verir. Literatür bu tür bilgileri, özellikle pratik bilgileri çok fazla içermez. Tüm bunların yanında bir elementin insan ve çevre sağlığı açısından önemi ile birlikte malzeme bilimi açısından önemi o elementin analizinin popülaritesini yaratır. Çevreyi çok kirleten Cd, Hg, Pb gibi ağır metallerin analizi, özellikle gıdalardaki analizi, bunun yanı sıra Cr(IV) gibi mutant oluşturucu özelliğe sahip toksik elementlerin analizi literatürde çok fazla yer bulurken Mo, Sn, W gibi elementlerin analizlerine dair çalışmalar diğerlerinin yanında yok denecek kadar azdır. Bunun sebebi, bu elementlerin biyoorganik kimya bakımından daha ikincil durumda olmasıdır. Başka bir deyişle, bu elementlerden Mo esansiyel elementler arasında sayılır ve toprak kimyasında azotun toprağa olan fiksasyonunda rol oynar, insan ve hayvan yapısından çok mikroorganizmalar için esansiyel bir elementtir. Cr, Sn ve W elementlerinin ise esansiyel olduğuna dair bir veri yoktur. Bu elementlerden Cr toksik, özellikle Cr(IV) bileşikleri toksik ama Sn ve W toksik değildir. Bu sebepten analizleri de hep ikinci planda kalır ve literatürde çok yer almaz. Çok çalışılmadığından dolayı da literatürde analizlerine dair yüksek güven seviyesinde önerilen yöntemler yoktur. Önerilen yöntemler birbirinden bağımsız çalışmalardır. İşte bu tür çalışmaların sayısının artması analitik kimya alanında bir yarardır. Sn analizi için AAS yöntemleri arasında validasyon çalışmalarının yapıldığı bir yöntem yoktur. Validasyon tek bir çalışma ile olmaz, bilindiği gibi validasyon parametreleri vardır. Parametreler arasında yer alan, deneysel çalışmaların farklı zamanlarda, farklı yerlerde yapılmış olması ve tekrarlanmış olması gerekir. Ayrıca analiz amaçlı kimyasal ve ekipmanlara kolay ulaşılabilir olması da bunlar arasında sayılabilir. İşte

bu çalışma literatürde gördüğümüz bu küçük boşluk için planlanmış ve tez metni içinde belirtildiği gibi dene - yanıl ve en uygun yöntemi bul şeklinde bir çalışma olarak yapılmış ve bu tez metni hazırlanmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki atomların UV ve görünür alan ışınlarını absorplaması temeline dayanır. En yaygın kullanım şekli alev başlıklı atomik absorpsiyon (FAAS)'dur. Ancak, 1970'lerden itibaren gelişen teknoloji ile daha hassas ölçümlere ihtiyaç duyulmuş ve elektro termal atomik absorpsiyon spektrometreleri (GFAAS veya ETAAS) geliştirilmiştir. Bunun ardından hidrür yöntemi (HGAAS) ve soğuk buhar yöntemi geliştirilmiş ve böylece ultraeser elementlerin pek çok örnekte tayini mümkün olmuştur (Welz 1985, Skoog vd 2001). Lambert-Beer Eşitliği; ışığın soğurulmasını ışığın içinden geçtiği malzemenin özelliklerine bağlar. Absorpsiyon olayında, absorplanan ışının şiddeti Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Buna göre;

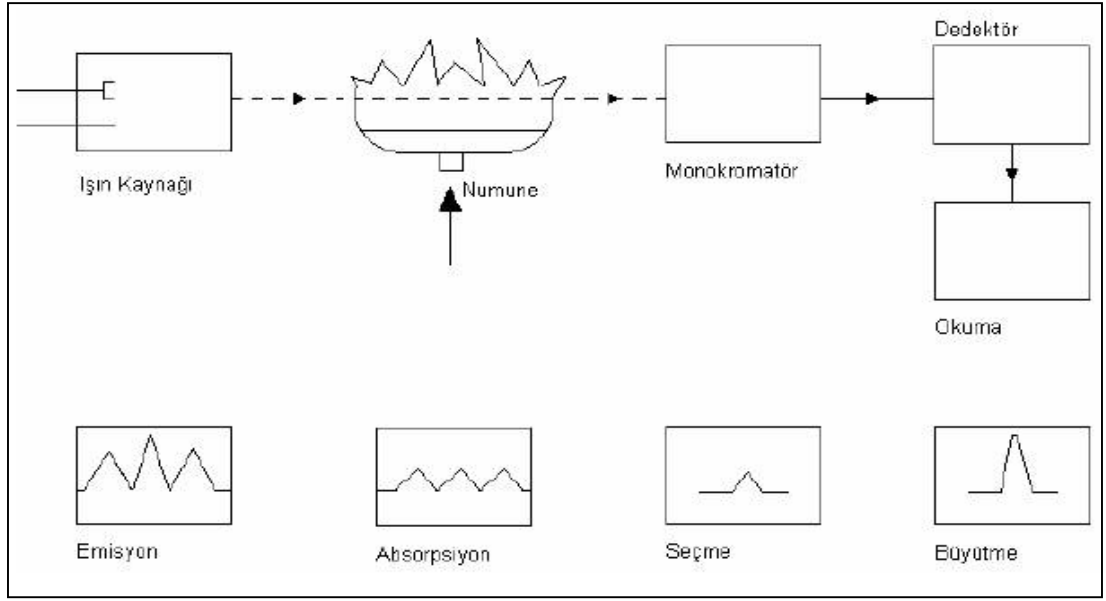
$$A = \text{Absorbans} = \log I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C$$

- ϵ = Absorpsiyon katsayısı (t/mol.cm)
- L (veya b ile gösterilir) = Işığın etkileştiği yol (cm)
- C = Konsantrasyon (mol/l)
- $c = g/l$ alınırsa $\epsilon = a$ ile gösterilir ve lt/gr.cm birimi ile verilir ve

Böylece $A = a \cdot b \cdot c$ olur

- I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir.
- $I/I_0 = T = 10^{-\epsilon LC}$ ve $A = -\log T = 2 - \log \%T$
- $\%T = \% \text{ Geçirgenlik}$ adını alır.

AAS'nin önemli ana kısımları; ışın kaynağı, ışın yolu, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir. Şekil 2.1'de bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin işlem sırası verilmiştir.



Şekil 2.1 Atomik absorpsiyon spektroskopisi'nin (AAS) şematik gösterimi

Işın kaynağı olarak tek dalga boylu ışın üreten primer ışık kaynakları kullanılır. Oyuk katot lambalar en çok kullanılan ışın kaynağıdır. Atomlaştırıcı, numunenin atomlaştırıldığı ve absorpsiyonun gerçekleştiği bölümdür. Monokromatör, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran kısımdır. Mercekler, prizmalar ve aynalar sisteminden oluşur. Dedektör, bu dalga boyundaki enerjiyi elektrik sinyaline çevirir. Kaydedici, tüm bilgileri dış ortama aktaran kısımdır (Elçi 1983).

2.1.1. Işık Kaynakları

2.1.1.1. Oyuk katot lambaları

AAS'de en yaygın olarak kullanılan ışık kaynağıdır. Titan, tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, silindir veya hilâl şeklinde analiz elementinden yapılmış bir oyuk katot vardır. Katot bazen bu elementin alaşımı veya o elementle kaplanmış olabilmektedir (Christian ve Feldman 1970, Elçi 1983, Skoog vd 2001).

2.1.1.2.Buhar boşalım lambaları

Bu lambalar, civa, kadmiyum, çinko ve tantal gibi kolay buharlaşabilen uçucu metallerin tayininde kullanılır. Buhar halindeki analiz elementi içeren lambaya, gerilim verildiğinde uyarma gerçekleşir. Uygulanan akım, oyuk katot lambaya uygulanan akımdan daha fazla olduğu için self-absorbsiyon yapar. Bunu önlemek için akım düşürüldüğünde ise lambanın kararlılığı azalır (Christian ve Feldman, 1970, Elçi 1983).

2.1.1.3.Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, As, Se, Sb gibi hem uçucu elementler için hem de analiz hattı kısa dalga boylarında bulunan elementler için kullanılır. Emisyon şiddetinin, oyuk katot lambalara göre fazla olması, ucuz olması ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi üstün taraflarıdır (Akman 1988, Skoog vd 2001).

2.1.2.Atomlaştırıcılar

Atomlaştırma ve absorbsiyon ortamında, numunedeki iyon ya da moleküller, gaz fazında, temel düzeyde atom haline getirilir. Bir tayin için elde edilecek tüm istatistikî bilgilerin etkinliği atomlaştırma performansına bağlıdır. Atomlaştırmaya, alevli ve alevsiz ortamlarda pek çok faktör etki eder (Cresser 1994, Skoog vd 2001).

2.1.2.1.Alev

Alevli atomlaştırıcılarda, çözelti haline getirilmiş örnek, bir kapilerle, yakıt ve yakıcı bir gaz karışımı yardımı ile alevde püskürtülür. Damlacık halindeki örnek daha sonra sis haline gelir ve alevde çözücü buharlaşır. Çözücünün buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücünün cinsine bağlıdır. Tayin elementinin tuzu, moleküler gaz halinde iken alevin daha sıcak bölgelerine ulaştığında atomlarına ayrışır (Ebdon 1982). Alevin kendisi absorbsiyon yapmamalı, gaz karışımı atomlaşma verimini düşürecek reaksiyonlar vermemelidir. Örneğin alevde kalma

süresi, alevin yanma hızı ve diğer taneciklerin ışın saçılmasına yol açan ihtimalleri, atomlaşma verimini düşüren etkenlerdir (Cresser 1994).

Tablo 2.1 AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Ortalama Sıcaklık (°C)
Hava	Doğal Gaz	1700
Hava	Metan	1750
Hava	Propan	1930
Hava	Bütan	1900
Hava	Asetilen	2330
Hava	Hidrojen	2030
Oksijen	Asetilen	3030
Oksijen	Hidrojen	2630
Oksijen	Siyanojen	4500
N ₂ O	Asetilen	2930

AAS'de en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan alev türü hava - asetilen karışımıdır. Tablo 2.1'de AAS yönteminde kullanılan bazı alev türleri ve ortalama sıcaklıkları verilmiştir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self absorpsiyonu yoktur ve emisyonu düşüktür. Alüminyum, berilyum, bor ve silisyum gibi nadir toprak elementleri alevde kararlı oksitler oluşturacağından atomlaşma için daha yüksek sıcaklık gerektirir. Bu sıcaklık için N₂O - asetilen karışımı uygundur. Bu karışımla çalışmalarda patlama riski vardır (Metcalf 1978, Elçi 1983).

Alev ile atomlaştırma yöntemine, atomik spektroskopide “alev atomik absorpsiyon spektroskopisi” kısaca FAAS adı verilir.

2.1.2.2.Elektrotermal atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyonda en yaygın atomlaştırıcı alev olmakla birlikte, özellikle düşük konsantrasyonların tayini söz konusu olduğunda, alev yetersiz kalır. Bu amaçla 1970’li yılların başlarında grafit fırın tekniği geliştirilmiştir. Grafit fırınlar, içi boş bir grafit tüpten oluşur ve yanmayı önlemek amacıyla, içinden ve dışından inert bir gaz geçirilir. Grafit tüp her iki tarafında birer kuvars pencere bulunan iki elektrot arasına yerleştirilmiştir. Örnek, bir enjeksiyon deliğinden enjekte edilir. Kullanılan örnek hacmi bir kaç μL mertebesindedir. Sıcaklığın programlanabilmesi amacıyla grafit küvet bir güç kaynağına bağlıdır. Örneğin enjeksiyonundan sonra ısıtma beş basamakta gerçekleşir:

1-Kurutma: Bu basamakta, çözücü buharlaşarak uzaklaşır.

2-Parçalanma (Kül etme) : Bu basamakta, örneğin atomlaşma sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta buharlaşan moleküllerin ortamdan uzaklaşması ve böylece matriks etkisinin en aza indirilmesi sağlanır.

3-Atomlaşma: Bu basamakta, örnekten atom buhar bulutu elde edilir. Sıcaklığın, gaz atomlarının bulunduğu, optimum sıcaklık olarak seçilmesi gerekir. Çok yüksek sıcaklık, analiz elementinin ortamdan uzaklaşmasına, iyonlaşmaya ve uyarılmaya neden olur.

4-Absorpsiyon okuma: Bu basamakta, dedektörden absorpsiyon okunur.

5-Temizleme: Çok yüksek sıcaklıkta küvette kalan atıklar inert gaz geçirilerek temizlenir.

6-Soğutma: Bu basamak, küvetin otomatik olarak soğutulması ve bir sonraki enjeksiyona hazırlanması basamağıdır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar ile atomlaştırma yöntemine, atomik spektroskopide “elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi” ya da “grafit küvet” yöntemi, kısaca “ETAAS” adı verilir.

2.1.2.3. Soğuk buhar yöntemi

Bu yöntem oda sıcaklığında buharlaşabilen civa için kullanılan bir yöntemdir. Kalay(II) klorür ve sülfürik asit ile reaksiyona sokulan civa buharları, inert bir gaz yardımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Herhangi bir ısıtma işlemine gerek olmadan, çok düşük derişimlerdeki civanın, AAS’de soğuk buhar yöntemi ile tayini mümkündür. Bu amaç için, ticari olarak geliştirilen, aynı zamanda HGAAS için de kullanılan, pompalar kullanılabilir.

2.1.2.4. Hidrür yöntemi

Hidrojenle kovalent hidrürleri oluşturulabilen, öncelikle arsenik olmak üzere, periyodik tabloda grup IV, V ve VI elementlerinin hidrürleri, yüz yıldan fazla bir zamandan bu yana bilinmektedir. Gaz halindeki hidrürün reaksiyon ortamından kolayca uzaklaşabilme özelliği nedeniyle, analiz elementi, matriksden tamamen ayrılmakta ve girişimlerden uzaklaşabilmektedir.

1950’lerin başında arsenik ve diğer hidrürü oluşturulabilen elementlerin kolorimetrik metodlarla tayini için bazı yöntemler geliştirilmiştir (Welz 1985). Hidrür, asit çözeltisi içinde çinko ile oluşturulmuş ve reaksiyon sonucunda ortaya çıkan gaz ürünler, amonyum molibdat veya hidrazin sülfat çözeltisi içinden geçirilerek oluşan renkli kompleksin kolorimetrik tayini yapılmıştır. Bu yöntemlerin bazıları hâlâ kullanılmaktadır. Hidrür yöntemi atomik absorpsiyonu ilk olarak Holak (1969) tarafından, arsenik tayini için uygulanmıştır. Holak hidroklorik asitle asitlendirilmiş örneğe çinko ekleyerek hidrojen oluşturmuş ve arsini sıvı azot içinde tutarak toplamıştır. Reaksiyonun sonunda hafif ısıtarak azot buharları ile arsini, argon hidrojen alevine taşımış ve atomik absorpsiyon ile ölçmüştür.

Hidroklorik asit ile çinko gibi bir metalin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan hidrojenin arsenikle oluşturduğu hidrür, atomik absorpsiyon uygulamaları bakımından, bazı sürprizlere neden olmuştur. İlk uygulamalarda kullanılan reaksiyon kabı, bir damlatma hunisinin monte edildiği cam kaptan ibaret açık bir sistemdir. Otomatik bir sistemde Goulden ve Brooksbank (1974), indirgen olarak suda süspansiyon haline getirilmiş alüminyum tozu kullanmışlardır. Bu sistemde hidrürü oluşturabilmek için ısıtmak ve toplama kolonundan inert bir gaz ile taşımaya gerek duyulmuştur. Landsford vd (1974) indirgen olarak çinko kullanarak selenyum tayin edildiğinde, büyük bir bölümü arseniğe ait olmak üzere civa ve nitratların da neden olduğu önemli girişimler olduğunu bildirmişlerdir. Buna rağmen 6 M hidroklorik asit ile asitlendirilmiş örneğe kalay (II) klorür eklenerek ve selenyum hidrürü taşımak için inert bir gaz kullanarak bu yöntemin kullanılabilceğini bildirmektedirler (Welz 1985).

Pollock ve West (1972, 1973) sülfürik asit ve hidroklorik asit ile asitlendirilmiş örneğe magnezyum ve titan (III) klorür karışımı ekleyerek hidrür dönüşümünün olabildiğini bildirmişlerdir. İndirgen olarak çinko kullanımı ile sadece antimon, arsenik ve selenyum tayin edilebilir. McDaniel vd (1976) çinko ile hidrür oluşturma reaksiyonunda hidrürün sadece % 8'inin ayrılabilceğini, geri kalan % 90'dan fazla kısmın ise çöken çinko çamuru içinde reaksiyona girmeden kaldığını bildirmişlerdir. Bu yöntemin hidrür oluşturmadaki veriminin eser tayinler için yeterli olmadığı net olarak bilinmektedir. İndirgen olarak sodyum borhidrürün kullanılmaya başlanması ile birlikte hidrür tekniğinde belirgin değişiklikler ortaya çıkmıştır. Sodyum borhidrürü kullanarak hidrür tekniği ile tayin edilebilen elementlerin sayısı artmış, antimon, arsenik, bizmut, selenyum, germanyum, tellur, kalay, kurşun gibi elementlerin yüksek seçicilik ve duyarlılıkla tayini için yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır (Welz 1985). Başlangıçta sodyum borhidrür çinkoya benzer şekilde, asitlendirilmiş örnek üzerine pelletlerin parça parça eklenmesi şeklinde uygulanmıştır. Bu uygulama çinkoda olduğu gibi bazı problemlere ve kirlenmelere yol açtığı için çok kullanışlı bir yöntem değildir. Sodyum borhidrür pelletleri etrafında bulunan bazik kuşak nedeniyle reaksiyon asidik bir ortamda olması gerektiği gibi gerçekleşmemiş ve kontrolü çok zor olmuştur (Welz 1985). McDaniel

vd (1976) örneği 0.6 M hidroklorik asit ile asitlendirerek ve borhidrür pelletlerini kullanarak yaptıkları çalışmalarında sadece hidrürün %10'unun aleve taşınabildiğini (selenyum için), hidroklorik asit konsantrasyonunu 6 M'a çıkartıp, hidrürü taşımak için azot gazı kullandıklarında ise verimin %40-60 arttığını bildirmektedirler. Yamamoto ve Kumamaru (1976) bir çalışmalarında çinko ile pellet halinde kullanılan sodyum borhidrürü antimon, arsenik ve selenyum tayini için karşılaştırmışlar ve her iki indirgeninde kendilerine özel bazı girişimleri olduğunu, çinkonun arsenik tayini için, sodyum bor hidrürün ise diğer iki element için uygun olduğunu ifade etmişlerdir.

Sodyum borhidrürden başka, onun kadar iyi bir indirgen olan siyanoborhidrürün de (BH_3CN^-), AAS hidrür yönteminde kullanılabileceği bazı yazarlar tarafından önerilmiştir (Welz 1985). Nikel gibi katyonların yüksek konsantrasyonlarda ortamda bulunması ile hidrür veriminde önemli ölçüde artma olduğu ve girişimlerin büyük ölçüde yok olduğu da söylenmektedir.

Hidrür yönteminin gelişmesi ile ilgili ilk çalışmalar hidrürün elde edilmesi ile ilgilidir. Elde edilen hidrürün atomlaştırıcıya ulaştırılması ve yöntemin daha kullanışlı hale getirilmesi ile ilgili çalışmalar daha sonra yapılmıştır. Holak (1969) ilk deneylerinde arsini bir sıvı azot tuzağı içinde toplamış ölçüm sırasında ısıtarak buharlaştırmıştır. Bu uygulama daha sonra diğer araştırmacılar (Orheim ve Bovee 1974, Griffin vd 1975) tarafından da yüksek duyarlık ve girişimlerin önlenmesi avantajından dolayı kullanılmıştır.

Hidrürün soğuk tuzakta tutulması ve onu izleyen ısıtma aşamasına kadar olan prosedür çok uzun zaman almaktadır. Fernandez ve Manning (1971) elde ettikleri hidrürü bir balonda toplayarak bir sistem geliştirmişlerdir. 15-30 saniyelik bir toplama zamanından sonra, hidrür ve hidrojen bir inert gaz akımı ile atomlaştırıcıya taşınmıştır. Bu yöntemin dezavantajı bazı elementlerin hidrürlerinin toplama süresi içinde tamamen ve kolaylıkla yapılarının bozulmalarıdır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için Dalton ve Malanoski (1971) elde edilen hidrürü aleve direk olarak taşımayı önermişlerdir. Hidrürün reaksiyon kabından atomlaştırıcıya taşınması için taşıyıcı bir gaza bile ihtiyaç duyulmadığını, bunun için reaksiyon sırasında ortaya

ıkan hidrojenin yeterli olduğunu savunmuşlardır. Fakat daha sonraki araştırmalar hidrürün alevle taşınması için bir inert gaz tarafından sürüklenmesinin gerekli olduğunu ve bunun hidrür verimini önemli ölçüde arttırdığı yönündedir (McDaniel vd. 1976).

Sonuç olarak, hidrürün direk olarak atomlaştırıcıya taşınması, yani on-line yöntem hızlı ve kolay bir operasyon olması nedeniyle daha çok benimsenmiş ve bugün HGAAS pompaları AAS cihazlarının bir aksesuarı olarak bu şekilde dizayn edilmiştir. Hidrürün atomizasyonu için başlangıçta, pek yaygın kullanımı olmayan argon (veya azot)/hidrojen alevi kullanılmıştır. Hidrürü direk alevle taşımak için inert gaz ve reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojenin kullanılması alev karakteristiklerinde anlamlandırılmayan değişikliklere yol açmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda geliştirilen hidrür tekniklerinde hidrürün atomizasyonu için elektrik veya alevle ısıtılan kuvars tüpler kullanılmıştır. Hidrürün direk alevle gönderilmesine göre kuvars tüp kullanılmasının daha yüksek duyarlık sağlaması, spektral zemin absorpsiyonunun ihmal edilebilir olması ve sinyal/gürültü oranını düzeltmesi nedeniyle daha avantajlıdır.

Günümüzde hidrür sisteminde atomizasyon için genel olarak düşük sıcaklıkta alevle ısıtılan kuvars T-tüpler kullanılmaktadır.

2.1.3.Monokromatör

Monokromatörler, çalışılan elementin rezonans hattını, ışın kaynağının yaydığı öteki emisyon hatlarından ayıran, optik sistemlerdir. Bazı elementler dışında AAS'de çok yüksek ayırma yapabilen monokromatörlere pek ihtiyaç duyulmaz. 0,2 nm bant genişliği pratik olarak bütün elementler için yeterlidir.

Birçok spektroskopik yöntemde ışınların dalga boyunu sürekli olarak değiştirmek gerekir. Bu işlem, spektrum taraması olarak adlandırılır. UV-Vis ve IR ışınlar için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Ancak

bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir.

Monokromatör Bileşenleri; Dikdörtgen optik görüntü temin eden giriş sliti, paralel ışın demeti oluşturan toplayıcı mercek veya ayna, ışınları dalga boyu bileşenlerine ayıran prizma veya optik ağ, giriş silitinin görüntüsünü düzenleyen ve odak düzlemi adı verilen yüzeye odaklayan bir odaklama elamanı, odak düzlemi üzerinde bulunan ve istenilen spektral bantları ayıran çıkış sliti ve bunlara ek olarak monokromatörlerin çoğunda tasarlanmış ve bileşenleri toz ve laboratuvarın korozif atmosferinden koruyan giriş ve çıkış pencereleri bulunur (Skoog vd 2001).

2.1.4.Dedektör (Okuyucu)

Dedektör, monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştürür. Bu iş foto çoğaltıcı bir sistem tarafından gerçekleştirilir. AAS'de çalışılan tüm spektral aralıkta yeterli duyarlığa sahip bir foto çoğaltıcı bulmak zordur. Duyarlık; spektral aralık, katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır (Akman 1988). Çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için Se katot kullanılır (Çağlar 1980). Sisteme bağlanan bir yazıcı veya bilgisayar yardımı ile sinyaller veri olarak dış ortama aktarılır.

2.1.5.AAS İle Analiz Yapılırken Karşılaşılacak Girişimler ve Bu Girişimlerin Giderilmesi

Girişimler analizi bozucu etkilerdir. Atomik absorpsiyonda karşılaşılan girişimler dört gruba ayrılır (Skoog vd 2001);

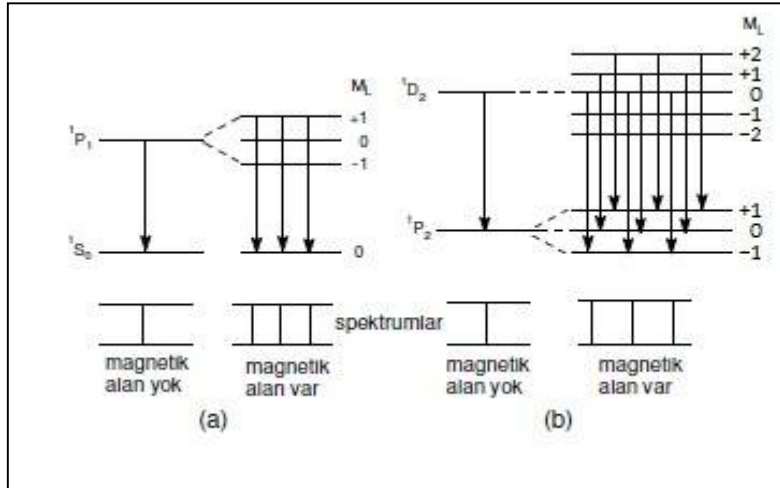
- 1- Fiziksel girişimler
- 2- Kimyasal girişimler
- 3- İyonlaşma girişimleri
- 4- Zemin Absorpsiyonu

2.1.5.1.Zemin düzeltme yöntemleri

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı, Zeeman etkisi ile zemin düzeltme ve Smith - Hieftje yöntemleridir (Yıldız ve Genç 1993).

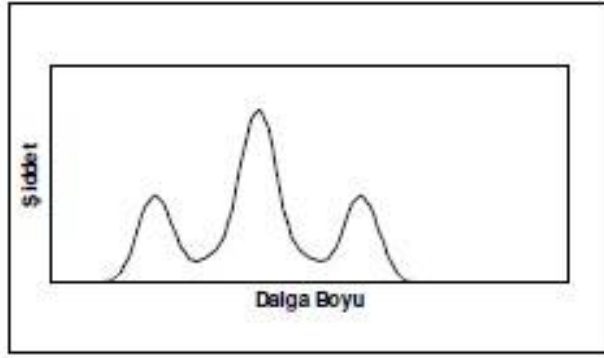
Zeeman Etkisi ile Zemin Düzeltme

Zeeman zemin düzeltmesi, Zeeman adı verilen olaydan yararlanarak istenmeyen zemin girişimlerinin bertaraf edilmesidir. Zeeman olayı Hollandalı Fizikçi (1902 Nobel Ödülü sahibi) Pieter Zeeman (1865-1943) tarafından gözlenmiştir. Magnetik alana konmuş olan bir atomda L ile gösterilen bir enerji düzeyi, M_L 'nin aldığı değerlerin sayısı kadar yani $(2L+1)$ tane alt enerji seviyesine yarılr. Ancak $S=J=L=M_L=0$ koşulunda bu yarıma olayı gözlenmez. Atomun terim simgesi 1S_0 ise atomun bu hali magnetik alanda yarılmaya uğramaz. Fakat 1P_1 halindeki atom üçe, 1D_2 halindeki atom beş enerji seviyesine yarılr (Şekil 2.2). $\Delta M_L = \pm 1$ koşulunda ortaya çıkan D_1 , P_1 gibi atom hallerinde gözlenen bu olaya normal Zeeman olayı denir. $P_1 \rightarrow S_0$, $D_2 \rightarrow P_1$ atom geçişlerinde normal Zeeman Olayı etkilidir.



Şekil 2.2 Zeeman olayını gösteren yarılmalar ve a) $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ b) $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen spektrum çizgileri

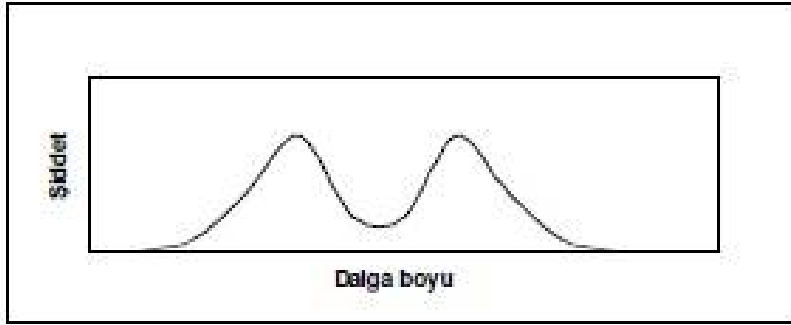
Ancak $S > 0$ halinde normal Zeeman olayı biraz daha karışır, özellikle atom halleri $^3P_1 \rightarrow ^3S_1$ arasındaki geçişlerde daha zor açıklanabilir bir hal alır. Bu olaya da anormal Zeeman olayı adı verilir (Sarıkaya 1997). Anormal Zeeman olasılığı normal Zeeman'a göre daha azdır. Genelde $P_1 \rightarrow S_0$ geçişleri hakim olduğundan magnetik alanda bu geçiş üç enerji seviyesine ayrılır. Magnetik alan olmadan tek bir absorpsiyon bandı gözlenirken, kuvvetli bir magnetik alan varlığında üç absorpsiyon bandı görülür.



Şekil 2.3 Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin ayrılması σ^- bandı (solda), π bandı (ortada), σ^+ bandı (sağda)

Bu bantlardan bir tanesi analiz elementi ile aynı dalga boyundadır ve bu absorpsiyon bandına π bandı adı verilir. Diğer bantlar π bandından biraz daha yüksek ve biraz daha düşük dalga boylarında gözlenirler ve bunlara da σ bantları adı verilir (Şekil 2.3). Zeeman zemin düzeltmesi kullanıldığında grafit fırın etrafında sabit bir magnet ($H \sim 1T$), ayrıca oyuk katot lambasının çıkışına da bir polarizör takılır. Bu polarizör, oyuk katot lambadan gelen ve her yönde titreşen ışığı titreşim düzlemleri arasında 90° fark bulunan iki polarize ışın demeti haline getirir. Polarizörün konumu ürettiği polarize ışın demetinden bir tanesinin titreşim düzleminde ışının magnetik vektörü ile dış magnetik alanın yönü aynı olacak şekildeyken, bu halde polarizörden geçen ışın analiz elementi ve girişim yapan diğer türler tarafından absorplanır ve şekil 2.3'deki gibi bir absorpsiyon bandı ortaya çıkar. Daha sonra polarizör 90° çevrilerek bu kez magnetik alan yönüne dik bir titreşim düzleminde ışık yollayabilir.

Polarizör, periyodik aralıklarla önce magnetik alana paralel, sonra dik yönde polarize ışık demetlerini sırasıyla üretir. Işık magnetik alana dik bir düzlemde titreştiği zaman absorpsiyon değişir ve π bandı ortadan kaybolur, çünkü analiz elementinin atomları bu ışını absorplayamazlar. Zemin girişimine neden olan atomların dağılımı gelişigüzel olduğundan σ bantları olduğu gibi kalır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Işığın magnetik düzleme dik olduğunda zemin girişimi yapan absorpsiyon bantları (σ bantları)

Magnetik alana paralel ve dik yönde gözlenen absorpsiyon sinyalleri arasındaki fark analiz elementinin atomlarının absorpsiyonunu verir. Zeeman zemin düzeltme yöntemi günümüzde bilinen en iyi zemin düzeltme yöntemidir.

2.1.5.2. Diğer zemin düzeltme yöntemleri

Çift hat yöntemi, absorpsiyonun iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm, analizi yapılan elementin, ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorpsiyon, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyonu ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorpsiyonlarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapamayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorpsiyon, sadece zemin girişimine neden olan türlerin absorpsiyonudur. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorpsiyon değerini verir.

Zemin düzeltmesi için sürekli ışık kaynağının kullanılması yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışımalar, bir ışık bölücü aracılığı ile atomlaştırıcıya kadar ulaştırılır. Oyuk katot lambanın yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde çok yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, uygun elektronik sistemlerle bu iki sinyalin farkı ölçülür. İki sinyal arasındaki fark, örneğin gerçek absorbans değerini verir.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için kullanılan bir başka yöntem de Smith-Hieftje yöntemidir. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında gaz iyonları ile uyarılan metal atomu sayısı artacağından, lambanın emisyon şiddeti de artar. Yüksek akım ve bunun neden olduğu yüksek sıcaklık, katot metalinin buharlaşmasına neden olur ve katot önünde temel seviyede atomların oluşmasına yol açar. Temel seviyedeki bu atomlar, çarpışmaların artmasıyla hat genişliklerinin artmasına, yani basınç genişlemesine neden olur. Bu atomlar ayrıca, oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplayarak analiz elementinin absorplayacağı dalga boyundaki ışığın şiddetini de azaltır. Oyuk katot lambasının emisyon şiddetindeki bu azalmaya özabsorpsiyon (self absorpsiyon) adı verilir. Oyuk katot lambası, düşük akımda çalıştırıldığında yaydığı ışıma, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. Daha sonra lamba çok kısa bir süre için ve periyodik olarak yüksek akımda çalıştırılırsa özabsorpsiyon nedeniyle, lambanın yaydığı ve analiz elementinin absorpsiyon yapabileceği dalga boyunun şiddetindeki azalma sonucu, sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Böylece iki absorpsiyon sinyali arasındaki fark, analiz elementine ait atomların absorbansını verir (Skoog vd 2001).

2.2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Lorenzo ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada, GFAAS yöntemiyle şarap, bira ve diğer alkollü içeceklerdeki Al tayini için hızlı ve uygun bir metod önerilmiştir. Örnekler nitrik asit ve vanadyum pentaoksit ile yakılmıştır. Sonuçların doğruluğu mikrodalgada örneklerin asitle yakılmasına karşı sınınanmıştır. Analitik tayin sınırı 4.0 pg bulunmuştur. Ortalama geri dönüşüm % 98.2 ve yaklaşık standart sapma % 5.2 olarak bulunmuştur. Metot, Al tayini için İspanya'nın 70 farklı alkollü içeceği için uygulanmıştır.

Gucer ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada şarap, bileşenlerine ayrılmış ve her bir kısımda, Fe, Zn ve Cu tayini yapılmıştır. Metal türlerin yükleri, katı faz ekstraksiyonu temelinde katyon ve anyon değişim dağılımı kullanılarak tespit edilmiştir. XAD-8 rezini, polisakarit ve şarap proteinleri ile kompleks halindeki şarap polifenollerinin ayrılmasında kullanılmıştır. Dowex iyon değiştirici resin, Zn, Fe ve Cu'nun katyonik ve anyonik türlerinin ayrılmasında kullanılmıştır. Şarabın farklı kısımlarında ki metal miktarlarının tespitinde, alevli atomik absorpsiyon spektrometri ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri kullanılmıştır.

Nikolakaki ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir başka çalışmada ise, Chania bölgesinden Cretan üzümlerinin ve bunların alkollü ürünlerinin kirlilik yolları ve dereceleri, alüminyum, arsenik, kadmiyum, bakır, krom, demir, kurşun, mangan, nikel ve çinko elementlerinin tayiniyle incelenmiştir. Bu çalışmada 15 üzüm örneği toplanmış ve yıkanmış ve yıkanmamış üzümlerden deneysel şarap yapımında kullanılmıştır. Deneysel şarapların yakılması ve çözünmesi için mikrodalga fırın kullanılmış ve benzer üreticilerin şarapları gibi bu şaraplarda tortu oluşmuştur. Sözü edilen tüm örneklerin analizleri, total yansımali X-ray floresans (total reflection X-ray fluorescence) ve grafit küvet atomik absorpsiyon spektrometri yöntemiyle yapılmıştır.

Millikan ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada, Melbourne'un metropolit bölgesinin dışındaki üzüm bağlarından elde edilen

üzümlerden yapılan beyaz şaraplarda, eser metal (Cu, Fe, K, Na, Mg, ve Ca) analizi, AAS kullanılarak yapılmıştır. Chardonnay, Sauvignon Blanc, Riesling, Gewürztraminer ve Pinot Gris'in de içinde olduğu 24 farklı şarap analiz edilmiştir.

Riganakos ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları bir başka çalışmada ise, yeteri sayıda şişelenmiş ve şişelenmemiş kırmızı, roze yunan şaraplarında da demir tayini yapılmıştır. Yunanistan'ın farklı bölgelerinden şaraplar analiz edilmiştir. Fe içeriği iki modifiye spektrofotometrik metod kullanılarak tayin edilmiştir. Klasik metod; Sülfürik asit ortamında ve oksidant olarak potasyum persülfat varlığında, Fe(III)-Tiyosiyanat kompleks oluşumudur. İkinci metod ise; Fe(II)'ye yüksek duyarlılığı olduğu bilinen 2-(5-nitro-2-piridilazo)-5-[N-n-propil-N-(3-sülfopropil)-amino]-fenol disodyum tuzu kullanımını içermektedir. Her iki metodun sonuçları da, AAS ile yapılan Fe analizi sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Rose, beyaz ve kırmızı şaraplarda, Fe içeriği 1.00 ile 10.00 mg/L arasında bulunmuştur.

Martinez ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada, Arjantin'in Mendoza eyaletinden alınan şarap örneklerinde metal içeriğin tayini için metod geliştirilmiştir. Bu çalışmada, marketlerden de kolaylıkla ulaşılabilecek 10 kırmızı ve 10 beyaz şarap örneğinde, Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn metalleri, ETAAS ve USN-ICP-OES yöntemleriyle analiz edilmiştir. Bulunan metal miktarları, dünyanın diğer bölgelerinde üretilmiş benzer şarapların rapor edilmiş metal miktarlarıyla karşılaştırılmıştır.

Diğer bir çalışmada ise Marsala tipi şaraplarda inorganik anyonların (Klor, Nitrat ve Sülfat) ve eser metal katyonların (Kadmiyum, Bakır, Kurşun ve Çinko) konsantrasyonları belirlenmiştir. Şarapların renkleri, yıllanma süreleri ve şeker miktarları ile içerdikleri elementlerin arasındaki bağıntı çalışılmıştır. İnorganik iyon miktarı belirlenmesinde, iletken dedektörlü bir iyon değişim kromatografisi kullanılmıştır. Sülfatları tartaratlardan ayırmak için, 8 mM ftalik asit, %2'lik asetonitril ve pH:4'e ayarlı tris tamponu hareketli faz olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, belirlenen anyon ve katyon miktarları yasal limitlerin altında bulunmuştur. Araştırılan parametrelerden, ahşap fiçilerde yıllandırmanın, şarapların inorganik iyon içeriğinde büyük bir role sahip olduğu anlaşılmıştır. Diğer

parametrelerin (şeker içeriği ve renk) iyon içeriğine bir etkisinin bulunduğu rastlanmamıştır (Pera vd. 2005).

Moreno ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada “fino” şaraplarının mineral içeriklerine göre sınıflandırmaları yapılmıştır. Bu amaçla on iki element (Zn, P, Mn, Fe, Mg, Cu, Ca, Al, Sr, Ba, Na, K), elli örnekte ICP-AES kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, elementler normal olmayan bir dağılım göstermektedir.

Moreno ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir başka çalışmada ise, ICP-OES ile içeriğinde ki organik madde (özellikle alkol) ayrılmış kırmızı şarap örnekleri metal içerikleri açısından (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr ve Zn) incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla üç farklı yöntem uygulanmıştır; metal analizinden önce kuru yakma (DA), yaş yakma (WA) ve buharlaştırma yöntemiyle alkolün ayrılması (AR) yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ICP-OES yöntemiyle metal analizi için en uygun yöntemin DA olduğu sonucuna varılmıştır.

Bencs vd. (2008) yaptıkları bir başka çalışmada ise çoklu element grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) metodu, değişik miktarlarda şeker içeren şarap türlerinde As, Cd, Cu ve Pb miktarlarının aynı anda tayini için, geliştirilmiştir. Yapılan çalışmada 35 kırmızı ve beyaz şarap örneği kullanılmıştır. En yüksek miktar Cu ' da saptanmıştır (148 µg/L), Pb (32.3 µg/L), Cd (1.06 µg/L) ve As gözlenebilir sınıırı altında bulunmuştur.

Galgano vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada, Güney İtalya'nın, üç önemli şarap üreticisi bölgesinden (Basilicata, Calabria ve Campania) alınan şaraplar, makro element, mikro element ve lantanit içeriklerine göre nitelendirilmişlerdir. 2000-2002 yılları arasında üretilmiş ve her bir bölgeden 120 farklı kırmızı şaraptan alınan 40'ar örnekte toplam 61 element tayini yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, şayet element kompozisyonu şarap üretiminin yılına bağlı değilse, her bir bölgeden şarapların ayrımı için element analizi en iyi bakışı sağlamaktadır.

Paneque vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada Jerez, Montilla ve Condado de Huelva bölgelerinin “Oloroso” tipi şeri şaraplarında, Kalsiyum, Magnezyum, Demir, Bakır, Mangan ve Çinko içerikleri FAAS yöntemiyle ve Sodyum, Potasyum, Alüminyum ve Stronsiyum içerikleri ise FAES yöntemiyle belirlenmiştir. Bölge farklılıklarının Na, Mg, Fe, Al ve Sr elementlerinin ortalama miktarları bakımından etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Wuilloud vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada, eser miktardaki Cd seviyesinin belirlenmesi amacıyla, FAAS ile koyun yünü kartuşlu mikro kolon birlikte kullanılarak bir metod geliştirilmiştir ve bu metod rose,ve kırmızı şaraplarda Cd miktarı tayininde kullanılmıştır.

Mutic vd. (2010) yaptıkları bir başka çalışmada ise, ICP-AES ve İç Standart Yöntemleriyle, şaraplardaki arsenik tayini için kolay ve hızlı bir metod planlanmıştır. Nakil girişimlerini en aza indirmek için öncelikle Co, Bi, V ve Y iç standart olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar vanadyumun iç standart olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

2010 yılında yapılan bir çalışmada, Portekiz şaraplarındaki 17 elementin (Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Zn) konsantrasyonlarını belirlemek amacı ile ICP-MS yöntemi kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar, ICP-MS yönteminin şarap kökenlerinin kategorize edilmesinde ne kadar kullanışlı olduğunu vurgulamıştır (Pereira vd. 2010).

2011 yılında yapılan bir başka çalışmada ise; Slovenya'nın (Doğu Hırvatistan) dokuz farklı marka şarabında, arsenik ve diğer eser element (Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V ve Zn) seviyeleri araştırılmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapmak için, Istria (Batı Hırvatistan) ve Vojvodina (Kuzey Sırbistan) bölgelerinden şaraplar kullanılmıştır. Element konsantrasyonları ICP-MS ile tayin edilmiştir (Fiket vd. 2011).

3.MATERYAL VE METOD

3.1.DENEYSEL KISIM

3.1.1.Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Deneysel kısım GBC marka Avanta PM model Atomik absorpsiyon cihazında gerçekleştirildi (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. GBC Marka Avanta PM Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ETAAS yöntemi için GBC marka GF 3000 model güç kaynağı (Şekil 3.2.) ile çalışıldı ve enjeksiyonlar yine GBC marka PAL 3000 model oto örnekleyici (şekil 3.3.) yardımı ile yapıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında MES Medikal Endüstriyel Sistemler firması tarafından üretilmiş MES MP Minipure süper model cihazdan (şekil 3.4.) elde edilen 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mikrosiemens/santimetre) iletkenlikte deiyonize edilmiş su kullanıldı.



Şekil 3.2. GBC Marka GF 3000 Model Güç Kaynağı



Şekil 3.3. GBC Marka PAL 3000 Model Otoörnekleyici



Şekil 3.4. MES MP Minipure Model Deiyonize Su Cihazı

3.1.2.Deneysel Çalışma Planı

Bu tez çalışması aşağıda sırasıyla verilen basamaklardan meydana gelmiştir.

1. Literatürde verilen çeşitli zamanlarda çalışılmış ortam düzenleyicilerin belirlenmesi.
2. Bu ortam düzenleyiciler kullanılarak belli derişimlerde (50 veya 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) standart Sn^{2+} çözeltilerinin FAAS yöntemi ile incelenmesi ve en güçlü absorbans değerlerinin seçilmesi ve en uygun ortam düzenleyici kompozisyonunun seçilmesi.
3. Belirlenen uygun ortam düzenleyici ve standart Sn^{2+} çözeltileri kullanılarak ETAAS yöntemi ile uygun analiz şartlarının saptanması. Bu basamakta alt tayin sınırı ve bozucu iyon etkileri de belirlenmiştir.
4. SRM örneklerinin çözünürleştirilmesi, uygun derişimlere seyreltilmesi ve belirlenen şartlarda ETAAS yöntemi ile analizlerinin gerçekleştirilmesi.
5. Ticari olarak kullanılan bir lehim örneğinin çözünürleştirilmesi ve belirlenen uygun çalışma şartlarında ETAAS yöntemi ile analizinin gerçekleştirilmesi.
6. SRM ve lehim örneklerinden uygun miktarlarda alınarak çözünürleştirilmesi ve gravimetrik olarak içerdikleri Sn miktarının belirlenmesi.
7. Benzer şekilde SRM ve lehim örneklerinin Sn içeriklerinin bir ikinci yöntem olan XRF yöntemi kullanılarak belirlenmesi.
8. Bulunan sonuçların analitik kimyacı bakışıyla istatistikî olarak değerlendirilmesi ve yorumlanması.

3.1.3.FAAS ile Yapılan Çalışmalar

Cihaz ile birlikte verilen kataloglarda Sn analizi için FAAS yönteminde çalışma aralığı olarak 1-140 mg/dm^3 derişim aralığı verilmiştir (Mart 1996). Ancak standart Sn^{2+} çözeltileri veya $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanan çözeltilerin doğrudan aleve verilmesi sonucunda hemen hemen hiçbir absorbans sinyali gözlenememiştir. Önce bu durumun lamba akımı ile ilgili olduğu ve Sn çukur katot lambanın ömrünü doldurduğu düşüncesi ortaya çıkmış olsa da, lambanın

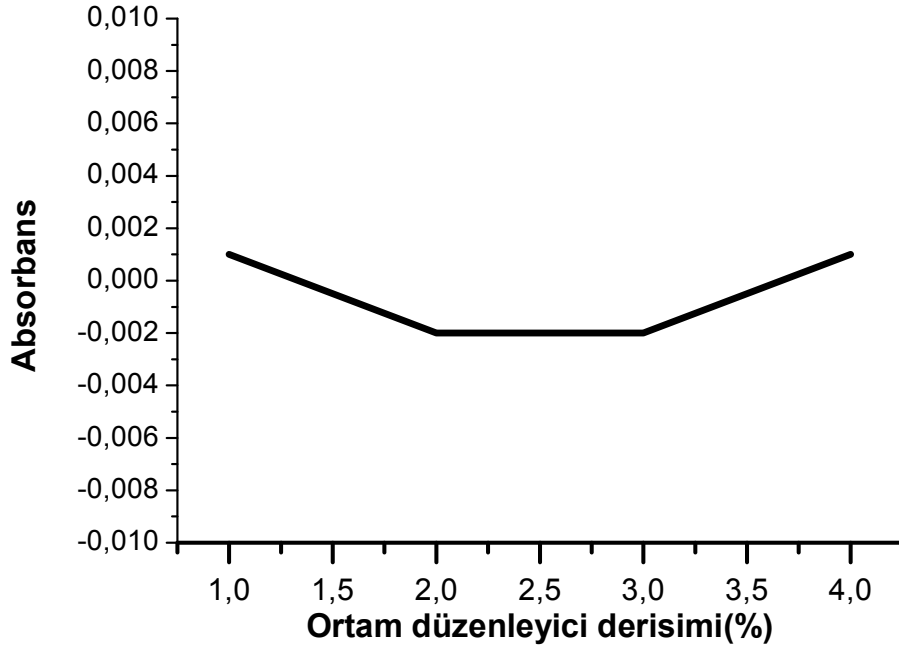
değiştirilmesi sonucunda da aynı durum gözlenmiştir. Bu sebepten dolayı literatürde çalışılmış olan tüm ortam düzenleyiciler belirlenmiş, temin edilmiş ve Sn elementinin sadece ortam düzenleyici yanında AAS yöntemleriyle sinyal verebildiği sonucuna varılmıştır. Daha sonra bu ortam düzenleyici maddelerin literatürde belirtilen derişimlerde ki çözeltileri kullanılarak, AAS yöntemlerinin en basiti olan FAAS yönteminde verdikleri sinyallerin şiddetleri belirlenmiştir. Sadece ortam düzenleyicilerin kendi çözeltileri değil literatürde verilen değişik kompozisyonlardaki karışımları da kullanılmıştır.

1970-2014 (Mart Ayı sonuna kadar) yılları arasındaki literatür tarandığında karşıma çıkan ortam düzenleyiciler sırasıyla,

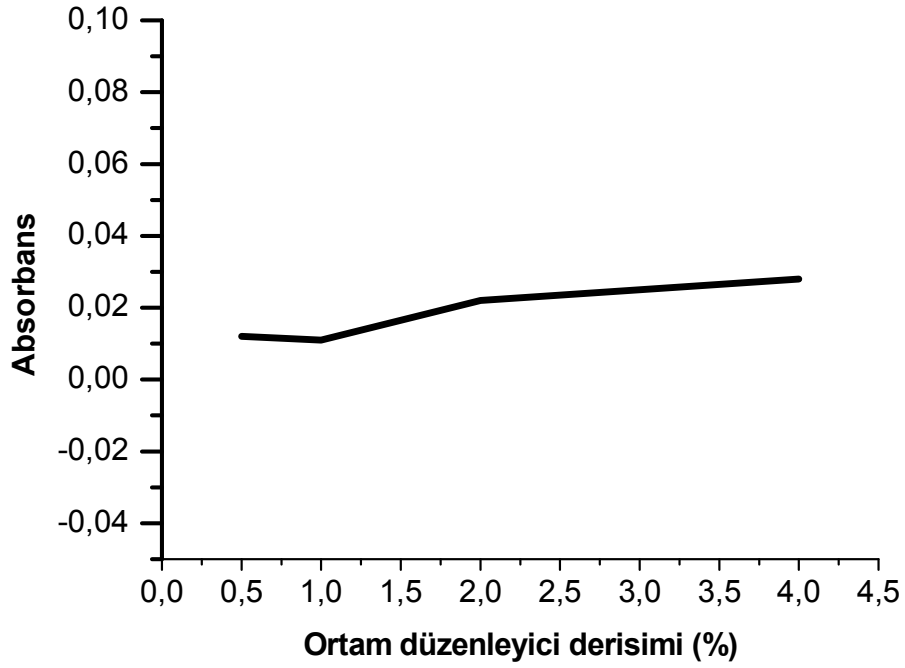
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Diamonyum fosfat, literatürde en çok rastlanan ortam düzenleyicilerden birtanesidir (Mackie, 1987).
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Magnezyum nitrat, literatürde en çok rastlanan ortam düzenleyicilerden bir tanesidir (Passias vd. 2012).
- Soy Metaller, metalik olarak bir çalışmada önerilmiştir (Paudyn ve Van Loon, 1988; Aucelio, Curtius, ve Welz, 2000).
- LaCl_3 , Lantan(III) klorür, sık olmamakla birlikte Sn analizi için önerilmiştir.
- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, Pikrik asit, sık olmamakla birlikte Sn analizi için önerilmiştir (Pinel vd. 1988).
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Potasyum bikromat, bir çalışmada önerilmiştir (Pinel vd. 1986) .
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Palladyum nitrat+diamonyum fosfat karışımı, birkaç çalışmada önerilmiştir (Garcia vd. (2004).
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Palladyum nitrat+ magnezyum nitrat karışımı, birkaç çalışmada önerilmiştir (Barrera vd. 1997).
- $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, Disodyum sitrat, bir çalışmada önerilmiştir.
- Askorbik asit, vitamin C, bir çalışmada önerilmiştir (Zhu vd. 2006).

Bu literatürde verilen ortam düzenleyicilerin yanı sıra, tarafımızdan ek olarak $MgSO_4$, $BaCl_2$ ve $Sr(NO_3)_2$ maddelerinin de ayrıca ortam düzenleyici olarak kullanılıp kullanılmayacağını anlamak üzere çalışma yapılmıştır.

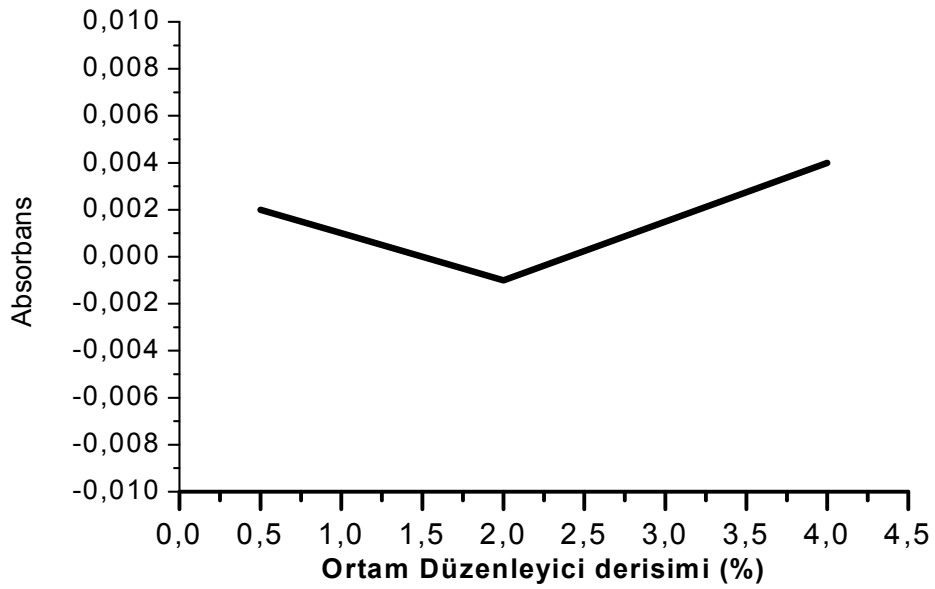
Bu maddelerin literatürde verilen % 1- 6 derişim aralığındaki çözeltileri kullanılarak FAAS yönteminde alev 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltileri ile püskürtüldüğünde elde edilen absorbands değerleri grafik olarak Şekil 3.5.- 3.14 de verilmiştir. FAAS çalışmasının şartları tüm deneylerde aynı tutulmuş, C_2H_2 - hava karışımı , 1,49 dm^3 $C_2H_2/ 10.0$ dm^3 hava karışımı kullanılmış ve cihazın kataloglarında tavsiye edilen 235.50 nm dalga boyunda 0.5 nm slit aralığında çalışılmış, zemin düzeltmesi D_2 lamba yardımıyla yapılmıştır.



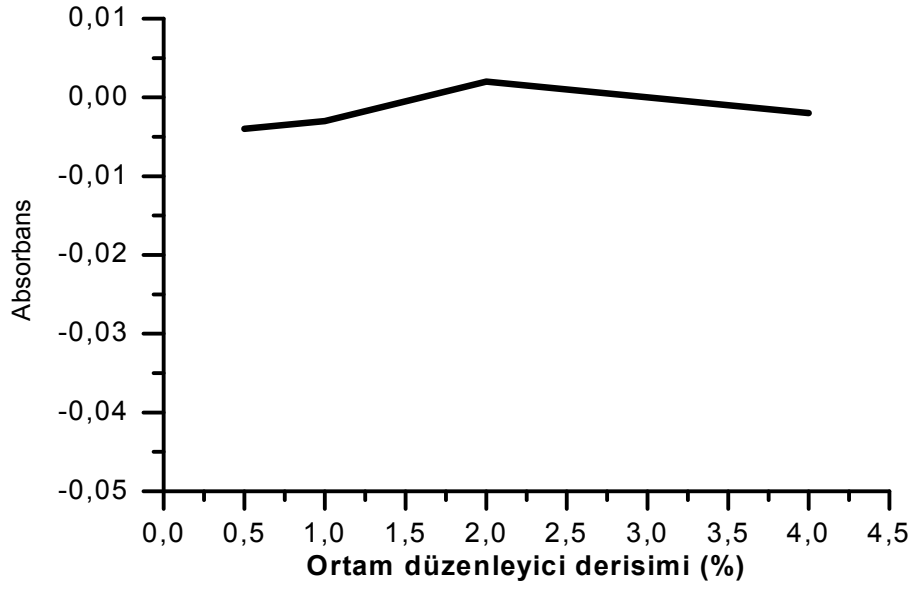
Şekil 3.5. 10 mg/dm^3 standart Sn^{2+} çözeltilisinin değişik derişimlerde $(NH_4)_2HPO_4$, diamonyum fosfat çözeltilisi yanında FAAS ile gözlenen absorbands değerleri.



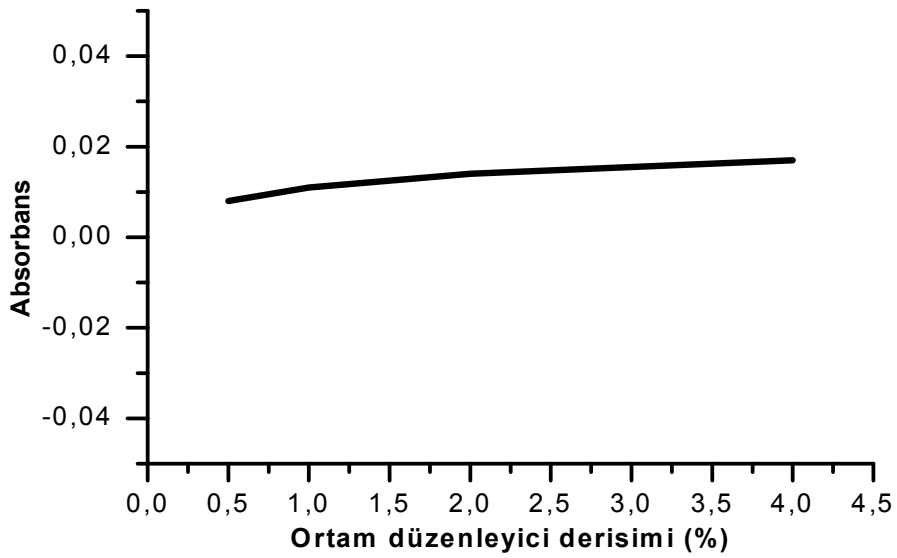
Şekil 3.6. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde Mg(NO₃)₂, magnezyum nitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



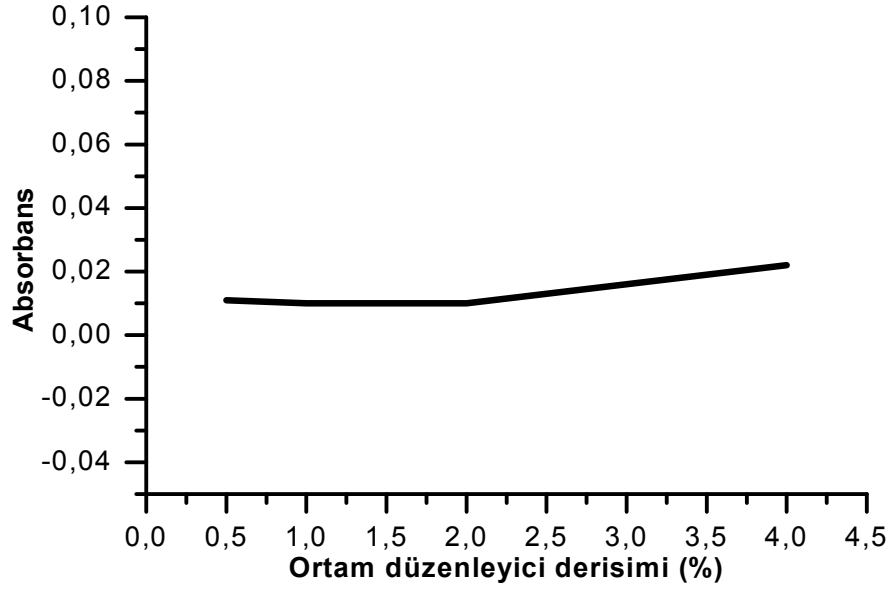
Şekil 3.7. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde LaCl₃, lantan(III) klorür çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



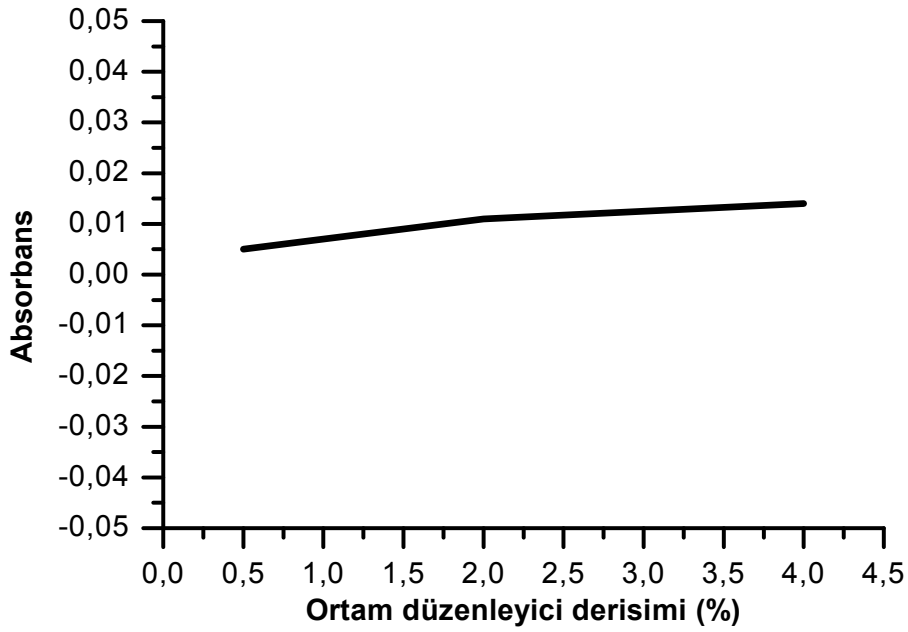
Şekil 3.8. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde K₂Cr₂O₇, potasyum bikromat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



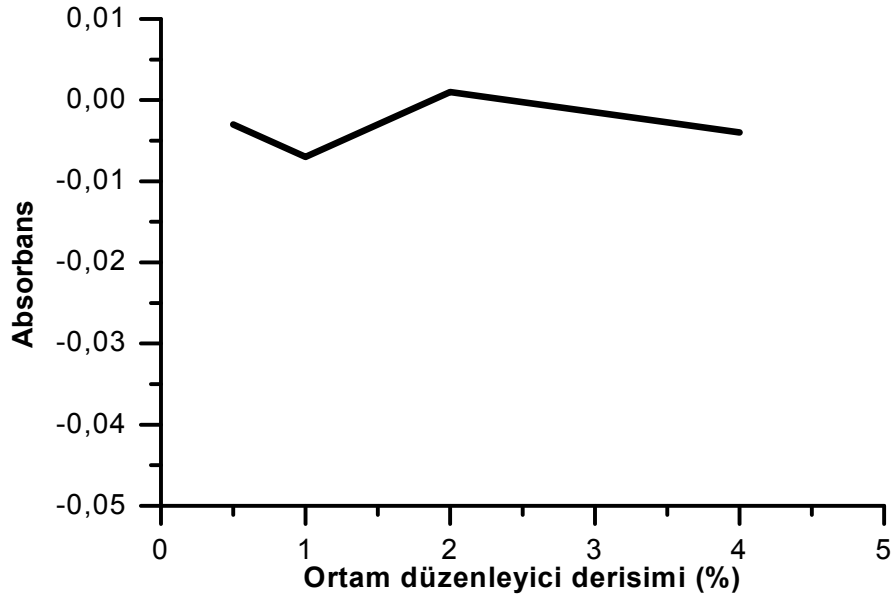
Şekil 3.9. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde MgCl₂ magnezyum klorür çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



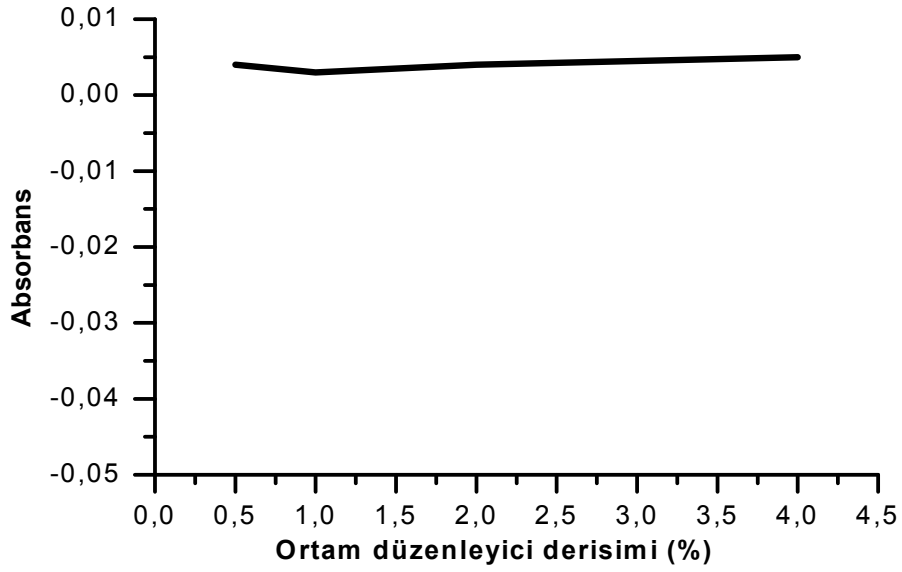
Şekil 3.10. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde MgSO₄, magnezyum sülfat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



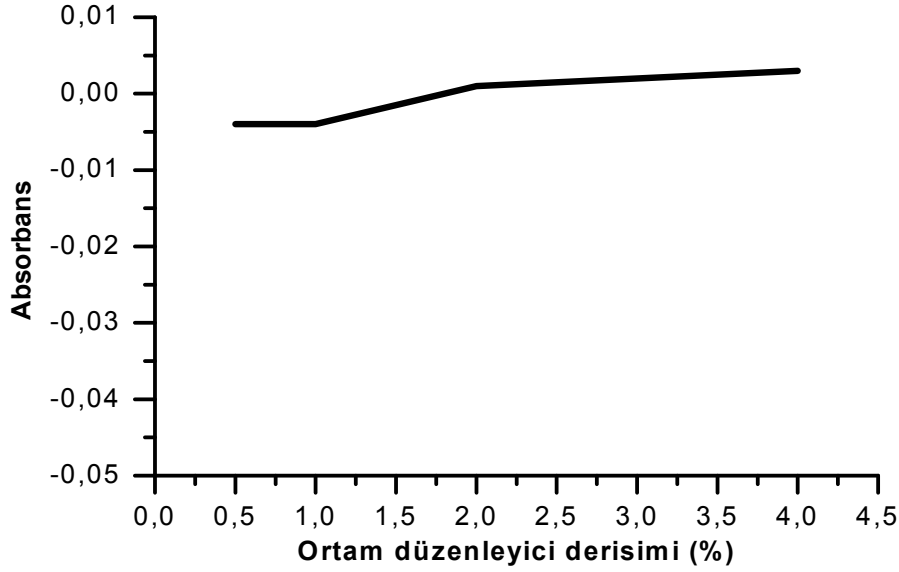
Şekil 3.11. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde Sr(NO₃)₂, stronsiyum nitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



Şekil 3.12. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde BaCl₂, Baryum klorür çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.



Şekil 3.13. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde Cd(NO₃)₂, Kadmium nitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.

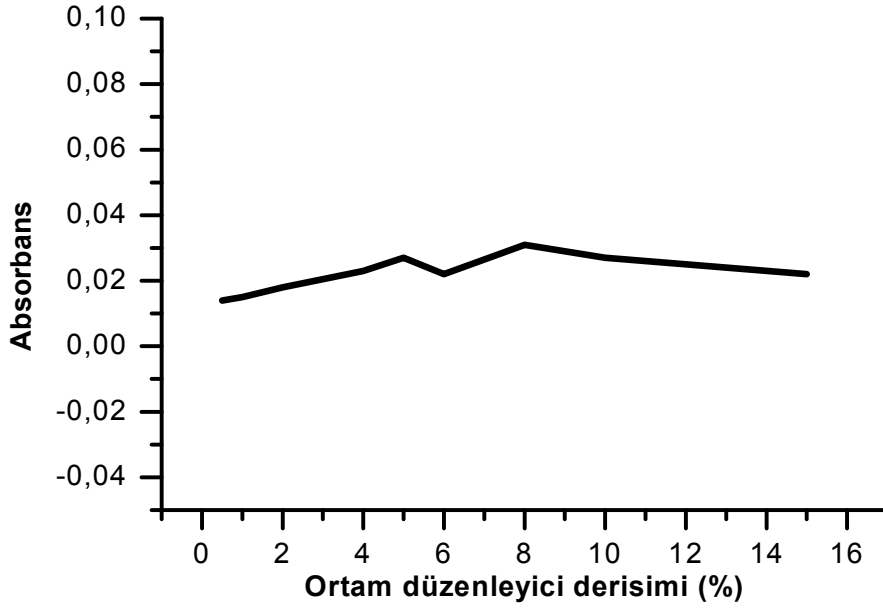


Şekil 3.14. 10 mg/dm³ standart Sn²⁺ çözeltisinin değişik derişimlerde Na₂C₆H₆O₇, disodyum sitrat çözeltisi yanında FAAS ile gözlenen absorbans değerleri.

BaCl₂, Sr(NO₃)₂ ve Cd(NO₃)₂ tuzları literatürde ortam düzenleyici olarak önerilmese de başka analitler için önerildiklerinden tarafımızdan kullanılmışlardır. Grafikler dikkatli incelenecek olursa, FAAS yönteminde yapılan analizler sonucunda dikkate alınabilecek absorbans değerlerinin sadece Mg(NO₃)₂ ve MgSO₄ düzenleyicileri ile elde edileceği görülmektedir. Bu maddeler ortam düzenleyici olarak kullanıldığında en azından 0,04 gibi absorbans değerleri okunurken diğer ortam düzenleyicilerle absorbans değerleri binde birkaç değerde gözlenmiştir. Bu sebepten dolayı çalışmanın bundan sonraki seyrinde Mg(NO₃)₂ ortam düzenleyici olarak kullanılmıştır. Burada şaşırtıcı nokta pek çok literatürde (NH₄)₂HPO₄ ortam düzenleyici olarak önerilse de bu madde ile dikkate alınabilecek bir absorbans veya bir duyarlılık değerinin gözlenememesidir. Bu madde için Pd²⁺ tuzları veya Mg(NO₃)₂ ile birlikte kullanımı önerilmiştir (Elsheimer ve Fries, 1990; Garcia, Jerez, Campillo ve Cordoba, 2004). Ancak paladyum tuzları elimizde mevcut olmadığından maalesef bu karışımın etkisi bu çalışmada belirlenememiştir. MgSO₄ maddesi de yine yüksek denebilecek absorbans değerleri vermekle birlikte AAS yöntemlerinin istemediği sülfat kirliliğini meydana getirmektedir. Özellikle yabancı

iyon etkisi araştırılırken Fe beraberinde anormal denebilecek absorbands değerleri gözleendiği için $MgSO_4$ kullanmaktan çalışmada kaçınılmıştır.

Uygun $Mg(NO_3)_2$ derişimini bulabilmek için % 0,5-%15 arasında $Mg(NO_3)_2$ çözeltileri ile çalışılmış ve aşağıda verilen grafik elde edilmiştir (Şekil 3.15.).



Şekil 3.15. Ortam düzenleyici olarak % 0,5 -% 15 $Mg(NO_3)_2$ kullanıldığında FAAS yönteminde $10 \text{ mg/dm}^3 \text{ Sn}^{2+}$ çözeltilisinde okunan absorbands değerleri.

Deneysel çalışma yaklaşık % 4 -% 8 arasında $Mg(NO_3)_2$ derişimlerinde en yüksek absorbandsın okunduğu tespit edildikten sonra ortamın iyon derişimini çok fazla artırmamak amacıyla bundan sonraki aşamalarda % 4 lük $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi ile çalışılmıştır.

3.1.4.ETAAS Yöntemi İle Gerçekleştirilen Optimizasyon Çalışmaları

ETAAS yöntemi ile çalışmalarda % 4 lük $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi kullanılmış, bunun yanı sıra yine % 4 lük $MgSO_4$ çözeltisi ile de grafit fırında bir tekrar yapılmıştır. Öncelikle literatürde önerilen çalışma koşulları ile çalışılmış ancak literatürdeki çalışma koşullarında çalışmak verimli olmamıştır. Literatürde kül etme basamağında $750-800 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çalışılması önerilmektedir ama bu sıcaklıkta çalışıldığında neredeyse absorbands değerleri dikkate alınamayacak kadar küçük olmaktadır (Zhu vd. 2006). Bu sebepten kül etme basamağı sıcaklıkları en çok 450°C

tutularak çalışılmış ve oldukça yüksek absorbans değerleri okunduğundan kül etme basamağı sıcaklığı 400 °C olarak çalışılmıştır. Grafit fırın çalışmasında (ETAAS) Sn elementi kullanılan en yararlı sıcaklık programı aşağıda verilmiştir.

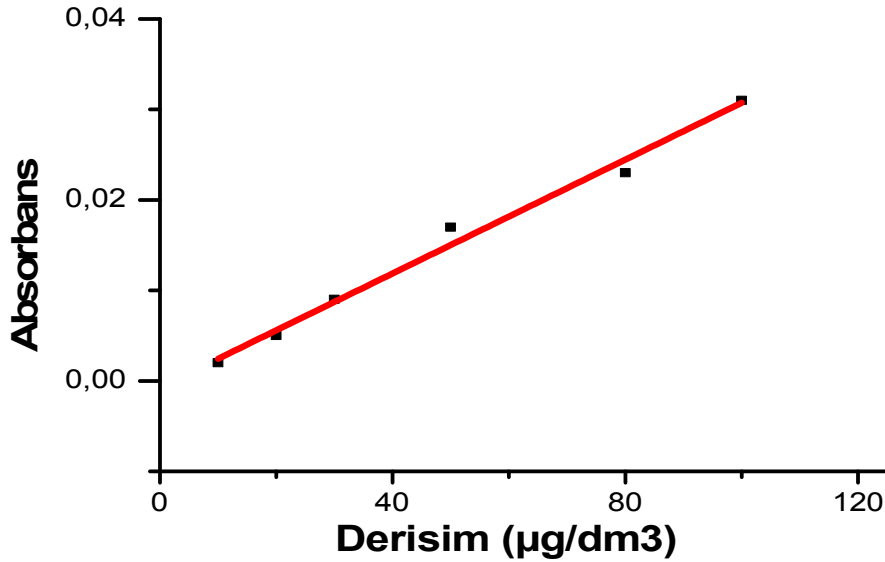
Tablo 3.1. Grafit fırın sıcaklık programı.

Programlama basamağı	Sıcaklık ve bu sıcaklığa ulaşma süresi	Bu basamakta bekleme süresi	Gaz
Çözücünün uzaklaştırılması	80°C/ 10 s	10 s	Ar (6 dm ³ /dakika)
Kurutma	120°C/5 s	10 s	Ar (6 dm ³ /dakika)
Kül etme	400°C/10 s	5 s	Ar (6 dm ³ /dakika)
Kül etme	450 °C/ 5 s	5 s	Ar (6 dm ³ /dakika)
Atomlaşma	2400 °C/1,5 s	0 s	Gaz akışı yok
Okuma	2400 °C	1,2 s	Gaz akışı yok
Temizleme	2500 °C/ 1 s	1,5 s	Ar (6 dm ³ /dakika)

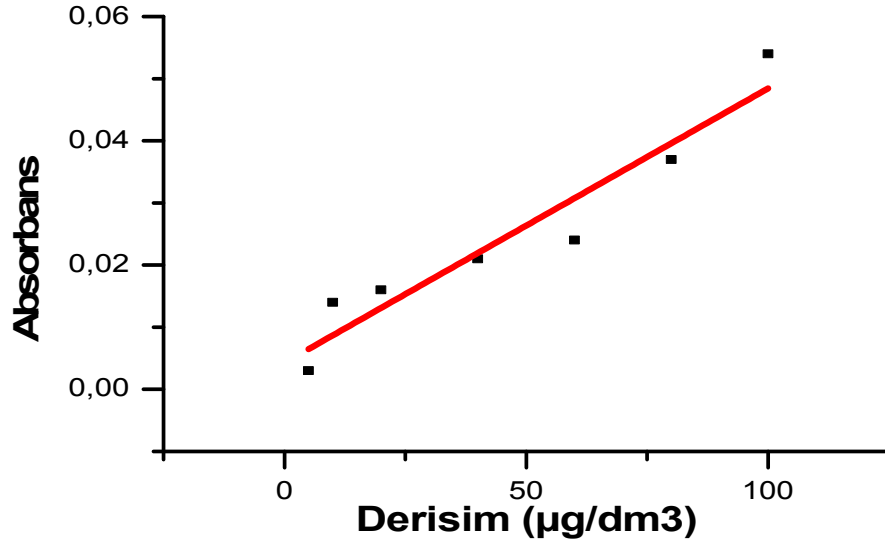
Bu sıcaklık programı ile çalışmada cihazın kalibrasyon modlarından (conc. Least square) derişime bağı en küçük kareler yöntemine göre elde edilen kalibrasyon eğrisi modunda absorbanslar ölçüldü. Düşük derişimlerde absorbans değerindeki dalgalanmalar doğrunun eğiminde dolayısıyla duyarlık değerlerinde kuvvetli değışikliklere neden olduğundan, cihazdan elde edilen kalibrasyon doğruları kullanılmamıştır. Değerlendirmelerde absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri orijin 8.0 model grafik programı kullanılarak çizilmiş ve doğrusal aralık dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Ayrıca yukarıda Tablo 3.1. de verilen sıcaklık programında cihazın verdiği absorbanslar yine üç farklı mod kullanılarak okunmuş ve bunlardan

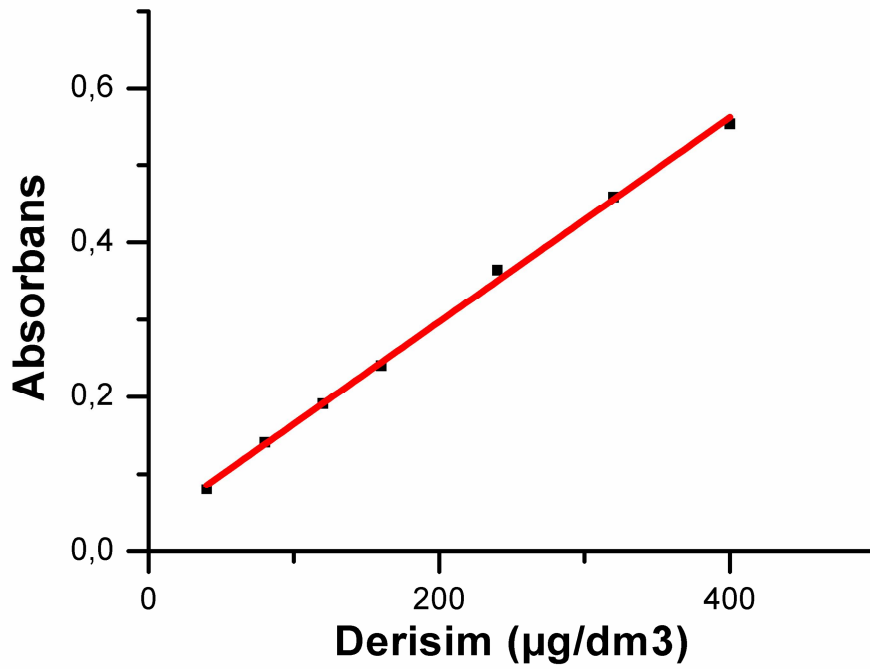
tekrarlanabilirliği en yüksek ve regresyon katsayısı en büyük olan mod seçilmiş ve değerlendirmeler bu mod ile okunan absorbanlara göre yapılmıştır. Kullanılan modlar sırasıyla, integrasyon, pik alanı ve pik yüksekliğidir. Bunlar arasında en faydalı olan pik yüksekliği modu olmuştur, pik alanında tekrarlanabilirlik daha azdır ve absorbanlar genellikle daha küçük bulunmuştur, bu sebepten dolayı değerlendirmeler pik yüksekliği dikkate alınarak elde edilen absorbans değerlerine göre yapılmıştır. Şekil 3.16., 3.17. ve 3.18’de integrasyon, pik alanı ve pik yüksekliği modu ile elde edilen kalibrasyon grafikleri görülmektedir. Dikkat edilirse en yüksek absorbans değerinin pik yüksekliği ile elde edilen verilerde olduğu görülecektir.



Şekil 3.16. İntegrasyon modu ile okunan absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği R=0,9860



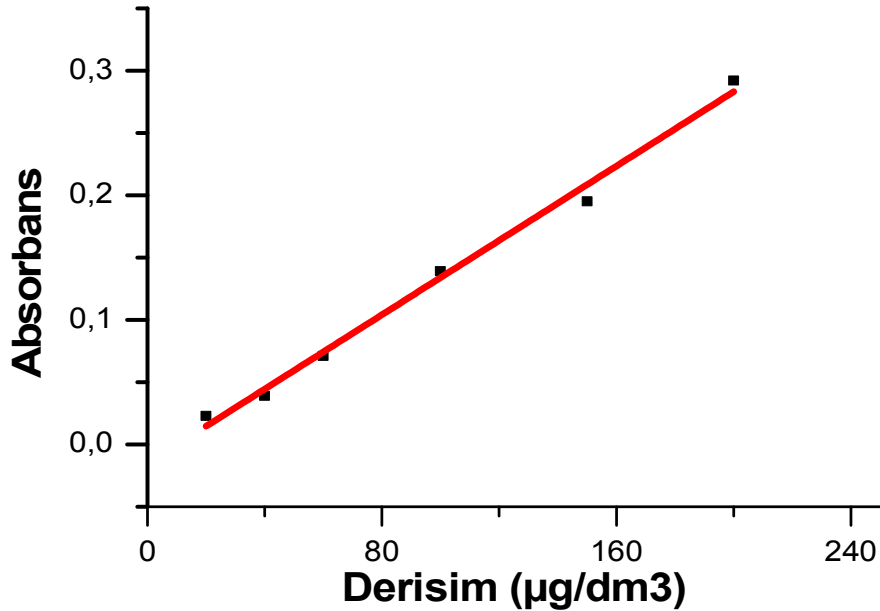
Şekil 3.17. Pik alanı modu ile okunan absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon grafiği R=0,9050



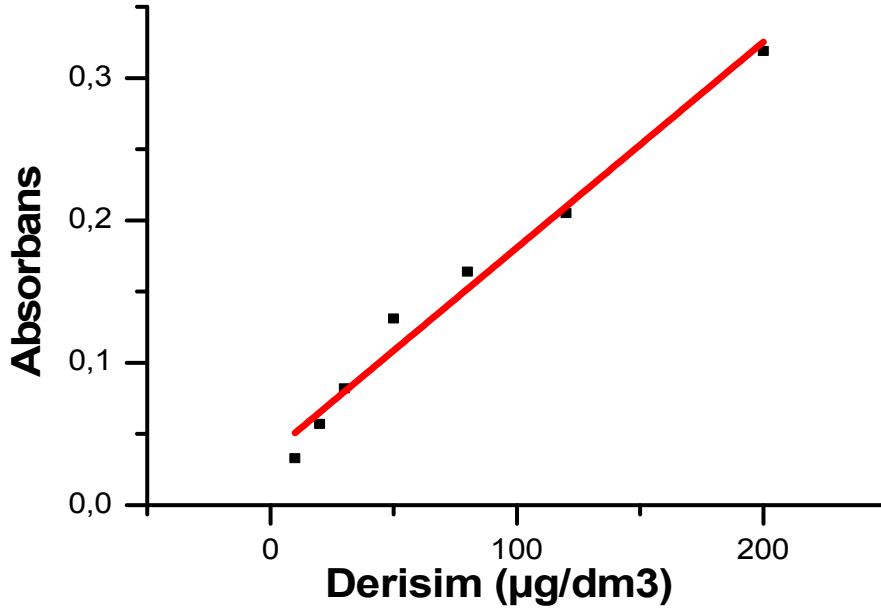
Şekil 3.18. Pik yüksekliği modu ile okunan absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon grafiklerinden bir örnek, R=0,9978.

Yukarıda Şekil 3.16., Şekil 3.17. ve Şekil 3.18'e bakılacak olursa pik yüksekliği modunda çalışıldığında absorbans değerlerinin gerçekten yüksek olduğu dolayısıyla duyarlılığın yüksek olması için bu mod ile çalışılması gerektiği sonucu ortaya çıkmıştır.

Pik yüksekliği modunda tekrarlanabilirlik gerçekten fazladır, pik yüksekliği modu ile farklı zamanlarda çalışıldığında benzer büyüklükte absorbans değerleri elde edilmektedir. Pik yüksekliği ile çalışılarak elde edilen absorbanslarla bulunan kalibrasyon doğruları arasında Şekil 3.18' in yanı sıra; $R=0,9907$, $0,9868$ ve $0,9775$ olan kalibrasyon grafikleri de elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı deneysel kısımda ortam düzenleyici optimizasyonları bu moda göre okunan absorbans değerleriyle yapılmış, SRM ve piyasadan temin edilen lehim örneği de bu moda göre analiz edilmiştir. Burada sadece pik yüksekliği modu ile elde edilmiş olan kalibrasyon grafiğinde derişim değerlerinin yüksek olduğu ($400 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) eleştiri olarak söylenebilir, fakat daha düşük derişimlerde çalışıldığında yine absorbans değerleri yeterince yüksektir. Aşağıda Şekil 3.19 ve Şekil 3.20.'de yine pik yüksekliği moduyla elde edilmiş kalibrasyon grafikleri verilmiştir.

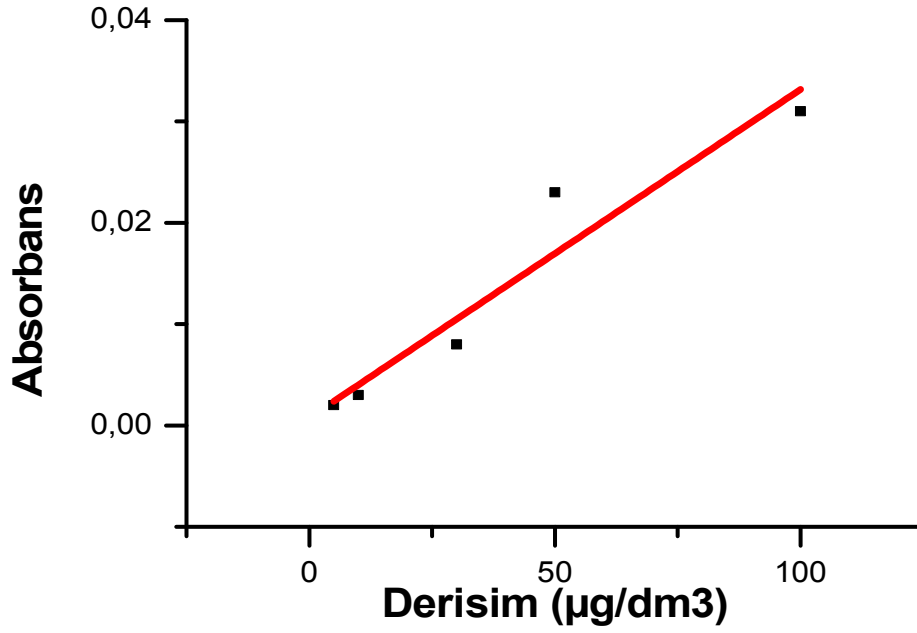


Şekil 3.19. Pik yüksekliği modu ile çalışılarak $20-200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ standartlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği, $R= 0,9907$



Şekil 3.20. Pik yüksekliği modu ile çalışılarak 10-200 µg/dm³ standartlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9775.

ETAAS yöntemiyle Sn analizinde atomlaşma sıcaklığı oldukça kritik bir değerdir. Sn için beklenmedik derecede yüksektir. Sıcaklık programlaması için şartlar belirlenirken dikkati çeken husus; atomlaşma sıcaklığı 2400 °C'nin altında olduğu zaman, absorbans değerlerinin şiddetle azalmasıdır. 1800, 2000 ve 2200 °C atomlaşma sıcaklıklarında absorbans değerleri oldukça düşük kalmaktadır. Aşağıda Şekil 3.21'de 2200 °C ta elde edilen kalibrasyon grafiği görülmektedir.



Şekil 3.21. 2200 °C ta 5-100 µg/dm³ derişim aralığındaki standartlarla elde edilen kalibrasyon grafiği.

Bu nokta belirlendikten sonra çalışmalarda atomlaşma sıcaklığı olarak 2400°C kullanılmıştır.

3.1.4.1. Alt tayin sınırının belirlenmesi

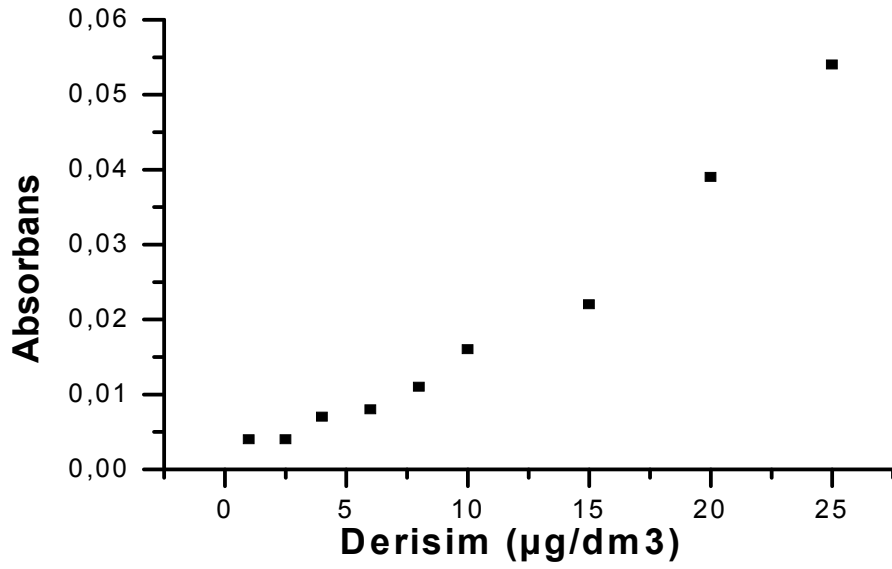
Çalışmada alt tayin sınırını belirlemek için AAS çalışmaları literatürde en çok kullanılan yöntem seçilmiştir. Bu yöntemde, çalışılan şartlarda bir kalibrasyon grafiği elde edilmekte ve bu kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı belirlenip bu doğrunun denklemi hesaplanmaktadır. Daha sonra örnek yerine çok sayıda tanık çözelti enjekte edilerek absorbans değerleri okunmaktadır. Genel kabule göre, tanık çözeltinin absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katından büyük olan absorbans değerleri analite ait kabul edilmektedir. Bu değer gözlenebilme sınırı olarak tanımlanmaktadır (LOD). Kalibrasyon grafikleri dikkatlice incelenirse LOD değeri civarında derişim ile absorbans artışının o bölgede doğrusal olmadığı, grafiğin bu kesiminde kalibrasyon eğrisinin bastırılmış S şeklinde olduğu görülmektedir. Ancak belli bir derişim değerinden sonra kalibrasyon eğrisi doğrusal hale gelmekte ve genelde bu doğrusal aralıkta analizler yapılmaktadır. Bir çok çalışmanın istatistik değerlendirilmesinden elde edilen ortak sonuç ise kalibrasyon

grafiklerinde doğrusal aralığın başlangıcının LOD değerinin 3 veya 3.3 katı civarındaki absorbanlarda başladığıdır. Bu sebepten LOD değerinin 3 katı da tayin sınırı (LOQ) olarak tanımlanmaktadır (Armbruster , Tillman ve Hubbs, 1994 ; Skoog, Holler ve Crouch, 2007). Tanık çözelti %1 HNO₃ ve %1 HCl içeren sulu çözeltidir. Tablo 3.2.'de bu çalışmada tanık çözeltiler ile okunmuş absorban değerleri standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

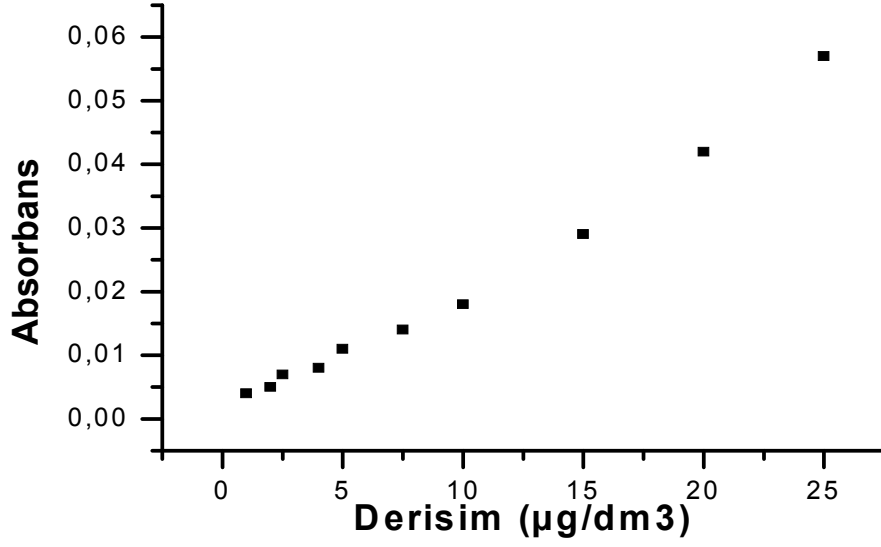
Tablo3.2.Çalışmada alt tayin sınırını belirlemek için ölçülen tanık çözelti absorbanı

Örnek sayısı	Deney 1, ölçülen absorbanlar	Deney 2, ölçülen absorbanlar
1	-0,004	-0,001
2	0,004	-0,003
3	0,005	-0,005
4	0,006	0,007
5	0,001	0,003
6	0,000	0,005
7	0,007	-0,003
8	-0,001	0,006
9	-0,003	0,004
10	0,001	0,005
11	0,003	-0,004
12	-0,004	0,009
13	-0,007	0,006
14	-0,007	0,004
15	0,003	0,003
16	0,003	
17	0,002	
18	0,008	
19	0,005	
20	0,007	
Ort ve st.	0,029/20=0,00145	0,036/15=0,0024
Sapma	$S=[3,52.10-4/19)^{1/2}=0,0043$	$S= [3.16.10-4/14]^{1/2}=0,0047$

Tablo 3.2. de görüldüğü gibi iki çalışma yapılmış, absorbanlar okunmuş ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Burada standart sapmanın ortalamadan büyük olmasının bir anlamı yoktur çünkü idealde ortalamanın sıfır olması gerekir. Pik yüksekliği modunda düşük sayılabilecek derişimlerde ($2,5-25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) çalışılarak elde edilen kalibrasyon grafiklerinden bir tanesinde absorban değerlerinin dağılımı aşağıdaki gibidir (şekil 3.22. ve 3.23.).

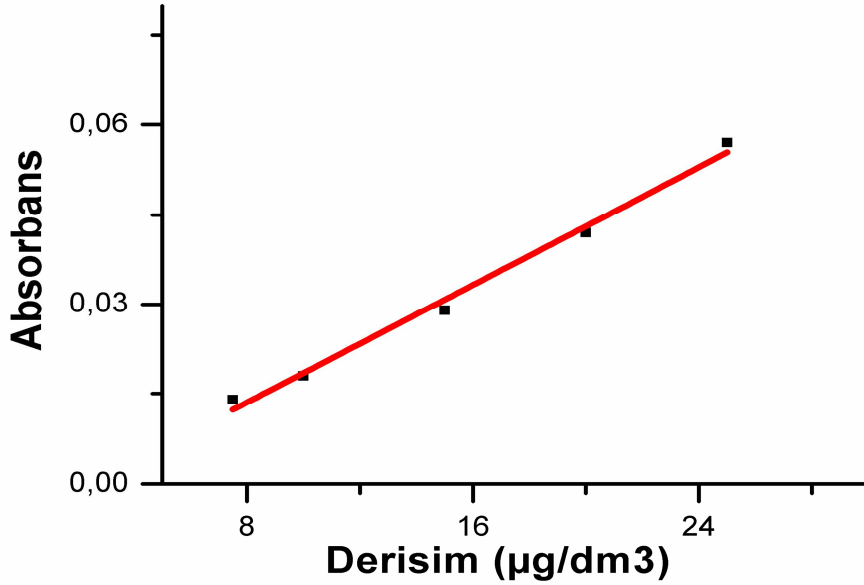


Şekil 3.22. $2,5-25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ derişimler arasında pik yüksekliği modunda ölçülen absorban değerlerinin dağılımı



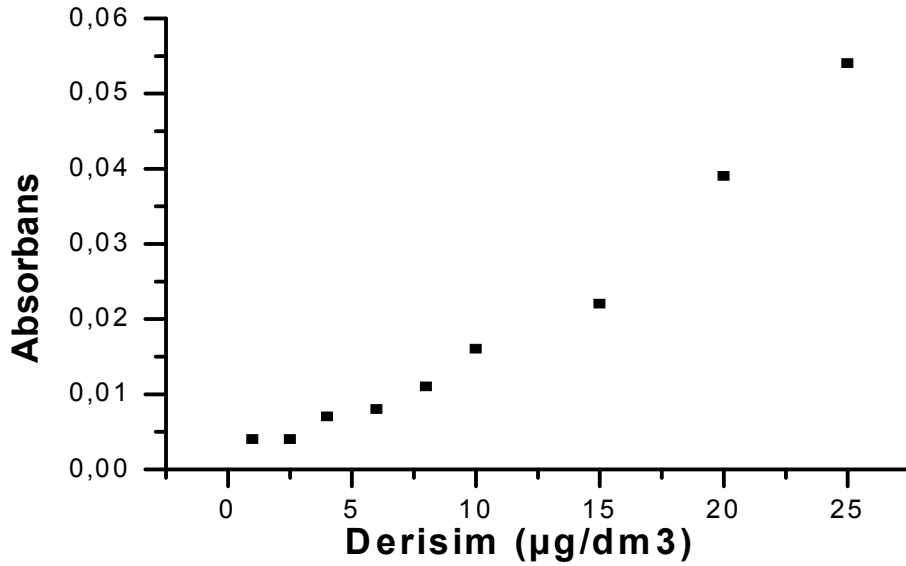
Şekil 3.23. 2,5-25 µg/dm³ derişimler arasında pik yüksekliği modunda ölçülen absorbans değerlerinin dağılımına ikinci örnek çalışma.

Şekil 3.22 ve Şekil 3.23’de 2,5-7,5 µg/dm³ derişim aralığı ile 10-25 µg/dm³ arasındaki derişimlerde derişim ile absorbansın artmasının birbirinden farklı olduğu görölüyor. Aşağıda verilen Şekil 3.24’de ise Şekil 3.23’deki eğrinin doğrusal aralığına rastlayan noktaların dağılımını verilmiştir.



Şekil 3.24. Şekil 3.23’de verilen noktaların doğrusal aralığın başladığı kısımdaki dağılımını, R=0,9894

Görüldüğü gibi 7,5-25 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ derişim aralığında noktaların doğrusallığı daha fazladır ve elde edilen doğrunun regresyon katsayısı, $R=0,9894$ olarak bulunmuştur. Çalışmada daha yüksek derişimler ile elde edilen kalibrasyon grafiklerinden SRM analizinde kullandığımız bir tanesinin denklemi $y=0,00231x + 0,0106$ şeklinde kullandığımız çizim programı (Origin pro 8.0) tarafından hesaplanmaktadır. Yukarıda verilen standart sapmaların 3 katını ve 3.3 katını bu denklemde yerine koyduğumuzda LOD ve LOQ değeri olarak 1.55 ve 4.65 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ değerlerini elde ederiz. Ama bu sonuç çok tekrarlanabilir bir sonuç değildir çünkü her şeyden önce LOD ve LOQ değerleri her deney için sabit değerler değildir ve denklemin kayma değerine şiddetle bağlıdır. Bu sebepten dolayı düşük derişimlerde elde edilmiş kalibrasyon grafiğinin doğrusal kısmının başlangıcını grafikten seçmek daha doğru olur düşüncesindeyiz. Şekil 3.25'te, Şekil 3.22'de verilen noktaların doğrusal kısmı ve doğrusal olmayan kısmı ayrı ayrı gösterilmiştir. Şekil 3.24'e bakılırsa doğrusal kısmın başlangıcının 6-8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ arasında olduğu seçilebilmektedir. Bu çalışmada alt tayin sınırı 7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ civarındadır.



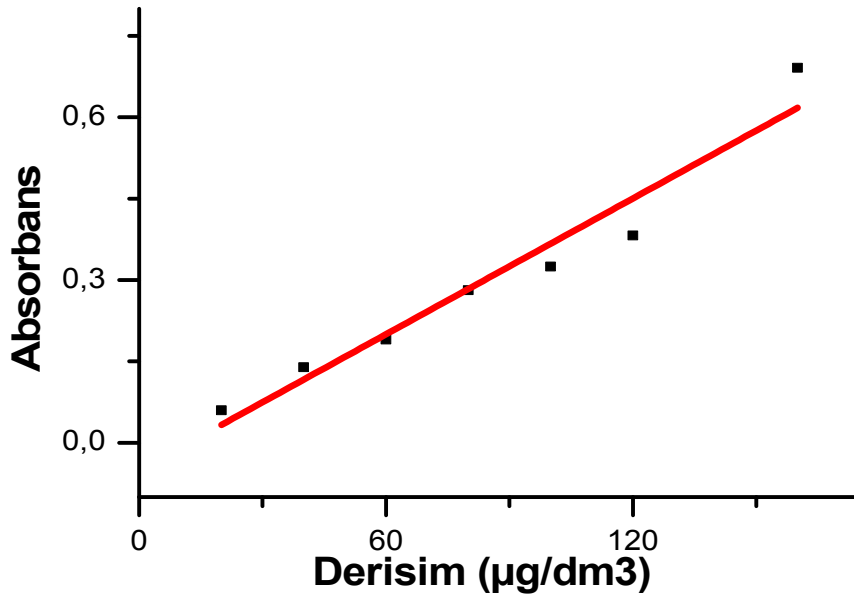
Şekil 3.25. Alt tayin sınırının grafikten tahmin edilebilmesi için çizilen eğri.

3.1.4.2.Bozucu iyon etkilerinin araştırılması

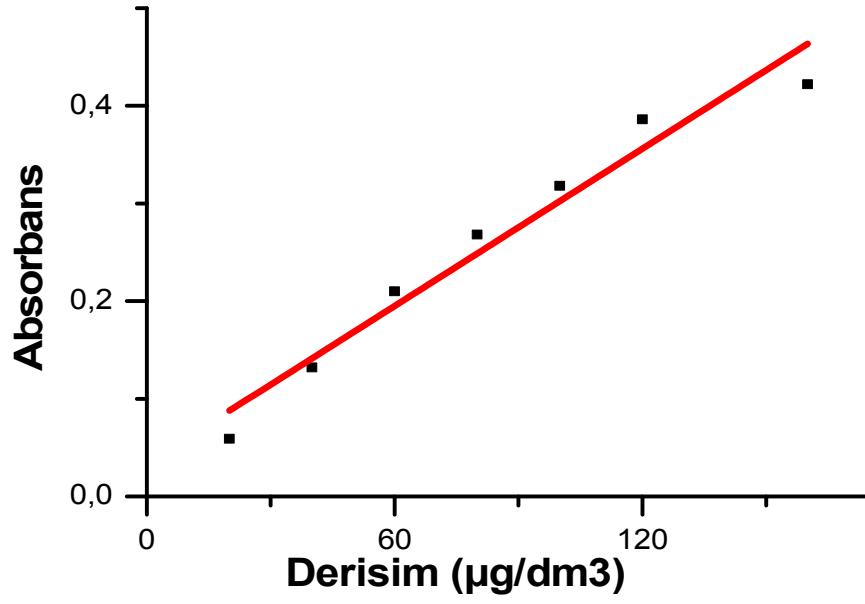
Bozucu iyon olarak toplam 6 tane yabancı iyon etkisi araştırıldı. Seçilen yabancı iyonlar Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarıdır. Bu iyonların

seçilmesinde Sn metali ile alaşım yapılan metaller dikkate alınmıştır. Sn metalinin en sık kullanıldığı alaşımlar Sn-Pb alaşımı olan lehim ve Cu-Sn alaşımı olan bronz alaşımlarıdır. Bu endüstriyel malzemelerin yanında Sn ile kaplanmış teneke gibi malzemelerde dikkate alınarak Sn ile yan yana bulunabilecek metallerin analize olan etkileri araştırılmıştır.

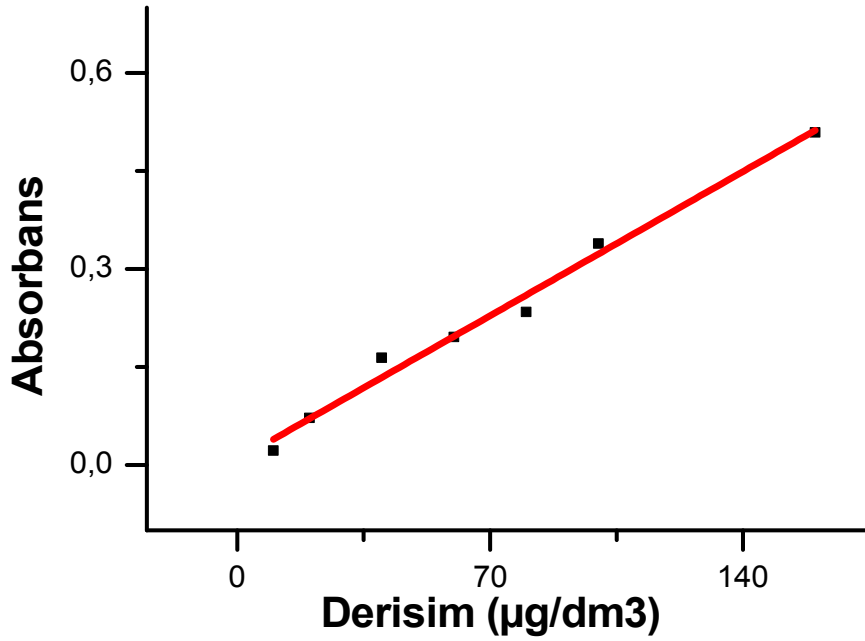
Yaklaşık 10 mg/dm^3 derişiminde yabancı iyon beraberinde yine ETAAS yöntemiyle standart Sn çözeltileri kullanılarak, Sn için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Aşağıda, Şekil 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31 ve 3.32’de, yukarıda verilen metal iyonları derişimi 10 mg/dm^3 iken elde edilen kalibrasyon grafikleri verilmiştir.



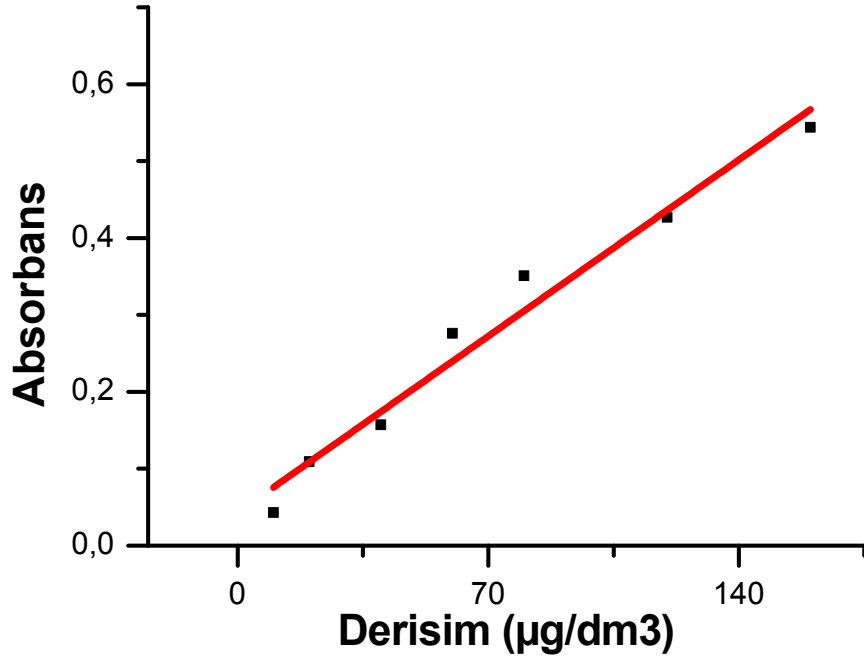
Şekil 3.26. $10 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}^{3+}$ iyonu beraberinde pik yüksekliği modu ile elde edilen kalibrasyon grafiği, $R=0,9378$



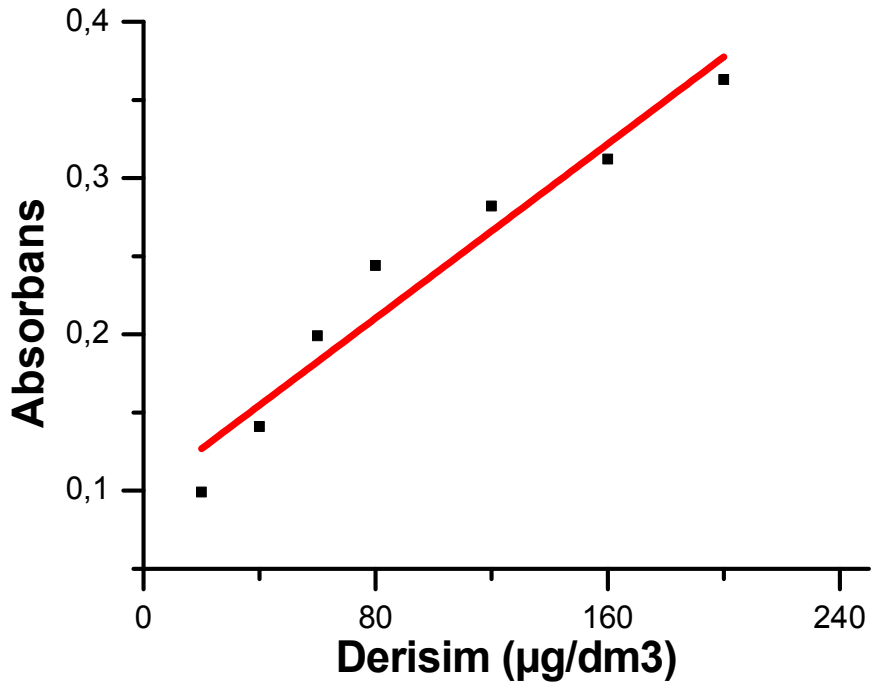
Şekil 3.27. 10 mg/dm³ Ni²⁺ İyonu yanında elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9500



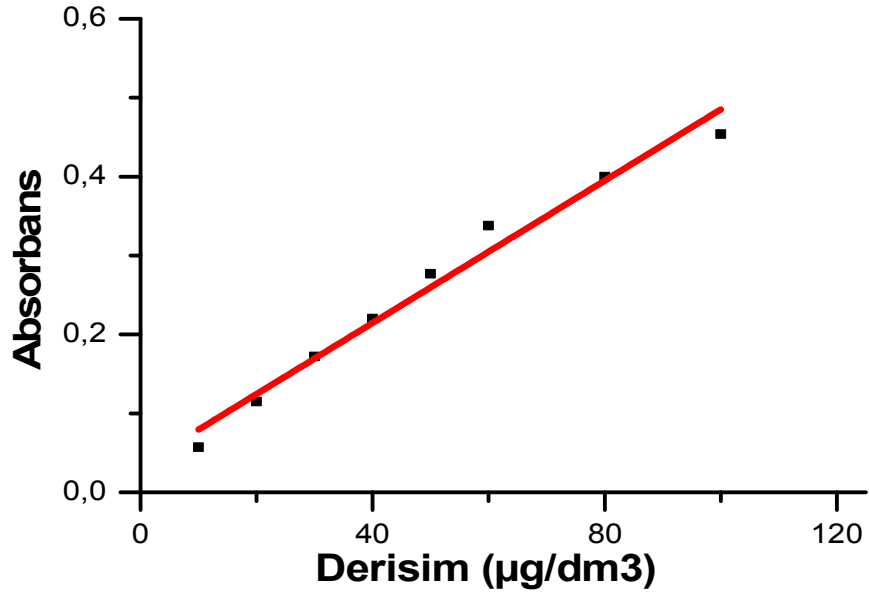
Şekil 3.28. 10 mg/dm³ Cu²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9841.



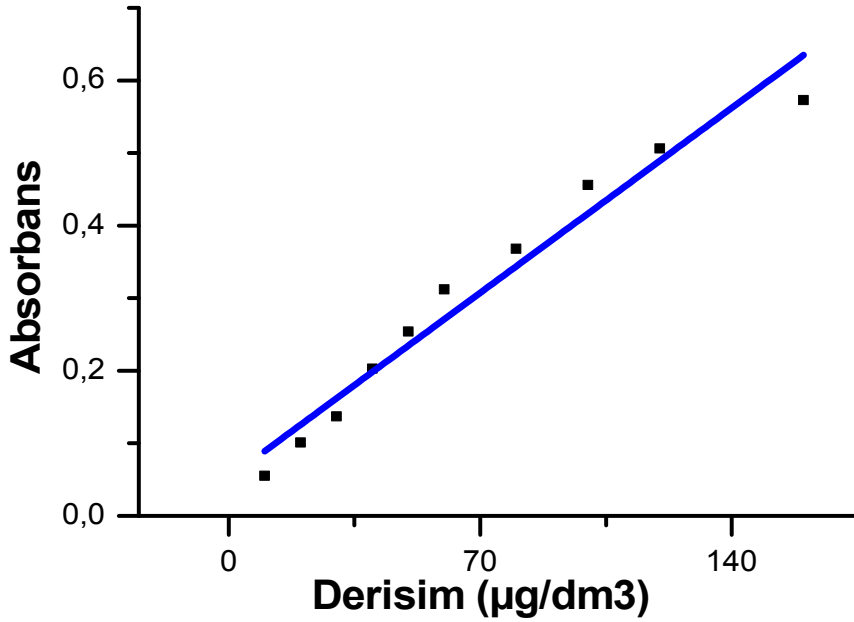
Şekil 3.29. 10 mg/dm³ Zn²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R= 0,9669.



Şekil 3.30. 10 mg/dm³ Cd²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9441.



Şekil 3.31. 10 mg/dm³ Pb²⁺ iyonu beraberinde elde edilen kalibrasyon grafiği, R=0,9732.



Şekil 3.32. 5 mg/dm³ Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ beraberinde elde edilen kalibrasyon eğrisi, R=0,9770.

Kalibrasyon grafiklerinden görüldüğü gibi ETAAS çalışma şartlarında belirtilen 6 iyonun hemen hemen hiç girişim etkisi yoktur denebilir. En yüksek Sn²⁺ derişiminin neredeyse 100 kat fazlası yabancı iyon kullanılmış olmasına rağmen kalibrasyon grafiklerinin formu çok fazla değişmemiştir. Şekil 3.32’de ise bu 6 iyonun hepsi bir arada bulunan ve her birinin derişim 5 mg/dm³ olduğu durumda bile hemen hemen aynı duyarlıkta bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

Şüphesiz ki bu altı iyona bakılarak diğer iyonların girişim etkisinin olmayacağı söylenemez, çalışmamızda Ti, Cr, Co, Mo, Hg gibi elementlerin girişim etkilerinin olup olmadığına dair bir verimiz bulunmamaktadır. Ama bir malzemede Sn ile beraber bulunabilecek metaller çalışılmıştır. Şimdilik bunun yeterli olduğunu düşünüyörüz.

3.1.5.SRM Örnekleri ve Ticari Lehim Örneği İle Yapılan Çalışmalar

SRM olarak iki farklı bronz materyali kullanılmıştır. Kullanılan bronzlar Dr. Höepfner Analysen Substanz marka olup Bronz XXVI ve Bronz XXXII olarak adlandırılmıştır. Standart bronzları üretici firma tarafından bileşim aşağıdaki gibi verilmiştir.

Tablo 3.3. Üretici Firma tarafından verilmiş standart bronz bileşimi

Bronz örneği	Üretici firmanın verdiği bileşim (Doğru değer) % olarak
Bronz XXVI	88.49 Cu 10.04 Sn 0.18 Ni 0.67 Pb 0.53 Zn
Bronz XXXII	86.22 Cu 12.71 Sn 0.94 Pb 0.012 Zn

Gerçek analiz materyali olarak ise Ankara Posta Caddesinden temin edilmiş olan gelişigüzel seçilmiş bir lehim örneği kullanılmıştır.

3.1.5.1.SRM ve lehim örneklerinin çözünürleştirilmesi

Bilindiği üzere Sn, HNO₃ içinde SnO₂ haline dönüşür ve çökelek olarak kalır, bundan dolayı gravimetrik olarak Sn analiz yöntemlerinden bir tanesi Sn'yi SnO₂ halinde çöktürüp yine bu bileşimde sabit tartıma getirmektir. Bronz örnekleri ve ticari lehim örneğinde Sn'in yanında bulunan elementler (Cu, Zn, Pb) HNO₃ içinde kolayca çözümlerinden bronz ve lehim örnekleri sertifikalı HNO₃ (Sigma –Aldrich) kullanılarak çözünürleştirilmişlerdir. Bunun için bir miktar gelişigüzel örnek tartılmış ve 250 cm³'lük bir beher içinde hidrotermal şartlarda 10-15 cm³ HNO₃ içinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözümleridir. Çalışmada Atomik absorpsiyon yönteminde kullanılmak üzere 0.6490 g Bronz XXVI, 0.5689 g Bronz XXXII tartılmış, bu maddeler 15 cm³ sertifikalı HNO₃ içinde yaklaşık 2 saat ısıtılarak çözünürleştirilmiştir. Doğal olarak Cu, Zn ve Pb nitratları halinde çözümlü Sn ise SnO₂ halinde beherin dibinde çökelek halinde kalmıştır. Bundan sonra bir magnetik karıştırıcı elektrikli ısıtıcı yardımı ile, çeker ocakta kuruluğa

kadar buharlaştırılarak tüm HNO₃ fazlası buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bu beherlerin içine 20 cm³ sertifikalı HCl eklenerek yine hidrotermal şartlarda ısıtılarak SnO₂ çözünürleştirilmiştir. Devamında 100 cm³ lük birer balon jöje içine aktarılmış ve son hacmi 100 cm³ olan stok analit çözeltileri elde edilmiştir. Pb oldukça düşük miktarda bulunduğundan PbCl₂'nin çökmeyeceği düşünülmüş ve gerçekten de bir PbCl₂ çökeleği oluşmamıştır. Aynı işlemler 99.1 mg ticari lehim örneği içinde tekrarlanmış ve elde edilen stok analit çözeltisi ETAAS yönteminde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. ETAAS için bu stok çözeltiler çok derişik olduğundan grafit fırın ile çalışmalarda bu stok analitlerden otomatik pipetler yardımıyla 1.0 cm³ çekilip son hacmi 100.0 cm³ olana kadar balon jöjeler içinde seyreltilerek kullanılmışlardır.

3.1.6.Gravimetrik Analizler

Gravimetrik tayinler ikinci bir doğru değer elde etmek amacı ile yapılmışlardır. Gravimetrik tayinler yukarıda belirtildiği gibi SRM ve ticari lehim örneğinin sertifikalı HNO₃ ile muamelesi şeklinde başlatılmıştır. Burada deney sayısı birden fazla olduğu ve stok bir analit hazırlanmayacağı için örnekler 5 haneli terazide dikkatlice behere tartılmış ve üzerlerine HNO₃ eklenerek hidrotermal şartlarda çözünürleştirilmişlerdir. Doğal olarak iki saatlik süre sonunda beherin dibinde SnO₂ beyaz bir çökelek olarak kalmıştır. Bundan sonra beher içine yaklaşık 50 cm³ deiyonize H₂O eklenerek su banyosunda yaklaşık bir saat çökeleğin olgunlaştırılması amacıyla bekletilmişlerdir. Bu sürenin sonunda iyi çekişi olan bir su trompu yardımıyla G5 Gooch krozesinden süzölmüş, 3-4 kez deiyonize H₂O ile yıkanmış ve sonunda etüvde 110 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutulmuşlardır (Gündüz, 1990:260). Bundan sonra tartım sonuçlarından Sn miktarı hesaplanmıştır. SRM ve lehim örneklerinin her birinden 5 tekrar yapılmış ve sonuçlar, "sonuçlar ve öneriler" kısmın da verilmiştir.

3.1.7.XRF Yöntemiyle Analizler

XRF yöntemi; üçüncü bir doğru değer elde edebilmek amacıyla başvurulmuş olan bir yöntemdir. Sadece Dr. Höepfner firmasının verdiği değerlerin ve gravimetrik olarak elde ettiğimiz değerlerin, yani basitçe doğru değer olarak kabul ettiğimiz

değerlerin, bir kez daha doğrulanması için kullandığımız bir yöntemdir. Bu cihaz laboratuvarımızda mevcut olmadığı için Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi bünyesinde bulunan Spectra Marka XRF cihazı kullanılmış ancak tekrarlama olanağı bulamadığımızdan sonuçlarda bir standart sapma hesaplamamız mümkün olmamıştır. Cihazın verdiği sonuçlar, “sonuçlar ve öneriler” kısmında verilmiştir.

3.1.8.Grafit Fırın Sistemi İle Yapılan Çalışmalar (ETAAS)

GBC marka, Avanta PM model ana gövdeye bağlanan ve tamamen bilgisayar kontrollu GF 3000 güç kaynağı ve grafit küvet ekipmanı buna bağlı olan PAL 3000 otoörnekleyici kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Otoörnekleyici üzerinde yıkama için sürekli yenilenen deiyonize H₂O, ortam düzenleyici ve tanık çözelti için stok beherleri bulunmakta ve otoörnekleyicinin enjektörü bilgisayar yardımıyla komutlandırılarak istenen miktarda çözelti çekerek, istenen derişimlerde karışımlar hazırlayıp enjeksiyon yapabilmektedir. Bu noktada en zor işlem enjektörden eklenen çözeltinin damla büyüklüğünün sabit olması ve grafit fırının tam platformunun üzerine damlatılabilmesidir. Çalışmalar esnasında otoörnekleyicinin seyreltmesi söz konusu olduğundan tasarlanan standart derişimleri ve ortam düzenleyici derişimlerinin iki katı büyüklükte çözeltiler hazırlanmış ve cihazda seyreltmeler ona göre yapılmıştır. Örneğin standartların enjeksiyonu esnasında; 100 g/dm³ stok standart, % 8 lik Mg(NO₃)₂ ortam düzenleyici çözeltisi ve seyreltici olarak deiyonize H₂O kullanıldığında, 5 µg/dm³ standart derişimi elde etmek için oto örnekleyici 1 µL stok standart çözeltisi, 9 µL deiyonize H₂O ve 10 µL ortam düzenleyici çekip karıştırmakta ve grafit fırına bu karışımı enjekte etmektedir. Eğer 10 µg/dm³ standart okunacaksa otoörnekleyici bu kez 2 µL stok standart çözeltisi, 8 µL deiyonize H₂O ve 10 µL ortam düzenleyici çekip karıştırmakta ve enjekte etmektedir. 50 µg/dm³ standardı okurken cihaz 10 µL stok standart ve 10 µL ortam düzenleyici karıştırıp enjeksiyon yapmaktadır. Standart çözeltiler direkt % 4 lük Mg(NO₃)₂ çözeltisi içinde de hazırlanabilirdi ve her birini teker teker enjekte etmesi sağlanabilirdi. Ancak bu şekilde çalışmak, zamandan tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca seyreltmelerden doğacak analizci hatalarını ortadan kaldırdığı için cihazın kendi otomiks yapması tercih edilmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Sn elementi, giriş kısmında da belirtildiği gibi, canlılar için esansiyel elementler sınıfında günümüz itibarıyla yer almadığından (Kaim ve Schwederski, 2004), ve bunun yanı sıra toksik etkileri çok fazla olmadığından, bu elementin analizi üzerine analitik kimya ve biyoinorganik kimya alanlarında literatürde çok fazla veri yoktur. Yeryüzünde bulunma yüzdesi oldukça az olduğundan şimdilik canlılarda bir birikimi söz konusu değildir. Canlı dokularda birikiminin ön planda olmaması analitik kimya literatürlerinde az bulunmasının diğer bir sebebidir (Reilly, 2002:125-130). Ancak Sn elementi uygarlık tarihinde insanların ilk kullanmaya başladığı elementlerden bir tanesidir ve bugün endüstriyel alanda (alaşım üretimi, malzeme üretimi, elektronik sensör üretimi, antifungal maddelerin üretimi gibi alanlarda) sık kullanılan bir elementtir. Bununla birlikte özellikle organo kalay(IV) bileşiklerinin aquatik ortamlarda birikimi ve canlılarda yağ dokularda birikimi üzerine çok sayıda özütleme ve analiz çalışmaları yakın tarihlerde rapor edilmiştir (Gholivand vd. 2008). Atomik Absorpsiyon spektrometreleri üretici firmalar cihazlarını pazarlarken cihaz ile birlikte verdikleri kataloglarda Sn için çalışma aralıkları önermektedirler. Daha önce belirtildiği gibi Sn için hem FAAS hem ETAAS hatta bazı literatürlerde HGAAS yöntemi önerilmektedir (Welna ve Madeja 10.1007). Hemen hemen tüm cihaz üreticilerinin verdiği kataloglarda FAAS yönteminde Sn için çalışma aralığı 1-140 mg/dm³ olarak önerilmektedir. Ancak bu derişimlerde Sn standartları direkt alev püskürtüldüğünde hemen hemen gözle görünür hiçbir absorbans okunmaz. Bu aslında tartışmalı bir durumdur, sebebi Sn(II) iyonunun lüminesans özellik göstermesidir. Klasik nitel (kalitatif) analiz yöntemlerinde Sn(II) belirlemesi için meşhur “parlama deneyi” adı verilen basit bir deney mevcuttur ve sadece Sn(II) iyonlarına özgüdür (Gündüz, 1993:49). Bu deneyde içinde buz-su karışımı bulunan bir deney tüpü analitik derişimlerde Sn(II) içeren çözeltiye daldırılıp bek alevinin en sıcak kısmında 30-60 s tutulursa tüp etrafında mor-mavi bir lüminesans gözlenir ve bu Sn(II) iyonunun varlığını gösterir. Bek alevi sıcaklığında bir lüminesans gözlenip FAAS yönteminde zayıf absorpsiyon aslında biraz şaşırtıcıdır. Zayıf absorpsiyonun nedenine dair bir literatür tarafımızdan bulunamamıştır, fakat bu zayıf absorpsiyonun sebebi düşüncemize göre SnO₂'nin oldukça kararlı olması ve atomlaşmaya engel olmasıdır. SnO₂ termal olarak oldukça dirençli bir moleküldür,

1300 °C civarında hemen hemen hiç buharlaşmaz, 1800 °C civarında da süblimleşir (Hofmann ve Rudorf, 1966). Alev sıcaklığında kullanılan yakıta bağlı olarak değişir ama ne kadar değişse alev içinde 2000 °C üzerinde bir sıcaklık elde etmek ancak $O_2 - C_2H_2$ veya $N_2O - C_2H_2$ kullanarak mümkündür (Knappek vd.2009). Yani yüksek sıcaklık başlığı ve şartları ile çalışıldığında alev içindeki sıcaklığı 2400 °C veya daha yukarı bir sıcaklığa ulaştırmak mümkündür, Sn analizi bu konuda Al, Ti, Cr, Mo ile benzerlik göstermektedir. Ama Hava - C_2H_2 karışımında SnO_2 'yi atomlaştırmak daha zayıf olasılıktır. Bu sebepten dolayı FAAS yönteminde alışlagelmiş Hava - C_2H_2 karışımında Sn tayini başarılı olmaz. Fakat bu durum kitaplarda net bir şekilde yer almamaktadır. Sn analizi için yayınlanmış, validasyonu tamamlanmış, az sayıda çalışma vardır, validasyonun yapıldığı rapor edilen tek bir çalışmaya rastlanmıştır (Passias vd. 2012). Çalışmalar hala devam etmektedir. Bunun yanı sıra TSE kataloglarında hayvan yemlerinde Sn analizi (TS 6421) ve Türk Akreditasyon Kurumu'nun (TÜRKAK) akredite olmuş yöntemler arasında gösterdiği NMKL 190 (Nordic Committee on Food Analysis) standartları, Sn analizini atomik absorpsiyonla önermektedir. TSE, FAAS önerirken; NMKL daha doğru olan ETAAS'yi önermektedir. NMKL 190'da FAAS ile 43-260 mg/dm³ derişimde Sn tayin edilirken ki bu değer, AAS için çok yüksek sayılır, ETAAS için ise 0.1 mg/dm³ derişimde tayinin mümkün olduğunu belirtmektedir (NMKL 190, 2009).

Ancak önerilen yöntemde ortam düzenleyici kullanılması söz konusudur, yani Sn analizi ortam düzenleyici olmadan pek mümkün değildir. Bu çalışma zaten literatürde önerilen ortam düzenleyiciler arasında en uygun olanın seçilmesi amacı ile planlanmıştır. Literatürde 9-10 tane ortam düzenleyici önerilmektedir ancak deneylerimizde bunlardan sadece bir tanesinin, $Mg(NO_3)_2$ 'nin, absorbansı arttırdığını tespit edebildik. Özellikle $(NH_4)_2HPO_4$ sık önerilmesine karşın, bizim çalıştığımız şartlarda absorbans değerlerini hiç etkilememiştir. Çalıştığımız koşullar ise ETAAS yöntemi ile kolayca oluşturulabilen ve sıcaklık programı çok yüksek olmayan şartlardır. Bu sebepten dolayı diğer ortam düzenleyicileri bu çalışma sonucuna göre öneremiyoruz. $Mg(NO_3)_2$ 'in diğer ortam düzenleyicilere göre daha yüksek ve tekrarlanabilir absorbans değerleri vermesinin nedeni, büyük olasılıkla SnO_2 oluşumunu en azından bir süre geciktirmesi olabilir. Mg oksitleyici ortamda,

oksitleyicinin büyük bir kısmını tutarak, kendisi MgO şeklinde oksitlenmektedir. MgO, termal dayanıklılığı oldukça yüksek bir madde olduğundan, ortamda parçalanmamakta ve en azından başlangıçtan sonra bir süre SnO₂ oluşumunu engellemektedir. Bu durumda Sn(II) iyonları nötral hale geçtikten sonra absorbans yapabilecek kadar atomlaşabilmektedir. Sn(II) veya Sn(IV) iyonlarını o ortamda oksitlenmeden tutabilmek mümkün değildir. Sn metalinin kendisinin erime noktası oldukça düşüktür (225 °C) ve çok kolay buharlaşır. Bu sebepten dolayı bu çalışmada kül etme sıcaklığı yüksek seçilmedi, çalışmada kül etme sıcaklığı 400 °C olarak seçilmiştir. Literatürde 800 °C olarak önerilmişse de bu sıcaklıkta önce çalışma başarılı sonuçlar elde edilemediği tez metni içinde belirtilmiştir; sebebi, olası olarak Sn iyonlarının önce metalik hale gelmesi ve atomlaşmadan önce buharlaşıp ortamdan uzaklaşmasıdır. Sn, 2400 °C'ta hava veya bir başka oksitleyici ile muhakkak kararlı SnO₂'ye dönüşmektedir.

Bulduğumuz sonuçları yorumlayacak olursak, sonuçlar bir diğer yöntemle kıyaslandığında mükemmel denebilecek sonuçlar değildir. Sadece Bronz XXVI sonuçlarında gravimetri ile anlamlı bir fark bulunmamıştır, diğer örnekler için istatistik, aralarında anlamlı bir fark var demektir ama fark çok büyük değildir. Sonuçlara bağlı hata olarak bakacak olursak bir tanesi hariç tüm bağlı hatalar % 10 değerinin altındadır. Bazı analitik yöntemlerde örneğin kromatografide alt tayin sınırı belirlerken bağlı hatanın % 10'dan küçük olması bir genel kabul haline gelmiştir. Bu nedenle sonuçlar genel bir bakışla tatmin edicidir denebilir.

Bu çalışmanın sonuçlarını yorumlayacak olursak, aşağıdaki maddeler ortaya çıkmaktadır.

1. AAS yöntemleri ile Sn analizinde, ortam düzenleyici kullanılmazsa herhangi bir sinyal alınamaz, mutlak surette bir ortam düzenleyici kullanılmalıdır. Ortam düzenleyici büyük olasılıkla SnO₂ oluşumunu engellemektedir. Belki indirgen veya inert bir atmosferde deneyler yapılırsa bir absorbans gözlenebilir. ETAAS yönteminde ortamda bolca Ar akışı olduğu için bu durum kısmen söylenebilir ama okuma süresi boyunca (deneylerimizde 1.2 s) Ar akımı kesildiğinden bu belirtilen durum tam olarak gerçekleşmez. FAAS yönteminde ise alev ortamına zaten

oksitleyici katıldığı için SnO₂ oluşumu kaçınılmazdır. Bu sebepten ortam düzenleyici kullanmak şarttır.

2. AAS yöntemleri ile Sn analizine dair literatürde, validasyonu sağlanmış bir yöntem yoktur, çalışmalar birbirinden bağımsız çalışmalardır. Validasyonun gerçekleştirilebilmesi için tekrarlanabilir ve her yerde kolay uygulanabilir yöntemler gereklidir. Bu çalışmanın sonucuna göre valide bir Sn analizi için ortam düzenleyici her ortamda ve tekrarlanabilir sonuçlar veren bir madde olmalıdır. Deney sonuçlarına göre en uygun ortam düzenleyici Mg(NO₃)₂'dir. Bu çalışmada validasyon için önerilebilecek iddialı bir veri birikimi maalesef olmamıştır, çünkü farklı zamanlarda farklı cihazlarla ve farklı SRM kullanılarak yeni verilerin bulunması gerekir. Bu mevcut laboratuvar olanaklarımız dahilinde değildir ama gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte validasyonun sadece Mg(NO₃)₂ kullanılarak yapılabileceği bu çalışma sonuçlarına göre önerilebilir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1.GRAVİMETRİ SONUÇLARI

Gravimetrik analizler, iki SRM ve ticari lehim örneği için 5 kez tekrarlanmış ve bulunan sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 5.1. Gravimetri Sonuçları

Analiz edilen örnek	Gravimetri sonuçları (%)	Ortalama ve standart sapma ($X_{ort} \pm s$)	% 95 güven seviyesinde verilebilecek sonuç $X=X_{ort} \pm (t s/\sqrt{N})$
Bronz XXVI	9.48 – 9.77 – 9.81 – 9.51 – 9.78	9.67± 0.16	$X=9.67 \pm (2.57 \times 0.16/\sqrt{5})=9.67 \pm 0.18$ N=5 için t=2.57 alınmıştır
Bronz XXXII	12.03 – 12.86 – 11.01 – 11.91 – 12.54	12.15± 0.79	$X=12.15 \pm (2.57 \times 0.79/\sqrt{5})=12.15 \pm 0.90$ N=5 için t=2.57 alınmıştır
Lehim	42.36 – 41.17 – 41.56 – 43.08 – 41.73	41.98±0.60	$X=41.98 \pm (2.57 \times 0.60/\sqrt{5})=41.98 \pm 0.69$ N=5 için t=2.57 alınmıştır

5.2.XRF SONUÇLARI

Daha önce belirtildiği gibi XRF cihazına, gelişigüzel seçilmiş katı SRM ve lehim örnekleri verilmiş ve tek nokta üzerinde ölçüm yapılmıştır. Bu sebepten dolayı XRF örnekleri için bir tekrar olmadığından herhangi bir standart sapma ve bir güven aralığı içinde verilebilecek sonuç yoktur. Sadece cihazın tek nokta ile kaydettiği ve bilgisayarın verdiği değerler aşağıda verilmiştir.

Bronz XXVI için bulunan % Sn değeri: % 9.80

Bronz XXXII için bulunan % Sn değeri: % 11.16

Lehim için bulunan % Sn değeri: % 41.49

5.3.ETAAS SONUÇLARI

Çalışmamızın özünü teşkil eden ETAAS ölçümleri yukarıda geniş olarak anlatılan çalışma şartlarında gerçekleştirilmiş ve bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Tablo 5.3. ETAAS Sonuçları

Analiz edilen örnek	ETAAS sonuçları (%)	Ortalama ve standart sapma ($X_{ort} \pm s$)	% 95 güven seviyesinde verilebilecek sonuç $X=X_{ort} \pm (t s/\sqrt{N})$
Bronz XXVI	9.34 – 9.11 – 9.63 – 9.31 – 9.76 – 9.12 – 10.51 (N=7)	9.54 ± 0.63	$X=9.54 \pm (2.57 \times 0.63/\sqrt{7})=9.54 \pm 0.61$ N=7 için t=2.57 alınmıştır
Bronz XXXII	12.39 – 11.23 – 11.36 – 10.76 – 11.03 – 10.22 – 10.41 (N=7)	11.07 ± 0.76	$X=11.07 \pm (2.57 \times 0.76/\sqrt{7})=11.07 \pm 0.74$ N=5 için t=2.57 alınmıştır
Lehim	41.17 – 40.38 – 39.22 – 39.86 – 40.12 (N=5)	40.15 ± 0.95	$X=40.15 \pm (2.57 \times 0.95/\sqrt{5})=40.15 \pm 1.09$ N=5 için t=2.57 alınmıştır

ETAAS sonuçlarını hangi doğru değere göre yorumlamak gerekir? Burada SRM ile verilen sertifikalı değerleri, gravimetri sonuçlarını ve XRF sonuçlarını ayrı ayrı doğru değer kabul edecek olursak aşağıdaki mutlak ve bağıl hata değerleri elde edilir.

- i. Sertifikalı değerler doğru değer kabul edilirse Bronz XXVI ve Bronz XXXII için bağıl ve mutlak hata:

$$\text{Bronz XXVI için } E = X_{\text{sert.}} - X_{\text{ort}} = 10.04 - 9.54 = 0.60 \quad \text{mutlak hata \% } 0.60$$

$$\text{Bağıl hata} = (0.60/9.54) \times 100 = \% 6.29$$

$$\text{Bronz XXXII için ise } E = 12.71 - 11.07 = \%1.64 \text{ mutlak hata}$$

$$\text{Bağıl hata} = (1.64/11.07) \times 100 = \% 14.81 \text{ dir.}$$

- ii. Gravimetri sonuçları doğru değer olarak kabul edilirse , Bronz XXVI, Bronz XXXII ve lehim için mutlak ve bağıl hatalar aşağıdaki gibi bulunur.

$$\text{Bronz XXVI için mutlak hata } E = 9.67 - 9.54 = \%0.13$$

$$\text{Bağıl hata } \% = (0.13/9.54) \times 100 = \%1.36$$

$$\text{Bronz XXXII için mutlak hata } \% , E = 12.15 - 11.07 = \%1.08$$

$$\text{Bağıl hata } \% = (1.08/11.07) \times 100 = \%9.76$$

$$\text{Lehim için mutlak hata } \% , E = 41.98 - 40.15 = \%1.83$$

$$\text{Bağıl hata } \% = (1.83/40.15) \times 100 = \%4.55$$

- iii. XRF sonuçlarını doğru değer kabul edecek olursak Bronz XXVI, Bronz XXXII ve lehim için mutlak ve bağıl hatalar aşağıdaki gibi bulunur.

$$\text{Bronz XXVI için mutlak hata } \% , E = 9.80 - 9.54 = \%0.26$$

$$\text{Bağıl hata } \% = (0.26/9.54) \times 100 = \%2.72$$

$$\text{Bronz XXXII için mutlak hata } \% , E = 11.16 - 11.07 = \%0.09$$

$$\text{Bağıl hata } \% = (0.09/11.07) \times 100 = \% 0.08$$

$$\text{Lehim için ise mutlak hata } \% , E = 41.49 - 40.15 = \%1.34$$

$$\text{Bağıl hata } \% = (1.34/40.15) \times 100 = \% 3.33$$

Görüldüğü gibi bir tek değer dışında bağıl hatalar %10'un altında kalmıştır. Bronz XXXII örneğinde sertifikalı değer dikkate alındığında bağıl hata % 14.81 bulunmaktadır, bunun dışında % 10 değerinin altındadır.

Farklı yöntemler ile bulunanlar arasında, anlamlı bir fark olup olmadığını anlayabilmek için T testi adı verilen istatistik değerlendirmeye başvurulmuştur. Ancak XRF sonuçlarına dair tekrarlanan veriler ve bir standart sapma elimizde olmadığı için, benzer şekilde sertifikalı değerlerinde standart sapması mevcut olmadığı için ETAAS yöntemi ile bulunan sonuçları sadece gravimetri ile bulunan sonuçlarla karşılaştırma ve aralarında anlamlı bir fark olup olmadığını tespit edebilme olanağımız vardır.

T testi için kritik bir t değeri hesaplamak ve bu t değerinin istatistiki olarak belirli bir güven aralığında, verilen t değerinden farkına bakılarak, farkın büyüklüğü veya küçüklüğüne göre karar vermek gerekir.

T değeri, $t = (X_1 - X_2) / \{ S_{\text{birleşik}} \times \sqrt{[(N_1 + N_2) / (N_1 \times N_2)]}$ } eşitliği ile hesaplanır. Burada kullanılan s birleştirilmiş standart sapmadır. N_1 ve N_2 de iki yöntemde yapılan analiz sayıdır. Bu hesaplamadan bulunan t değeri, belli bir güven aralığı ki bu genelde %95 veya daha yukarı bir değerdir ve belli bir serbestlik derecesi için verilen istatistiki t_{kritik} değerinden küçük ise iki yöntemin sonuçları arasında anlamlı bir fark yoktur. Büyük ise iki yöntemin sonuçları arasında anlamlı fark vardır şeklinde yorumlanır. Bizim analizlerimizde gravimetride 5 ölçüm, ETAAS de Bronzlar için 7, lehim için 5 ölçüm yapılmıştır.

Buna göre Bronz XXVI sonuçlarına bakarak önce $S_{\text{birleşik}}$ hesaplanmalıdır.

$S_{\text{birleşik}} = \sqrt{[\Sigma(X_{1\text{ort}} - X_1)^2 + (X_{2\text{ort}} - X_2)^2] / (N_1 + N_2)}$ formülünü kullanarak hesaplamayı yapabiliriz.

Bronz XXVI için $N_1=5$, $N_2=7$ dir ve birleştirilmiş standart sapma, $S_{\text{birleşik}}= 0.43$

$$t = (9.67 - 9.54) / [0.43 \times \sqrt{(5+7)/(5 \times 7)}] = 0.13 / 0.25 = 0.52$$

Bu çalışma için serbestlik derecesini $(5+7)-2= 10$ kabul edersek, literatürde verilen t_{kritik} değerleri % 95 güven seviyesinde 2.23 olarak verilmektedir ve 0.52, 2.23 ten küçük olduğu için iki yöntemin sonuçları arasında fark yoktur denebilir.

Benzer şekilde bronz XXXII için,

$s_{\text{birleşik}} = 0.70$ $t = (12.15 - 11.07) / [0.70 \times \sqrt{(5+7)/(5 \times 7)}] = 1.08 / 0.41 = 2.63$ Görüldüğü gibi bu madde için iki analiz sonucu arasında anlamlı bir fark ortaya çıkmaktadır.

Lehim için ise $s_{\text{birleşik}} = 0.71$ ve $t = (41.98 - 40.15) / [0.71 \times \sqrt{(5+5)/(5 \times 5)}] = 1.83 / .45 = 4.06$

Görüldüğü gibi burada da anlamlı bir fark olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

6.KAYNAKLAR

A. B. Paudyn, J.C. Van Loon, Fresenius J. Anal. Chem., 331 (1988) 707-712 ve R.Q. Aucelio, A.J. Curtius, B. Welz, Sequential Determination of Sb and Sn in used Lubricating oil by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, J. Anal.At. Spectrom., 15 (2000) 1389-1393.

Ajtoni, Z., Szoboszlai, N., Susko, E.K., Mezei, P., György, K., Bencs, L. 2008. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of Arsenic, Cadmium, Copper and Lead content, Talanta (76), 627-634.

Akman, S. 1988. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Uygulamalar, Spektroskopi Sayfa: 88, KTÜ, Basımevi, Trabzon.

Alvarez, M., Moreno, I.M., Jos, A.M., Camean, A.M., Gonzalez, A.G. 2007. Study of mineral profile of montilla moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods, Journal of food composition and analysis, (20), 391-395.

Armbruster, D.A., Tillman, M.D., Hubbs, L.M., 1994. Limit of detection (LQD)/limit of quantitation (LOQ): comparison of the empirical and the statistical methods exemplified with GC–MS assays of abused drugs. Clinical Chemistry 40, 1233– 1238 ve D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/cole, Sixth Edition (2007), p.20-21.

Christian, G.D., Feldman, F.J. 1970. Atomik Absorption Spectrometry Applications. JhonWileyand Sons Inc. , New York.

Connor O Reilly, Metal Contaminations of Food, Blackwell Science, 2002, p.125-130.

Cresser, M.S. 1994. Flame Spectromeri in Environmental Chemical Analysis. The Royal Society of Chemistry, Chambridge.

Çağlar, P. 1980. Potansiyel Kontrollü Elektrolizle Grafit Üzerinde Biriktirilen Elementlerin AAS ile Tayini. H.Ü. Mezuniyet Sonrası Eğitim Fakültesi, Doktora Tezi, Ankara.

Dalton, E.F. and Malanoski, A.J. 1971. Determination of arsenic by atomic absorption by arsine generation into an argon-hydrogen entrained air flame. At Absorption Newslett, 10; 92.

Dugo, G., Pera, L.L., Pellicano, T.M., Bella, G.D., D'Imperio, M. 2005. Determination of some inorganic anions and heavy metals in D.O.C. Golden and Amber

Ebdon, L. 1982. An Introduction Atomic Absorption Spectroscopy. Heyden, London.

Elçi, L. 1983. Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbona Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini. H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Bilim Uzmanlığı Tezi, Ankara.

Fernandez, F.J. and Manning, D.C. 1971. Determination of arsenic at submicrogram levels by atomic absorption spectrometry. At Absorption Newslett., 10; 86.

Fiket, Z., Mikac, N., Kniewald, G. 2011. Arsenic and other trace elements in wines of Eastern Croatia, Food Chemistry, (126), 941-947.

Galgano, F., Favati, F., Caruso, M., Scarpa, T., Palma, A. 2008. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance, *Food science and technology*, (41), 1808-1815.

GBC Operations Manuel , Publication number 01.0810.00, March 1996.

Goulden, P.D. and Brooksbank, P. 1974. Automated atomic absorption determination of arsenic, antimony, and selenium in natural waters. *Anal Chem*, 46; 1431.

Griffin, H.R., Hocking, M.B. and Lowery, D.G. 1975. Arsenic determination in tobacco by atomic absorption spectrometry. *Anal Chem*, 47; 229.

Holak, W. 1969. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Anal Chem*, 41; 1712.

I.G. Garcia, I.A. Jerez, N. Campillo, M.H. Cordoba, Determination of Tin and Titanium in Soils, Sediments and Sludges using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 62 (2004) 413-419.

I.G. Garcia, I.A. Jerez, N. Campillo, M.H. Cordoba, Determination of Tin and Titanium in Soils, Sediments and Sludges using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 62 (2004) 413-419 ve H.N. Elsheimer, T.L. fries, Determination of total tin in silicate rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, 239 (1990) 145-149.

I.N. Passias, V. Ppageorgiu, N.T. Thomaidis, C. Proestos, Development and validation of ETAAS Method for the determination of Tin in Canned Tomato Paste samples, *Food Anal methods*, 5 (2012) 835-840.

J.C. Mackie, Determination of Total Tin and Tributyl Tin in Marine Biological Materials by Electrothermal Atomic absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 197 (1987) 303-308.

J. Knapek, V. Herman, R. Buchtova, D. Vosmerova, Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry, *Czech J. Food. Sci*, 27 (2009) 407-409.

Karadjova, I., Izgi, B., Gucer, S. 2002. Fractination and speciation of Cu, Zn and Fe in wines samples by atomic absorbsion spectrometry, *Spectrochimica Acta, Part B* (57), 581-590.

Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D. 2005. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES, *Food and chemical toxicology*, (43), 293-297.

Lopez, F.F., Cabrera, C., Lorenzo M.L. 1998. Aliminium Levels in Wine, Beer and Other Alcoholic Beverages Consumed in Spain. Sayfa:1-9. Granada, Spain.

M.B. Gholivand, A. Babakhanian, E. Rafiee, Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed miscelle-Mediated Cloud point Extraction Using α -Polyoxymetalate as a Complexing agent by Flamme Atomic Absortion Spectrometry, *Talanta*, 76 (2008) 503-508.

McDaniel, M, Shendrikar, A.D., Reiszner, K.D. and West, P.W. 1976. Concentration and determination of selenium from environmental samples. *Anal Chem*, 48; 2240.

Metcalf, E. 1978. *Atomic Absorpsion Spectrometry and Emission Spectrometry*, John Wiley and Sons Inc., Chichester.

Monasterio, R.P., Wuiloud, R.G. 2009. Trace level determination of Cadmium in wine by on-line preconcentration in a 5-Br-PADAP functionalized wool-packed microcolumn coupled to flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, (79), 1484-1488.

Moreno, I.M., Weller, D.G., Gutierrez, V., Marion, M., Camean A.M., Gonzalez A.G., Hardisson A. 2008. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn, in Red Wine Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy: Evaluation of Preliminary Sample Treatments. *Microchemical Journal* 88. Sayfa:56-61.

Mutic, J., Manojlovic, D., Kovacevic, R., Trifunovic, J., Amaizah, N.R., Ignjatovic, L. 2011. Feasibility of the internal standardization in direct determination of Arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Microchemical Journal*, (98), 11-14.

M. Welna, A.S. Madeja, Evaluation of Optimal Conditions for Determination of Low Tin Content in Fresh and Canned Tomato Samples Using Hydride Generation , *Food Anal. Methods*, DOI 10.1007/212161-013-9608-6.

Nikolakaki, S.G., Kontos, N.K., Katsanos, A.A. 2002. Trace element analysis of Cretan wines and wine products, *The science of the total environment*, (285), 155-163.

NMKL 190 Tin (Sn). Determination in foods by flame or graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS). (NMKL 190, 2009) , son güncelleme 05.06.2014.

Orheim, R.M. and Bovee, H.H. 1974. Atomic absorption determination of nanogram quantities of arsenic in biological media. *Anal Chem*, 46; 921.

Paneque, P., Sotomayor, M.T.A., Gomez, I.A. 2009. Metal content in “Oloroso” sherry wines and their classification according to provenance, *Food Chemistry*, (117), 302-305.

P.B. Barrera, C.B. Alonso, C.G. Sixto, A.B. Barrera, Determination of Tin in Marine Sediment slurries by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357 (1997) 274-278.

Pollock, E.N. and West, S.J. 1972. Determination of antimony at submicrogram levels by atomic absorption spectrophotometry. *At Absorption Newslett*, 11; 104.

Riganakos, A. K. 2003. Comparative Spectrophotometric Determination of the Total Iron Content in Various White and Red Greek Wines, *Sayfa*:637-643.

Rodrigues, S.M., Otero, M., Alves, A.A., Coimbra, J., Coimbra, M.A., Pereira, E., Duarte, A.C., 2011. Elemental Analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin, *Journal of Food Composition and Analysis*, (24), 548-562.

R. Pinel, M.Z. Benabdallah, A. Astruc, M. Astruc, Determination of Tin and Organotin Compounds by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with a new matrix Modifier, *Anal. Chim. Acta*, 181 (1986) 187-193.

R. Pinel, M.Z. Benabdallah, A. Astruc, M. Astruc, Determination of Trace Amounts of Total Tin in Water using Extraction Followed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with an Oxidising Matrix Modifier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 475-477.

Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, 928-930, Ankara.

Sauvage, L., Frank, D., Stearne, J., Millikan, M.B. 2002. Trace metal studies of selected white wines: an alternative approach, *Analytica Chimica Acta*, (458), 223-230.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2001. Principles of instrumental analysis, Saunders College Publishing, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, pp 192-227.

Turgut Gündüz, Kantitatif Analiz Laboratuvar kitabı, Bilge Yayıncılık, 4. Baskı, (1990), sayfa 260.

Turgut Gündüz, Yarı Mikro Kalitatif Analiz, Bilge Yayıncılık, 5. Baskı, 1993 , sayfa 49.

U. Hofmann, W. Rudorf, *Anorganische Chemie*, Friedrich Vieweg und Sohn, 19. Auflage, (1966) sayfa 535.

Welz, B. 1985. Atomic Absorption Spectrometry. Federal Republic of Germany, 43-44, 69-75, 294- 295, 353-354, Weinheim, Germany.

W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganische Chemie*, Teubner, 2004, p.7.

X. Zhu, Xiashi Zhu, B. Wang, Cloud Point extraction for Speciation analysis of Inorganic tin in Water samples by graphite furnace Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrometry*, 21 (2006) 69-73.

Yamamoto, Y. and Kumamaru, T. 1976. Determination of ppb levels of cadmium, lead, and copper in water by carbon-tube flameless atomic absorption

spectrophotometry combined with APDC-MIBK (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate-methyl isobutyl ketone) extraction. *Z. Anal. Chem.*, 281; 353

Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. *Enstrümantal Analiz*. Hacettepe Üniversitesi Basım

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülşah TEKE
Doğum Yeri : Yenimahalle / ANKARA
Doğum Tarihi : 25.06.1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ankara Kurtuluş Lisesi (2006)
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü (2013)
Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Anabilim Dalı (Eylül 2013-.....2015)

Bildiri

“Kalayın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayininde Uygun Ortam Düzenleyici Kompozisyonunun Belirlenmesi” Gülşah Teke, Sevi Öz. 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi , Kahramanmaraş , 2014.

Yayın

Heavy Metal Content of Selected Some Turkish Beers, Sevi Öz, Gülşah Teke, R. Ertan Anlı, Orhan Atakol, International Journal of Scientific and Technological Research journal, (2015), 1, issue 3, manuscript ID: JSTR_2015_170

The Determination of the Most Appropriate Matrix Modifier for Tin Analysis by Electrothermal Atomic Absorption Method, Gülşah Teke, Metehan Yazıcıoğlu, Orhan Atakol, Sevi Öz, International Journal of Scientific and Technological Research journal, (2015), 1, issue 2, , manuscript ID: JSTR_2015_158