

**T.C.**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YARIKLI KUVARS TÜP VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON**  
**SPEKTROMETRİ İLE SU ÖRNEKLERİNDE BAZI METALLERİN TAYİNİ**

**AHMET SOYLAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2018**

**T.C.**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YARIKLI KUVARS TÜP VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON**  
**SPEKTROMETRİ İLE SU ÖRNEKLERİNDE BAZI METALLERİN TAYİNİ**

**AHMET SOYLAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2018**

Tezin Başlığı: Yarıklı Kuvars Tüp Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle  
Su Örneklerinde Bazı Metallerin Tayini

Tezi Hazırlayan: Ahmet SOYLAR

Sınav Tarihi: 25/06/2018

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek  
Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

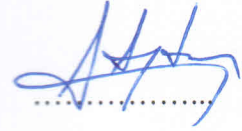
**Sınav Jürisi Üyeleri**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Serap TİTRETİR DURAN**



İnönü Üniversitesi

**Prof Dr. Fırat AYDIN**



Dicle Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Ebru KUYUMCU**



İnönü Üniversitesi



**Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL**

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Yarıklı Kuvars Tüp ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Su Örneklerinde Bazı Metallerin Tayini” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ahmet SOYLAR

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **YARIKLI KUVARS TÜP VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ İLE SU ÖRNEKLERİNDE BAZI METALLERİN TAYİNİ**

Ahmet SOYLAR

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

37 + xv sayfa

2018

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serap TİTRETİR DURAN

Kurşun canlılar için toksik özelliğe sahip bir elementtir. Yüksek seviyelerdeki kurşun maruziyetinde böbrekler ve beyin ciddi zarar görür ve ölümle sonuçlanabilir. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) inorganik kurşun bileşiklerinin insanlarda muhtemel kanserojen olduğunu tespit etmiştir. Bu nedenle eser miktarlardaki kurşun tayini son derece önemlidir.

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAAS) diğer gelişmiş tekniklere oranla düşük duyarlılığa sahip olmasına rağmen eser elementlerin tespitinde kolay uygulanabilir ve daha ekonomik olduğu için halen önemli bir tekniktir. AAAS tekniğinin duyarlılığı çeşitli atom tuzakları kullanılarak önemli ölçüde arttırılmaktadır. Yarıklı Kuvars Tüp (YKT) son yıllarda kullanılan önemli atom tuzaklarından biridir.

Bu çalışmamızda içme sularında kurşun tayini için AAAS tekniğinde YKT kullanılarak duyarlı bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. İlk adımda AAAS tekniğiyle ölçümler yapılmıştır. İkinci adımda kurşun atomlarının ölçüm bölgesinde kalma zamanını uzatmak amacıyla YKT-AAAS tekniği kullanılmış olup AAAS'ye

göre yaklaşık 3 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Üçüncü adımda ise, duyarlılığı biraz daha artırmak için YKT atom tuzağı (AT) olarak kullanılmıştır. Bu aşamada amacımız kurşun atomlarını tekrar atomlaşmadan önce YKT iç çeperinde biriktirip ortama metil izobütilketon (MIBK) püskürterek atomlaşmayı hızlandırmaktır. Bu durumda da AAAS'ye göre 714 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir.

Bu teknik Malatya ilimizde farklı noktalardan alınan içme kullanma suyu örneklerine uygulandı. Uygulama sonuçları Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA), Avrupa Birliği (EC) 1998 ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) standartlarında izin verilen mevzuat limit değerleri ile karşılaştırıldı. Analizi yapılan tüm su örneklerindeki kurşun konsantrasyonları, mevzuat limitlerinin müsaade ettiği aralıkta olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Kurşun, Su, AAS, YKT, Önderiştirme, Atom Tuzak.

## **ABSTRACT**

M.Sc. Thesis

### **DETERMINATION OF SOME METALS IN WATER SAMPLES BY SLOTTED QUARTZ TUBE AND FLAME ATOMIC ABSORPTION SPEKTROMETRY**

Ahmet SOYLAR

İnönü University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

37 + xv pages

2018

Supervisor: Dr. Instructor Serap TİTRETİR DURAN

Lead is an element with toxic properties for living things. In high levels of lead exposure, the kidneys and brain are severely damaged and can result in death. The International Agency for Research on Cancer (IARC) has found that inorganic lead compounds are likely carcinogenic in humans. For this reason, the amount of lead in the work is extremely important.

Flammable Atomic Absorption Spectrometry (AAAS) is an important technique that is easy to implement and economical in detecting trace elements, although it has low sensitivity.

In this study, it was aimed to increase the sensitivity by using Slotted Quartz Tube YKT - AAAS technique for lead in drinking water. In the first step measurements were made with the AAAS technique. In the second step, a sensitivity increase of about 3 times compared to AAAS was achieved using the YKT-AAAS technique in order to extend the residence time of the atoms in the measurement area. In the third step, the lead atoms are

deposited on the inner wall of the YKT before re-atomizing, and then the atomization is accelerated by sputtering methylene isobutylketone (MIBK) to increase the sensitivity slightly. In this case, a sensitivity increase of 714 times compared to AAAS was obtained.

Finally, this method has been applied to samples of drinking water taken from different points in Malatya province. Application results are compared with the legislative limit values permitted by the World Health Organization (WHO), American Environmental Protection Agency (EPA), European Union (EC) 1998 and Turkish Standards Institute (TSE) standards. It has been determined that the lead concentrations in all water samples analyzed are within the range permitted by the legislative limits.

**Key words:** Lead, Water, AAS, YKT, Lead, Atom Trap.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren, danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serap TİTRETİR DURAN'a;

Bilgi ve tecrübeleriyle bu çalışmaya destek veren başta Sayın Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN'a, ve ODTÜ Ataman Araştırma Grubu üyelerine;

Tezin deneysel aşamasında ve yazım aşamasında bana yardımcı olan bölümümüz Yüksek Lisans öğrencilerinden değerli arkadaşım Metin BOZBAĞ'a;

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde 2016/41 No'lu proje ile tüm maddi imkânları sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine; Kimya Bölüm Başkanlığına;

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım süresince de benden desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime;

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen sevgili eşim Pınar SOYLAR'a ve biricik kızım Melis Bahar SOYLAR'a

Teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                               |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                     | iv   |
| ABSTRACT.....                                                                 | vi   |
| TEŞEKKÜR.....                                                                 | viii |
| İÇİNDEKİLER.....                                                              | ix   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                                         | xi   |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                         | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                  | xiv  |
| 1. GİRİŞ .....                                                                | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                                     | 3    |
| 2.1. Kurşun .....                                                             | 3    |
| 2.1.1. Kurşun ve Kurşun Kaynakları.....                                       | 3    |
| 2.1.2. Kurşun ve Sağlık.....                                                  | 4    |
| 2.1.3. Kurşun Analiz Yöntemleri .....                                         | 5    |
| 2.2. Su .....                                                                 | 5    |
| 2.2.1. İçme ve Kullanma Suları.....                                           | 6    |
| 2.2.2. İçme Suyu Standartları.....                                            | 8    |
| 2.2.3. İçme Suyunda Kurşun Analiz Yöntemleri.....                             | 9    |
| 2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....                                   | 10   |
| 2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Tarihçesi.....                    | 10   |
| 2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi.....                                   | 11   |
| 2.4.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....                          | 12   |
| 2.4.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atom Tuzak Teknikleri    | 13   |
| 2.4.1.2. Yarıklı Kuvars Tüp Atom Tuzak (YKT-AT).....                          | 14   |
| 2.4.1.3. YKT-AT-AAAS’de Atomlaşma .....                                       | 15   |
| 2.4.1.4. YKT-AT Tekniğinin Avantajları ve Çalışma Prensipleri.....            | 15   |
| 2.4.1.5. Atom Tuzak Teknikleri ve Bu Tekniklerle Tayini Yapılan Elementler... | 16   |

|      |                                                                                               |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.   | MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                       | 18 |
| 3.1. | Materyaller.....                                                                              | 18 |
| 3.2. | Kimyasallar.....                                                                              | 19 |
| 3.3. | İçme Suyu Örneklerinde Pb <sup>+2</sup> Tayini için Kullanılan Örnek Hazırlama Prosedürü..... | 19 |
| 4.   | ARAŞTIRMA BULGULARI.....                                                                      | 20 |
| 4.1. | AAAS Metodunun Optimizasyonları.....                                                          | 20 |
| 4.2. | YKT-AAAS Metodunun Optimizasyonları.....                                                      | 24 |
| 4.3. | YKT-AT-AAAS Metodunun Optimizasyonları.....                                                   | 30 |
| 5.   | TARTIŞMA VE SONUÇ .....                                                                       | 35 |
| 6.   | KAYNAKLAR .....                                                                               | 37 |
| 7.   | ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                | 39 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|             |                                                                                                                                                                |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1.  | Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şematik gösterimi .....                                                                                        | 11 |
| Şekil 2.2.  | Yarıklı kuvars tüp atom tuzak.....                                                                                                                             | 14 |
| Şekil 2.3.  | Gaz plazmalı ekran kullanarak YKT-AAAS'nin duyarlılığının artırılmasının şematik gösterimi .....                                                               | 17 |
| Şekil 4.1.  | AAAS'de 0.10 M HNO <sub>3</sub> içerisinde hazırlanan 20 mg/L Pb <sup>+2</sup> çözeltisi ile asetilen akış hızının optimizasyonu.....                          | 20 |
| Şekil 4.2.  | AAAS'de 0.10 M HNO <sub>3</sub> içerisinde hazırlanan 20 mg/L Pb <sup>+2</sup> çözeltisi ile bek yüksekliğinin optimizasyonu.....                              | 21 |
| Şekil 4.3.  | AAAS'de 20 mg/L Pb <sup>+2</sup> kullanımı ile asit derişimi optimizasyonu .....                                                                               | 22 |
| Şekil 4.4.  | AAAS metodu için kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                                      | 23 |
| Şekil 4.5.  | AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                               | 23 |
| Şekil 4.6.  | YKT-AAAS'de 0.80 M HNO <sub>3</sub> içindeki 5.0 mg/L Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu.....                           | 25 |
| Şekil 4.7.  | YKT-AAAS'de 0.80 M HNO <sub>3</sub> içindeki 5.0 mg/L Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğı optimizasyonu.....               | 26 |
| Şekil 4.8.  | YKT-AAAS'de 0.80 M HNO <sub>3</sub> içindeki 5.0 mg/L Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu..... | 26 |
| Şekil 4.9.  | YKT-AAAS'de içindeki 5.0 mg/L Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak asit derişimi optimizasyonu.....                                                           | 27 |
| Şekil 4.10. | YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                                  | 28 |
| Şekil 4.11. | YKT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                           | 29 |
| Şekil 4.12. | YKT-AT-AAAS'de 0.7 M HNO <sub>3</sub> 'de 20 ng/mL Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu.....    | 30 |
| Şekil 4.13. | YKT-AT-AAAS'de 0.7 M HNO <sub>3</sub> 'de 20 ng/mL Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğı optimizasyonu..                     | 30 |
| Şekil 4.14. | YKT-AT-AAAS'de 0.7 M HNO <sub>3</sub> 'de 20 ng/mL Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak Organik çözgen hacminin optimizasyonu.....                            | 31 |
| Şekil 4.15. | YKT-AT-AAAS'de 0.7 M HNO <sub>3</sub> 'de 20 ng/mL Pb <sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak Tuzaklama süresinin optimizasyonu .....                               | 31 |
| Şekil 4.16. | YKT-AT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiğı.....                                                                                                               | 32 |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.17. YKT-AT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği..... | 33 |
|---------------------------------------------------------------------|----|

## TABLÖLER LİSTESİ

|            |                                                                                                |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1. | Kurşuna İlişkin Temel Bilgiler.....                                                            | 3  |
| Tablo 2.2. | Dünya su rezervlerinin dağılımı.....                                                           | 6  |
| Tablo 2.3. | İçme kullanma sularının sağlanması gereken parametreler.....                                   | 7  |
| Tablo 2.4. | Suda bulunabilecek elementler için limit değerler.....                                         | 9  |
| Tablo 2.5. | Atomik absorpsiyon spektrometresinin gelişiminde bazı kilometre taşları.....                   | 12 |
| Tablo 3.1. | Yarıklı kuvars tüpün özellikleri .....                                                         | 18 |
| Tablo 4.1. | Pb <sup>+2</sup> tayininde AAAS metodu için optimum koşullar.....                              | 22 |
| Tablo 4.2. | Pb <sup>+2</sup> tayini için AAAS'nin analitik değerlendirmesi.....                            | 24 |
| Tablo 4.3. | Pb <sup>+2</sup> tayininde YKT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar                       | 27 |
| Tablo 4.4. | Pb <sup>+2</sup> tayini için YKT-AAAS'nin analitik değerlendirmesi.....                        | 29 |
| Tablo 4.5. | Pb <sup>+2</sup> tayininde YKT-AT-AAAS metodu için elde edilen optimum koşullar.....           | 32 |
| Tablo 4.6. | Pb <sup>+2</sup> tayini için YKT-AT-AAAS metodunun analitik değerlendirmesi.....               | 33 |
| Tablo 4.7. | YKT-AT-AAAS metodu ile Malatya ilindeki su örneklerinde Pb <sup>+2</sup> tayini sonuçları..... | 34 |
| Tablo 6.1. | Pb <sup>+2</sup> tayini için kullanılan metotların analitik değerlendirmesi....                | 35 |
| Tablo 6.2. | Pb <sup>+2</sup> tayininde YKT-AT-AAAS için doğruluk test sonuçları...                         | 36 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                       |                                                                    |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <b>AAAS</b>           | Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi                           |
| <b>AAS</b>            | Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi                                  |
| <b>AB</b>             | Avrupa Birliği                                                     |
| <b>ASV</b>            | Anodik Sıyırma Voltametrisi                                        |
| <b>AT</b>             | Atom Tuzak                                                         |
| <b>BO-AAS</b>         | Buhar Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi                |
| <b>CO<sub>2</sub></b> | Karbondioksit                                                      |
| <b>DPP</b>            | Diferansiyel Puls Polarografisi                                    |
| <b>EPA</b>            | Amerika Çevre Koruma Ajansı                                        |
| <b>ET-AAS</b>         | Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi                    |
| <b>GE</b>             | Gaz Ekranlı                                                        |
| <b>HO-AAS</b>         | Hidrür Oluşturmalı Absorpsiyon Spektrometrisi                      |
| <b>ICP-AES</b>        | İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi             |
| <b>ICP-MS</b>         | İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi                      |
| <b>ICP-OES</b>        | İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi              |
| <b>İTASHY</b>         | İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik                    |
| <b>LOD</b>            | Gözlenebilme Sınırı                                                |
| <b>LOQ</b>            | Tayin Sınırı                                                       |
| <b>MCFA</b>           | Çok Yönlü Akışkan İçine Enjeksiyon Sistemiyle Analiz               |
| <b>MIBK</b>           | Metil İzobütil Keton                                               |
| <b>N</b>              | Ölçüm Sayısı                                                       |
| <b>NSF</b>            | Ulusal Bilim Vakfı                                                 |
| <b>O<sub>2</sub></b>  | Oksijen                                                            |
| <b>Pb</b>             | Kurşun                                                             |
| <b>R<sup>2</sup></b>  | Regresyon Katsayısı                                                |
| <b>TKEDY</b>          | Tüketicilerce kabul edilebilir ve herhangi bir anormal değişim yok |
| <b>TS</b>             | Türk Standartları                                                  |
| <b>THA</b>            | Tolere Edilebilir Haftalık Alım Düzeyi                             |

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| <b>YKT</b>    | Yarıklı Kuvars Tüp            |
| <b>YKT-AT</b> | Yarıklı Kuvars Tüp Atom Tuzak |
| <b>WHO</b>    | Dünya Sağlık Örgütü           |

## 1.GİRİŞ

Kurşun, insan ve hayvan sağılığı için son derece toksik olarak kabul edilmektedir. Bu yüzden farklı çevresel, gıda ve biyolojik örneklerde kurşun tayiniyle ilgili daha fazla çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Kurşunun insan sağılığını tehdit eden bir metal olduğu ve kanda enzim değışiklikleri, anemi, hiperaktivite ve nörolojik bozukluklar gibi etkileri olduğu bilinmektedir. Açıkça görölüyor ki, farklı çevrelerdeki matrislerde eser seviyelerde kurşun konsantrasyonlarının izlenmesi doğrudan insan sağılığı ile ilgili yüksek bir öneme sahiptir. Dünya Sağılık Örgütü, WHO, tarafından tüm insan grupları için geçici olarak haftalık alınmasına izin verilen Pb miktarı, vücut ağırlığı başına 0.025 mg/kg olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak WHO, EPA (Amerikan Çevre Koruma Ajansı), AB (Avrupa Birliği) ve diğer otoriteler de dahil olmak üzere, su kalitesini içeren, uluslararası yönetmeliklere göre içme sularında izin verilen maksimum  $Pb^{2+}$  konsantrasyonu 10 ng/mL (WHO ve AB tarafından) ve 15 ng/mL (EPA tarafından) ile sınırlandırılmıştır [1].

Çeşitli örneklerdeki kurşunun eser düzeylerinin tayini için, AAAS, ET-AAS, ICP-AES, ICP-MS gibi birkaç farklı analitik teknik kullanılmaktadır [2]. AAAS seçiciliği, düşük maliyet ve kolay cihaz kullanımı nedeniyle çevresel katı ve sıvı örneklerde eser düzeydeki ağır metal iyonlarının tayini için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [3].

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAAS) benzer birçok metoda göre daha düşük duyarlılığa sahip olmasına rağmen hala önemli bir analiz metodudur. Çünkü bu teknik, özellikle metal tayininde kolaylıkla ve ekonomik bir şekilde uygulanabilmektedir. AAAS metodunun gözlenebilme sınırını mg/L düzeyinden ng/mL düzeyine indirebilmek amacıyla son yıllarda atom tuzakları kullanılmaya başlanmıştır [4].

AAAS tekniğinin gözlenebilme sınırı mg/L düzeyindeyken atom tuzakları kullanıldığında bu değeri ng/mL düzeyine ulaşmaktadır. Yarıklı kuvars tüp (YKT), bu atom tuzaklarından biridir; uçucu element tayininde kullanılır, ekonomiktir, ticari olarak mevcuttur ve basit bir kullanıma sahiptir [5].

Bu çalışmada amaç; AAAS yönteminde YKT-AT kullanarak içme-kullanma sularında kurşun analizi için; hassasiyeti daha yüksek, ekonomik, hızlı, güvenilir ve uzman operatör gerektirmeyen bir analitik tayin yöntemi geliştirmektir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Kurşun

#### 2.1.1. Kurşun ve Kurşun Kaynakları

Kurşun, doğal olarak oluşan bir elementtir. Periyodik tabloda IVA grubunun bir üyesidir. Doğal kurşunun doğada 4 kararlı izotopun;  $^{208}\text{Pb}$  (%51–53),  $^{206}\text{Pb}$  (%23.5–27),  $^{207}\text{Pb}$  (%20.5–23), ve  $^{204}\text{Pb}$  (%1.35–1.5) karışımı şeklinde bulunur. Kurşun izotoplar üç doğal radyoaktif elementlerin kararlı bozunma ürünüdür:  $^{206}\text{Pb}$  Uranyumun,  $^{207}\text{Pb}$  Aktinyumun, ve  $^{208}\text{Pb}$  Toryumun bozunma ürünüdür.

Kurşun üç yükseltgenme basamağı bulunmaktadır: Pb (0), Pb (II); ve Pb (IV). Genellikle doğada Pb (II) şeklinde bulunmaktadır. Pb (IV) normal şartlar altında doğada çok bulunmaz fakat aşırı oksitleyici koşullarda inorganik olarak oluşabilir. Pb (0) doğada nadiren bulunur [6].

**Tablo 2.1.** Kurşuna İlişkin Temel Bilgiler [7]

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| Sembol                    | Pb                      |
| Atom numarası             | 82                      |
| Atom ağırlığı             | 207 atomik kütle birimi |
| Erime noktası             | 327.5 °C                |
| Kaynama noktası           | 1750.0 °C               |
| Yoğunluk 293 K            | 11.34 g/cm <sup>3</sup> |
| Proton ve Elektron Sayısı | 82                      |
| Nötron Sayısı             | 125                     |
| Renk                      | Mavimsi                 |

Kurşun yeryüzünde en bol bulunan ağır metallere biridir. Genellikle kükürt ve oksijen gibi elementlerle birlikte mineral yataklarında Pb (II) olarak bulunur [8]. Korozyon direncinin yüksek olması, yoğunluğu ve düşük erime noktası gibi özellikleri sayesinde boru, lehim ve akümülatör sanayisinde yaygın olarak kullanılır [6].

Kurşun ve inorganik kurşun bileşikler çeşitli ticari ürünler ve boyalar, plastikler, akümülatörler, alaşımlar, böcek ilaçları ve seramik gibi birçok endüstriyel malzemelerin yapımında kullanılır. Kurşun bileşikler ağırlıklı olarak madencilik,

eritme, geri dönüşüm ve atık yakma, endüstriyel emisyonlar gibi antropojenik faaliyetlerin sonucunda çevreye yayılır [8].

Kurşun içme sularına; yüksek asitliğe sahip, mineral içeriği düşük suların geçtiği kurşun içeren su boruları ve tesisat malzemelerinin aşınmasıyla karışır [9].

### **2.1.2. Kurşun ve Sağlık**

Gelişen teknoloji ve beraberinde getirdiği endüstrileşme, günümüzde daha modern bir yaşam sürmenin gerekliliği olarak görülmesine rağmen, toplum sağlığını tehdit eden çok ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu süreç, bir yandan daha iyi bir yaşam düzeyi sağlarken, öte yandan doğal dengenin bozulmasına, hava, su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Kimyasal çevre kirlenmelerinin neden olduğu çok sayıda hastalık insan ve toplum sağlığı için büyük risk oluşturmaktadır. Söz konusu kimyasal kirleticilerden biri de en toksik elementlerden biri olan, çevrede ve canlı organizmasında birikebilmesi nedeniyle birincil kirleticilerden sayılan kurşundur [10].

Metalik kurşun ve bileşikleri toksiktir. İnorganik kurşun ( $Pb^{2+}$ ) ve organik kurşun (alkil kurşun türleri) vücuda solunumla veya deriden adsorpsiyonla girer. Vücuda az ama sürekli alımı daha tehlikelidir. Kurşun ilk olarak kanda eritrositlere bağlanırken sadece çok küçük bir kısmı vücuttan atılır. Onun büyük bir kısmı (yaklaşık %75'i) kemiklerde birikir. Kansızlık, kronik nefrit, beyin zedelenmesi ve merkezi sinir sistemi problemleri, vücutta kurşun birikiminin uzun dönem etkileridir.

1970 yılları boyunca özellikle 1980'lerin başlarında kurşunun insan sağlığı üzerindeki kötü etkilerinde endişe verici artışlar meydana gelmiştir. Aynı dönemde çevre örneklerindeki kurşun türleri ve seviyeleri ilk defa gaz ve sıvı kromatografisi gibi analitik tekniklerle tayin edilerek nitel ve nicel bilgilerde ilerleme kaydedilmiştir. Zehirli olduğu bilinen kurşun bileşiklerinin çevrede, suda, toprakta, balıklarda ve bitkilerde de bulunduğu kesin bir şekilde belirlenmiştir [11].

### **2.1.3. Kurşun Analiz Yöntemleri**

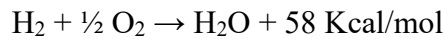
Metaller ve metal bileşikleri canlı organizmalarda önemli fizyolojik ve toksik etkilere sahiptir. Bazı metaller canlı sistemlerde biyolojik faaliyetleri için gerekliyken, bazılarının gerekliliği henüz kanıtlanmamıştır. Hg, Cd ve Pb gibi bazı

ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkiler gösterebilir. Bunlar, biyolojik sistemlerde olumsuz etki gösterme potansiyeline sahiptir.

Çevresel ve biyolojik etkilere ek olarak, hatta metallerin eser konsantrasyonlarda varlığı bile bazı alaşımların fiziksel özelliklerini değiştirebilir. Bu yüzden, çevresel, biyolojik ve metalürjik örneklerde bu tür elementlerin eser ve ultra-eser düzeylerinin belirlenmesi çok önemlidir. Bu gibi tayinlerin arzu edilen tespit düzeyleri çok düşük olduğundan, son derece hassas ve kesinliği yüksek teknikler gereklidir. Ayrıca teknik, hızlı ve kolay uygulanabilir olmalıdır. AAS yıllardır çevresel ve biyolojik örneklerde metal ve metaloidlerin tespiti için, iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Son yirmi yılda, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) çok popüler hale gelmiştir. Ancak AAS, çoğu analitik kimya laboratuvarlarında nispeten ucuz ve kolay uygulanabilir ve aynı zamanda kolay erişilebilir olduğundan hala en yaygın olarak kullanılan yöntemdir [12].

## 2.2.Su

Genel anlamda su; hidrojen ve oksijen elementlerinden oluşan katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilen moleküllü yapı olarak tanımlana bilinmektedir.



Bir diğer tanıma göre su; normal sıcaklık ve basınç altında sıvı halde bulunan renksiz, kokusuz ve tatsız maddedir. Bunun yanında, insanların yaşamsal aktivitelerini yerine getirebilmesi için içtikleri ve diğer gereksinimlerini karşıladıkları suya ise “içme ve kullanma suyu” denilmektedir.

Su canlıların tüm içsel tepkimeleriyle yakından ilgilidir. Suyun yardımıyla gıda maddelerinin, artıklarının çözelti şekline dönüştürülmesi ve bunların vücutta kullanılıp atılması sağlanmaktadır. Bunun yanında, O<sub>2</sub>’nin dokulara, dokulardan ise CO<sub>2</sub>’nin akciğerlere taşınması kanın olağan akım hızı ile ilgili olup, yine bu işlem suyun varlığına bağlanmaktadır. Canlı organizmaların %60-90’ı sudan oluşmaktadır [13].

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak % 2,6’ sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar

halindedir. Tatlı suların az bir bölümü atmosferde buhar, yer kabuğunda yüzey ve yer altı suyu şeklindedir. Dünyamızda mevcut suların yaklaşık miktarı ve dağılımı Tablo 2.2’de verilmektedir [14].

**Tablo 2.2** Dünya su rezervlerinin dağılımı[14]

| Su Kaynağı              | Miktar, km <sup>3</sup> | %       |
|-------------------------|-------------------------|---------|
| Denizler                | 1.348.000.000           | % 97.39 |
| Tatlı Sular             |                         |         |
| • Kutuplardaki buzullar | 27820000                | 2.01    |
| • Yer altı Suları       | 8062000                 | 0.58    |
| • Göller ve nehirler    | 225000                  | 0.02    |
| • Atmosferdeki buhar    | 13000                   | 0.0001  |
| TOPLAM                  | 1384120000              | 100     |

### 2.2.1. İçme ve Kullanma Suları

İçme-Kullanma Suyu; genel olarak içme, yemek yapma, temizlik ve diğer evsel amaçlar ile gıda maddelerinin ve diğer insani tüketim amaçlı ürünlerin hazırlanması, işlenmesi, saklanması ve pazarlanması amacıyla kullanılan, orjinine bakılmaksızın, orijinal haliyle ya da arıtılmış olarak ister kaynağından isterse dağıtım ağından temin edilen ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğinde (İTASHY) Tablo 2.2’deki parametre değerlerini sağlayan ve ticari amaçlı satışa arz edilmeyen sulardır [15].

**Tablo 2.3** İçme kullanma sularının sağlanması gereken parametreler

#### a) Mikrobiyolojik parametreler

| Parametre                  | Parametrik değer (sayı/100 ml) |
|----------------------------|--------------------------------|
| Escherichia coli (E. coli) | 0                              |
| Enterokok                  | 0                              |
| Koliform bakteri           | 0                              |

#### b) Kimyasal Parametreler

| Parametre | Parametrik değer | Birim |
|-----------|------------------|-------|
| Akrilamid | 0.1              | µg/L  |
| Antimon   | 5.0              | µg/L  |
| Arsenik   | 10               | µg/L  |
| Benzen    | 1.0              | µg/L  |

|                                    |           |             |
|------------------------------------|-----------|-------------|
| Benzo (a) piren                    | 0.010     | µg/L        |
| Bor                                | 1         | mg/L        |
| Bromat                             | 10        | µg/L        |
| Kadmiyum                           | 5.0       | µg/L        |
| Krom                               | 50        | µg/L        |
| Bakır                              | 2         | mg/L        |
| Siyanür                            | 50        | µg/L        |
| 1,2-dikloreten                     | 3.0       | µg/L        |
| Epikloridin                        | 0.10      | µg/L        |
| Florür                             | 1.5       | mg/L        |
| <b>Kurşun</b>                      | <b>10</b> | <b>µg/L</b> |
| Cıva                               | 1.0       | µg/L        |
| Nikel                              | 20        | µg/L        |
| Nitrat                             | 50        | mg/L        |
| Nitrit                             | 0.50      | mg/L        |
| Pestisitler                        | 0.10      | µg/L        |
| Toplam pestisitler                 | 0.50      | µg/L        |
| Polisiklik aromatik hidrokarbonlar | 0.10      | µg/L        |
| Selenyum                           | 10        | µg/L        |
| Tetrakloreten ve trikloreten       | 10        | µg/L        |
| Trihalometanlar-toplam             | 100       | µg/L        |
| Vinil Klorür                       | 0.50      | µg/L        |

**c) Gösterge parametreleri**

| Parametre                        | Parametrik Değer    | Birim                        |
|----------------------------------|---------------------|------------------------------|
| Alüminyum                        | 200                 | µg/L                         |
| Amonyum                          | 0.50                | mg/L                         |
| Klorür                           | 250                 | mg/L                         |
| C. perfringens (sporlular dahil) | 0                   | sayı/100 ml                  |
| Renk                             | TKEDY               |                              |
| İletkenlik                       | 2500                | 20 °C'de µS/cm <sup>-1</sup> |
| pH                               | ≤ 9.5-6.5≤          | pH birimleri                 |
| Demir                            | 200                 | µg/L                         |
| Mangan                           | 50                  | µg/L                         |
| Koku                             | TKEDY               |                              |
| Oksitlenebilirlik                | 5.0                 | mg/L O <sub>2</sub>          |
| Sülfat                           | 250                 | mg/L                         |
| Sodyum                           | 200                 | mg/L                         |
| Tat                              | TKEDY               |                              |
| 22 °C'de koloni sayımı           | Anormal değişim yok |                              |
| Koliform bakteri                 | 0                   | Sayı/100 ml                  |
| Toplam Organik Karbon (TOC)      | Anormal değişim yok |                              |
| Bulanıklık                       | TKEDY               |                              |

#### d) Radyoaktivite

| Parametre            | Parametrik değer | Birim   |
|----------------------|------------------|---------|
| Trityum              | 100              | Bq/L    |
| Toplam gösterge dozu | 0.10             | mSv/yıl |

#### 2.2.2. İçme Suyu Standartları

İçme suyunda aranan iki temel özellik, sağlığa zararlı olmaması ve içiminin hoş olmasıdır. Bunu sağlamak üzere, içme kullanma sularının fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve radyoaktif özellikleri standardize edilmiştir. Türk içme suları standardı TS 266, Nisan 2005’de yeniden revize edilmiş ve Avrupa Birliği içme suları standardına uyumlu hale getirilmiştir [14].

Ham ve içme su bileşimleri ile içme su hatlarında kullanılan malzemeler ve bileşimleri; Dünya Sağlık rgt (WHO) ve farklı kuruluşlar (AB, EPA, NSF-Ulusal Bilim Vakfı) tarafından sürekli takip edilmekte ve standartlar günün ihtiyaına göre yenilenerek ortaya konulmaktadır. Bu yolla doğal, sağlık ve hijyen şartlarına uygun içme su iletimi sağlanmaktadır.

İçme su için kritik analiz yapılırsa ülkemizde sürdürülen tartişmaların serüveni rahatça anlaşılır. Örneğin kurşun için 1999’da WHO’nun verdiği maksimum değer 0.05 mg/L iken 2003’te bu, 0.02 mg/L’ ye inmiştir. Nisan 2003’te Japonlar AB’den hızlı davranarak sudaki kurşun limitini 0.01 mg/L’ye indirmişlerdir. AB, bu yeni limit değeri kabul etmiştir ve ülkemizde de benzer indirimlere gidilmiştir (TS 266, Nisan 2005). Tablo 2.3’de suda bulunabilecek muhtelif elementler için limit değerler verilmiştir. [16].

**Tablo 2.4** Suda bulunabilecek elementler için limit değerler[16]

| Analizlenen Parametreler | WHO 1999    | EPA 2003     | AB veTS 266(2005) |
|--------------------------|-------------|--------------|-------------------|
| Bakır                    | -           | 1            | 2                 |
| Civa                     | 0.001       | 0.002        | 0.001             |
| Krom                     | 0.05        | 1            | 0.05              |
| Kadmiyum                 | 0.005       | 0.005        | 0.005             |
| <b>Kurşun</b>            | <b>0.05</b> | <b>0.015</b> | <b>0.01</b>       |
| Arsenik                  | 0.05        | 0.01         | 0.01              |

### 2.2.3. İçme Suyunda Kurşun Analiz Yöntemleri

Çevresel örneklerde  $Pb^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının eser miktarlarının tayini; çevre ve canlı organizmalardaki yüksek toksisite, birikimli ve kalıcı karakterlerinden dolayı büyük önem taşımaktadır [17]. Bu yüzden bu çevrelerde kurşun düzeylerinin takip edilmesi gerekmektedir [2].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO); insanlar tarafından geçici olarak vücuda alınan kurşunun Tolere Edilebilir Haftalık Alım Düzeyini(THA), 0.025 mg/kg olarak belirlemiştir. Su kalitesini içeren, uluslararası yönetmeliklere göre içme sularında izin verilen maksimum  $Pb^{2+}$  konsantrasyonu 10 ng/mL (WHO ve AB tarafından ) ve 15 ng/mL (EPA tarafından) ile sınırlandırılmıştır [1]. Bu nedenle kurşun analizi için yüksek hassasiyete sahip analitik teknikler gereklidir. Bu teknikler; elektro termal atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometri (ICP–AES), anodik sıyırma voltametri (ASV), diferansiyel puls polarografisi (DPP) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi bulunmaktadır (ICP–MS).

Alevsiz AAS tekniklerinin, AAAS' ye göre daha duyarlı bir teknik olduğu bilinmektedir. Ancak alevsiz AAS tekniklerinin girişim eğilimlerinin daha fazla olması, maliyetlerinin yüksek olması ve yavaşlık gibi dezavantajları vardır. AAAS ucuz, hızlı ve uzman operatör gerektirmeyen bir teknik olduğu için çoğu zaman tercih edilebilir [18].

### 2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

AAS, bir atomlaştırıcı tarafından üretilen temel haldeki nötr atomların elektromanyetik ışığı absorplaması temeline dayanır [19].

Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi 60'tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir [13].

AAS teknikleri örnek giriş yöntemleri ve/veya atomlaşma üzerine bağlı olarak pek çok kategoriye ayrılarak sınıflandırılabilir. Bunlar; AAAS, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ET-AAS, buhar oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi, BO-AAS, ve de bu tekniklerin bir veya daha fazlası ile kombine olan teknikler olarak sınıflandırılabilir [20].

### 2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Tarihçesi

Absorpsiyon spektroskopisi ilk olarak 1802 yılında Fraunhofer'in güneş ışınlarını gözlerken, spektrumunda siyah çizgileri bulmasıyla gelişmeye başlamıştır. Fraunhofer bu siyah çizgileri, güneş ışınlarının atmosferde absorplanmasıyla oluştuğu teorisini atmıştır. Ardından Kirchhoff ve Bunsen bu absorplamanın prensiplerini, siyah çizgilerin alkali ve toprak alkali metallere ait olduğunu belirterek açıklamışlardır.

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasındaki ilişkiyi Kirchhoff tespit etmiş, belirli dalga boyunda absorpsiyon yapan maddelerin, aynı dalga boyunda emisyon yaptıklarını da göstermiştir. 1900 yılında ise Plank, her maddenin kendine özgü belirli dalga boylarında ışınları absorpladığını bulmuştur. Kuantum teorisine göre,  $h\nu$  enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa temel seviyedeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha yüksek olan kararsız uyarılmış seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki fark Denklem 2.1'de gösterildiği gibi Plank Eşitliği ile ifade edilir.

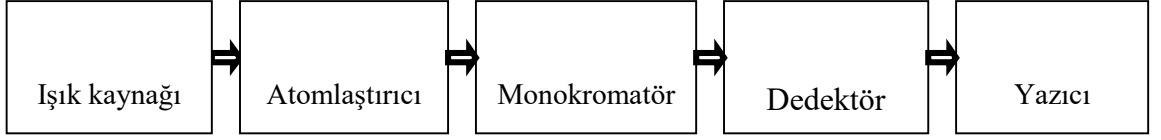
$$E_1 - E_0 = hc / \lambda \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte  $E_0$  ve  $E_1$  temel ve uyarılmış enerji düzeyini;  $h$ , Planck sabitini;  $c$  ışığın hızını ;  $\lambda$  ise dalga boyunu ifade eder [21].

AAS bilim adamlarının güneşin siyah spektrumunu keşfettiğinden beri bilinen analitik bir teknik olmasına rağmen, 1955 yılında eş zamanlı olarak Avustralya'da Walsh'ın ve Hollanda'da Alkemade ve Milatz'ın çok iyi bilinen çalışmalarının yayınlanmasından sonra uygulamalı olarak kullanılan analitik bir teknik oldu. Başlangıçtaki çalışmalarda hava/asetilen alevine nebülizatörden (sisleştirciden) sıvı örnekler püskürtülerek kullanılan yöntem AAAS olarak bilinir [22].

### 2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Atomik absorpsiyon spektrometresi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve verilerin işlenmesi ve düzenlenmesi için bir veri kaydediciden oluşur. Atomik absorpsiyon spektrometresinde oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları ışık kaynağı olarak kullanılır. Atomlaşma alev, grafit fırını ya da ısıtılmış kuvars tüp yardımıyla meydana gelir. Atomlaştırıcı monokromatör ve ışık kaynağının arasında yer almaktadır [1].



**Şekil 2.1.** Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şematik gösterimi

Analitik kimya dünyası Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile 1950’lerin ortalarında tanıştı. Özellikle mineraller, metal ve alaşımların analizi ile ilgili elementlerin tayini, daha sonraları çok önemli bir analitik konu haline geldiği için bu keşfin zamanlaması çok iyi oldu. O günlerde analitik kimyanın ilgi alanı çoğunlukla inorganik örneklerdi. Teknik, ön hazırlık gerektiren spektrofotometrik yöntemlere güçlü bir alternatif olarak analitik kimyacılar tarafından memnuniyetle karşılandı, çünkü bu teknikte numuneyi sulu ortamda hazırlayıp analiz etmek genellikle mümkündü. AAS başlangıçta alev atomlaştırıcılar ile uygulandı; Çoğunlukla hava / asetilen, daha az sıklıkla azot oksit / asetilen alevler popülerdi. Alevli teknikler günümüzde de yaygın olarak kullanılmasına rağmen diğer AAS teknikleri de çeşitli araştırmalarda kullanılmaktadır. AAS ile ilgili kilometre taşları Tablo 2.5’de verilmiştir [23].

**Tablo 2.5** Atomik absorpsiyon spektrometresinin gelişiminde bazı kilometre taşları

| Bulunan Tekniğin Adı                         | Buluş Yılı |
|----------------------------------------------|------------|
| Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi | 1955       |
| Elektrotermal Atomlaştırıcı                  | 1961       |
| Cıva Analizi İçin Soğuk Buhar Tekniği        | 1964       |
| Zeeman Zemin Düzeltmesi                      | 1964       |
| Döteryum Zemin Düzeltmesi                    | 1965       |
| Hidrid Oluşturma Tekniği                     | 1969       |
| Sürekli Işık Kaynaklı AAS                    | 1976       |
| Smith-Hieftje Zemin Düzeltme Tekniği         | 1983       |

Tablo 2.5’de tekniklerin buluş tarihi verilmiştir. Bu tekniklerin ticari olarak pazara sunulma tarihleri farklıdır[23].

#### **2.4.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi**

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) eser elementlerin tespitinde oldukça kullanışlı bir tekniktir. Alevli atomlaştırıcıların en önemli özelliği ucuz, güvenilir ve hızlı olmasıdır [21].

Alevde atomlaşmada örnek ilk olarak, çözeltinin küçük damlacıklarından oluşan sise dönüştürülür. Nebülizör yardımıyla örnek, bir veya daha fazla yanma gazından oluşan yüksek basınçlı bir akışın yardımıyla örneğe daldırılmış kapiler tüpün sonundan geçerek spreycemberine aspire edilir. Yanma gazlarıyla oluşan örnek spreycemberinde karışır ve ardından alevin termal enerjisi sıvıyı buharlaştırarak iyonik, moleküler ve serbest atom buharlarının bek çıkışına ulaşmasını sağlar [20].

##### **2.4.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atom Tuzak Teknikleri**

AAAS tekniğinin duyarlılığı çeşitli faktörler tarafından sınırlanmaktadır. Alevde oluşturulan analit atomları örnek aspirasyonu sırasında ölçüm bölgesi üzerinden hızla ve sürekli olarak geçmektedir. Bir diğer sınırlama ise nebülizasyon/burner veriminin düşük olmasıdır. Aspire edilen örnek çözeltisinin, en fazla % 10' u aleve ulaşır. Atom buharının ışık yolu üzerinde kalma süresinin kısıtlı olması durumunda hassasiyeti geliştirmek için bazı teknikler kullanılmıştır. Matusiewicz bir makalesinde [24], son zamanlarda kullanılan bu teknikleri detaylı olarak bahsetmiştir. Bu tekniklerden biri olan atom-tuzak (AT) tekniği için iki farklı tuzak tasarlanmıştır. Bu tüpler yarıklı kuvars tüp ve su soğutmalı silika tüptür. Bu teknikler ilk kez 1978 yılında Watling tarafından tarif edilmiş olmasına rağmen, bu konudaki bilimsel literatür son zamanlarda artmıştır. Silika soğutmalı tüp AT tekniğinde hassasiyet iyileştirmesi YKT' ye nazaran daha fazladır ancak daha fazla örnek hacmi kullanıldığı için ölçüm süresi YKT tekniğine göre bir ölçüm için yaklaşık iki dakika daha uzar [18].

Silika atom tuzakları kullanılmasının amacı AAAS analizlerinde analitin yerinde(in situ) önderiştirmesini sağlamaktır. Alevli AAS' de duyarlılık artışı elde etmek için yarıklı kuvars tüp ilk Watling tarafından kullanılmıştır [25].

Basit AAAS'den yarıklı kuvars tüp atom tuzak, YKT-AT, aygıtına giden yol üzerinde, adı geçen bazı kilometre taşları vardır. Uzun-yollu absorpsiyon tüpü ve Fuwa'nın tüpü olarak adlandırılan bir aygıt bir metre kadar olabilmekteydi.

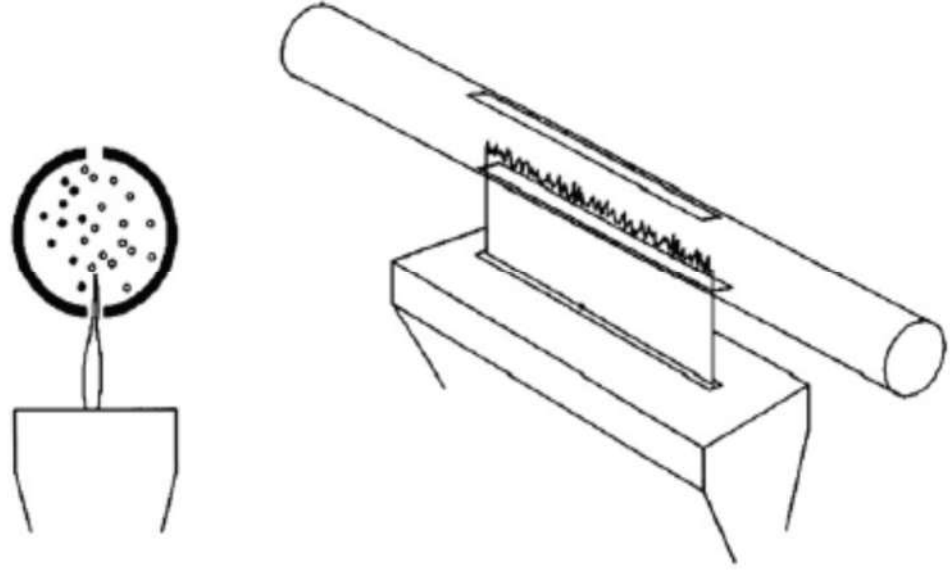
Duyarlılığı geliştirmek için, túbüler bir alevin üst ucu bir silikaya veya ışın kaynağından geçen vikor túbeye yöneltilmişti. İyi bilinen başka bir yaklaşım, geçici bir sinyalin üretilerek elde edilen hızlı bir atomlaşmanın olduğu yerde alev içine mekanik olarak itilen rneėi içeren kaşık gibi nikel bir kap olan Delves'in mikro örnekleme kap yaklaşımı'dır. Alt yüzeyinde bir yarığa sahip olan kuvars bir tp duyarlılığı geliştirmek için yerleştirilen kabın üzerinde konumlandırılmıştır. Aygıt arıtılmamış rneėin 10 µL' sinin kullanımı ile insan kanındaki kurşunun tayini için kullanılmaktadır. Delves kabı elektro termal atomik absorpsiyon spektrometri, ET-AAS, tekniği erişilebilir ve popüler olduktan sonra bile birkaç yıl pek çok laboratuarda kullanılmıştır. Ardından, grafit fırın atomlaştırıcı, tantal örnekleme botları, yarıklı kuvars tp ve Pt rnek atomlaştırıcıları, AAAS'nin duyarlılığını arttırmak için uygun teknikler olarak verilmiştir [20].

#### **2.4.1.2. Yarıklı Kuvars Tp Atom Tuzak (YKT-AT)**

AAAS tekniğinin kullanılmaya başladığı ilk günlerden beri iki önemli dezavantajı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Bu dezavantajlardan biri; örneğin sisteme giriş veriminin nispeten düşük olmasıdır. AAAS' de rneği sprey haline getirmek için bir nebülizatör kullanılır. Fakat rnek miktarının sadece % 1-10'unun alev ortamına taşınması bu teknik için bir dezavantaj oluşturmaktadır, çünkü bu durumda örneğin önemli bir kısmı atomlaştırıcıya ulaşmaz. İkinisi, lm bölgesinde analit atomlarının kalma süresinin kısa olmasıdır. Bu eksikliklerin her ikisi de AAAS tekniğinin duyarlılığını sınırlar. Bu nedenle, AAAS yönteminin hassasiyetini artırmak için çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır [23,26].

AAAS duyarlılığını artırma girişimlerinden biri Watling tarafından önerilmiştir. Sıradan atomizasyon kullanarak iki yarığa sahip bir kuvars tp alev üzerine yerleştirildi ve bu tp içinde atomizasyon sinyalleri gözlemlendi. Bu yarıkların biri altta laminar aleve izin verecek şekilde tasarlanmıştır diğerinin de üstte türbülans için gerekli olduğu tespit edildi. Ag, As, Bi, Cd, Pb Sb, Se ve Sn gibi bazı elementler için, 2-5 kat duyarlılık artışı sağlandı. Kuvars tüpte analit atomlarının alevde oyalanma süresini arttırarak duyarlılık artışı sağlamıştır [26].

Sekil 2.2' de YKT temsili olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.2** Yarıklı kuvars tüp atom tuzak [20]

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi yarıklı tüp atom tuzağı (YKT-AT) olarak adlandırılan sistem ile, optik bir yoldaki atomların tutulması sağlanmaktadır ve son zamanlarda bu teknik popüler olmaya başlamıştır. Bu atom tuzağı için materyal olarak kuvars seçilmesinin nedeni; kuvarsın yeterince yüksek bir erime noktasına ve düşük bir termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Duyarlılık artışının nedeni analit atomlarının düşük alev hızında optik ışın yolunda kalma sürelerinin artmasıdır. Ayrıca, daha kararlı bir kimyasal ortam nötr atomların sayısını artırır ve dolayısıyla duyarlılık da artar [18].

#### **2.4.1.3. YKT-AT-AAAS'de Atomlaşma**

YKT-AT-AAAS'de atomlaşma iki başlık altında incelenebilir;

##### ***Alev değişim tekniği***

Ertaş ve arkadaşları tarafından alev değişim tekniğini tanımlanmıştır. Alev değişim tekniğinde toplam yakıt akışını kontrol etmek için yakıt düzenleyici, asetilen akışını kontrol ederek biriktirme ve atomlaşmayı ayarlamak için de iki akış metre kullanılır. Toplam yakıt akışı, ek akış metreler tarafından ayarlanan iki akışa bölünür, biriktirme aşamasında bu kanallardan birindeki yakıt atığa gönderilir ve diğer akış ile yakıt bir vana yardımıyla alev ortamına gönderilir. Örneğin 2.0 dk gibi uygun bir analit biriktirme süresinden sonra, atığa gönderilen yakıtın yönü değiştirilir ve bütün yakıt alev ortamına gönderilir. Bu, yakıtça zengin veya stokiyometrik bir alev meydana gelmesine sebep olur. Alev bileşiminin hızlı bir şekilde değişmesinden sonra, keskin, ani bir sinyal gözlenir [20].

### ***Organik çözen aspirasyon tekniğı***

Ertaş ve ark. organik çözen aspirasyon tekniğinin tuzaklanan türlerin atomlaşması için kullanıldığını bildirmişlerdir. Bu teknikte analit, alev değişim tekniğindeki gibi belirli şartlarda biriktirilir. Atomlaşma için düşük hacimlerde, 20-50 µL, çeşitli organik çözenler kullanılması yeterlidir. Bu hacimlerde alınan en uygun organik çözen nebulizör vasıtasıyla alev ortamına taşınarak keskin, ani bir sinyal gözlenir [20].

#### **2.4.1.4. YKT–AT Tekniğinin Avantajları ve Çalışma Prensipleri**

Atom tutucu yarıklı tüpün çalışma prensibi; tüpün altında bulunan yarık, direk olarak alevin üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpteki ikinci yarık alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir. AAAS ile YKT-AAAS arasında duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın YKT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir.

YKT'nin diğer avantajları aşağıdaki gibidir.

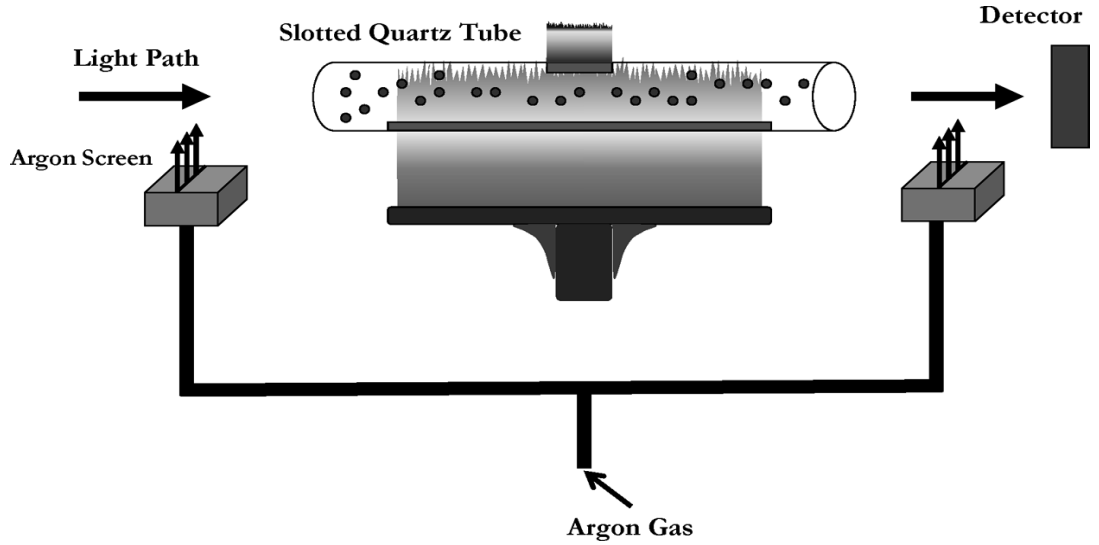
- 1- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır. (Serumda Cu/Zn).
- 2- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.
- 3- Hızlıdır, saatte 300 numuneden fazla analiz yapılabilir.
- 4- Ucuzdur ve hızlı önderiştirme metodudur [13].

#### **2.4.1.5. Atom Tuzak Teknikleri ve Bu Tekniklerle Tayini Yapılan Elementler**

AAAS'nin duyarlılığını arttırmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. En yaygın alternatif YKT'dir ve ilk olarak Watling tarafından 1977-78 yıllarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemde içi boş kuvars tüp alt kısmındaki yarık laminar alev üstüne gelecek şekilde, üstteki yarık ise alttakine göre 120° ya da 180° açı yapacak şekilde konumlandırılır. Watling öncü deneylerinde YKT ile 2-5 kat daha fazla duyarlılık elde etmiştir.

Bu çalışmalardan birinde Mehrdad Gholami ve arkadaşları gaz plazmalı ekran kullanarak YKT-AAAS'nin duyarlılığının arttırılması ile ilgili çalışmalarında YKT

için yeni bir mod denenmiş; bu cihazın her iki ucunda kullanılan bir gaz ekranın YKT'nin hassasiyetini arttırdığı açıklanmıştır. Bir dizi analit için (kadmiyum, kobalt, bakır, manganez, nikel, kurşun, selenyum, çinko ) deneyler yapılmıştır ve GE-AAAS-YKT kullanılarak elde edilen sonuçlar hassasiyette iyileşme olduğunu göstermiştir. Kullanılan SQT 'de alttaki ve üstteki yarık birbirine göre 180 dereceye ayarlanmıştır. Bu yapılandırma (Ataman 2008) literatürde iyi bilinmektedir. Bu çalışmada, YKT alev başlığının 5,0 cm üstüne yerleştirilmiştir.



**Şekil 2.3** Gaz plazmalı ekran kullanarak YKT-AAAS'nin duyarlılığının artırılmasının şematik gösterimi [22].

Başka bir çalışmada Mariela Piston ve arkadaşları Toplam Arsenik ve Selenyumun HO-AAS yöntemiyle belirlenerek sonuçların değerlendirilmesi için bir MCFA (çok yönlü akışkan içine enjeksiyon sistemiyle analiz) sistemi tasarlanmış. Yöntem; içme suları ve doğal su örneklerine uygulanmış. 10 kat daha kısa zaman aralığı, çok daha az miktarlarda asit ve indirgeyici madde kullanılması, daha az miktarda atık oluşması, hızlı, etkili ve çevre dostu olması yöntemin önemli avantajlarıdır. Tasarlanan HO-AAS MCFA otomasyon metodu bu elementlerin izlenmesi için oldukça hızlı, çevre dostudur.

Bir başka çalışmada ise M.Yaman ve arkadaşları, doğal sularda Kadmiyum ve Kurşun analizinde duyarlılığı artırmak için, YKT-AT-AAAS kullanmışlar ve 150 kat daha duyarlı sonuçlar elde etmişlerdir [27].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

Çalışmamızda döteryum ( $D_2$ ) zemin düzeltme sistemine sahip Philips PU 9100X atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Elde edilen PicoLog Data Recorder yazılımıyla bilgisayara kaydedildi. Spektrometrenin sahip olduğu bek başlığı 50 mm uzunluğundadır. Çalışmalarımızda hava-asetilen tipi alev kullanıldı. 10 mA'lık akım ile çalışan Philips Pb oyuk katod lambası ışık kaynağı olarak kullanıldı.

Kullanılan yarıkli kuvars tüpler, Ankara Hazer Cam tarafından yapılmış olup teknik özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1** Yarıkli kuvars tüpün özellikleri

|                    |        |
|--------------------|--------|
| Alev yüksekliği    | 2.5 cm |
| Alt yarık uzunluğu | 10 cm  |
| Üst yarık uzunluğu | 7 cm   |
| Et kalınlığı       | 0.2 mm |
| İç çap             | 2 cm   |
| Tüp uzunluğu       | 15 cm  |
| Açı                | 180°   |

Standart çözeltiler 25, 50 ve 100 mL'lik balon jojeler ve 50-250  $\mu$ L ve 100-1000  $\mu$ L'lik Transferpette mikro pipetleri de kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 50 ve 100 mL'lik polietilen kaplar yardımıyla buzdolabında saklandı. MIBK'nun alev ortamına püskürtülmesi için Eppendorf hücreler ve Transferpette mikro pipetleri kullanılmıştır.

### 3.2. Kimyasallar

$Pb^{+2}$  tayininde, Merck marka 1000 mg/L  $Pb^{+2}$  ICP standart stok çözeltisi kullanıldı. Bu stok çözeltiden belirli miktarlar alınıp ultra saf su ile seyreltilerek bir dizi standart çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin asitlendirilirken Merck marka % 65 (w/w)  $HNO_3$  ve % 37 (w/w)  $HCl$  kullanıldı. Kullanılan ultra saf su Millipore (Molsheim, Fransa) Elix Advantage marka saf su cihazından elde edilmiştir.

Organik çözücü olarak Merck marka metil izobütil keton MIBK kullanıldı.

Cam ve polietilen malzemelerin hepsi kullanılmadan önce; 24 saat % 10 v/v  $HNO_3$  banyosunda bekletilip deiyonize su ile iyice durulandı. Daha sonra temizlenen bu malzemeler etüvde kurutulup kullanıma hazır hale getirildi.

### 3.3. İçme Suyu Örneklerinde $Pb^{+2}$ Tayini için Kullanılan Örnek Hazırlama Prosedürü

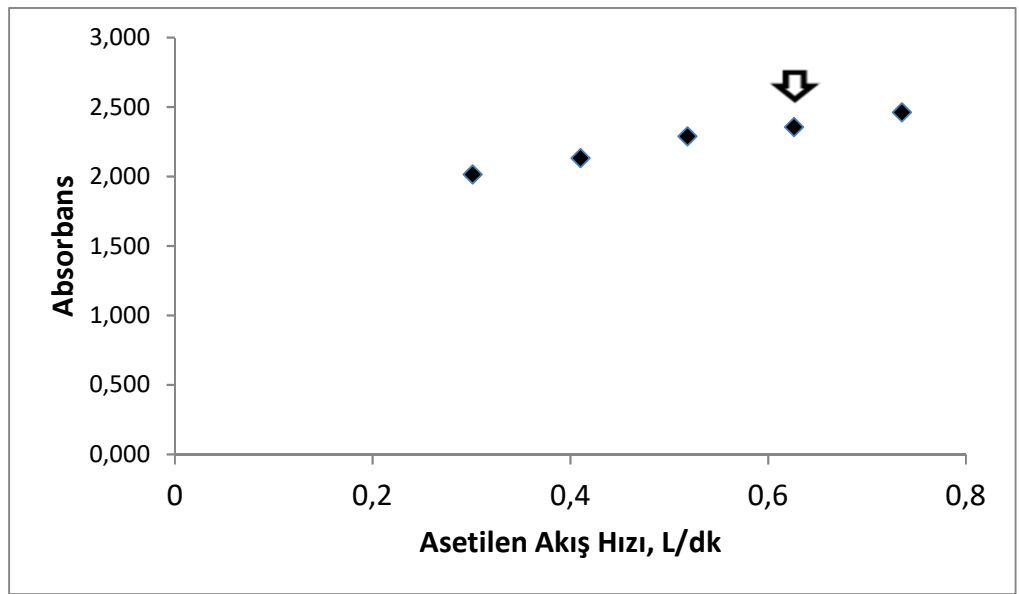
Malatya ilinde 10 farklı noktadan içme kullanma suyu örnekleri alındı. Numuneler 0.7 M  $HNO_3$  ortamına alınarak optimize edilmiş şartlar altında YKT-AT-AAAS tekniğiyle absorbansları ölçüldü. Sonuçlarda her numunenin 3 ölçümünün ortalaması kullanılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. AAAS Metodunun Optimizasyonları

#### 4.1.1. Asetilen akış hızının optimizasyonu

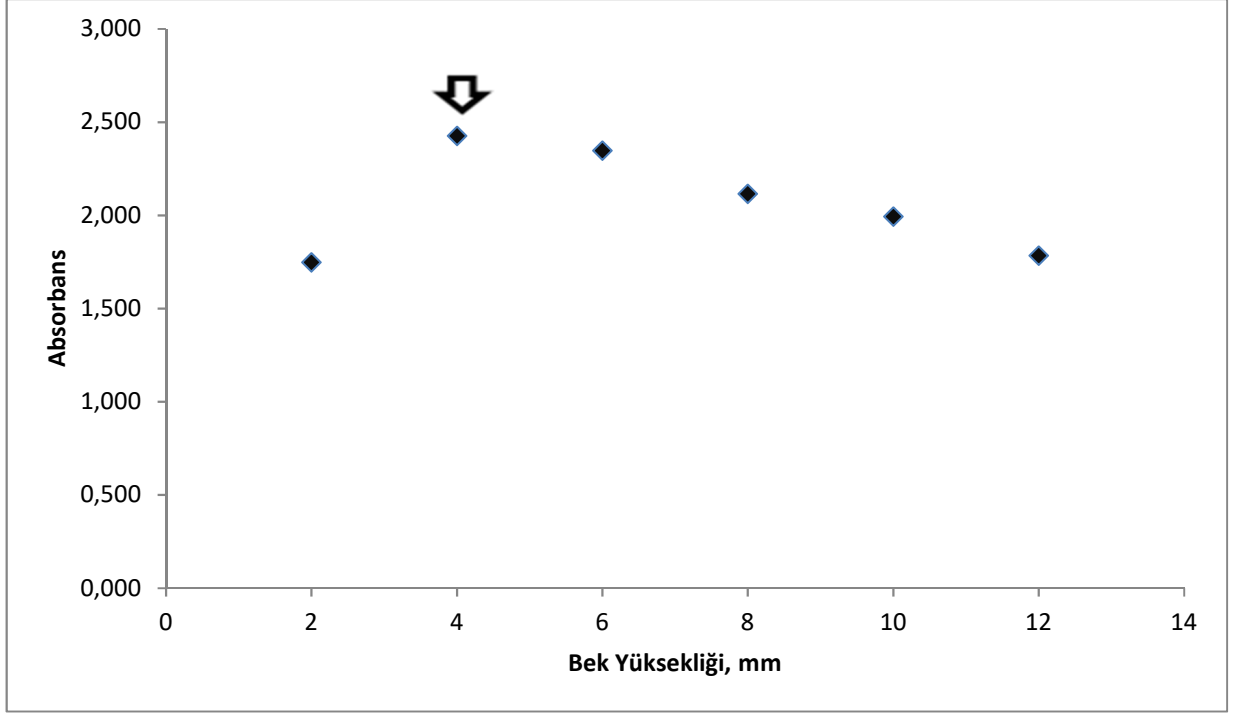
Asetilen akış hızı optimize edilirken, örnek akış hızı 3.55 mL/dk.'da sabit, hava akış hızı 4.4 L/dk'da sabit tutuldu. Şekil 4.1'den de anlaşılacağı üzere, asetilen akış hızı değiştirilerek absorbanstaki değerler kaydedildi ve asetilen akış hızı 0.62 L/dk olarak optimize edildi. Asetilen akış hızının 0.62 L/dk'dan büyük olduğu durumlarda alev islendi.



**Şekil 4.1.** 0.10 M HNO<sub>3</sub> içerisinde hazırlanan 20 mg/L Pb<sup>+2</sup> çözeltisi ile AAAS'de asetilen akış hızının optimizasyonu  
Hava akış hızı: 4.4 L/dk, bek yüksekliği: 2 mm, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk,

#### 4.1.2. Bek yüksekliğinin optimizasyonu

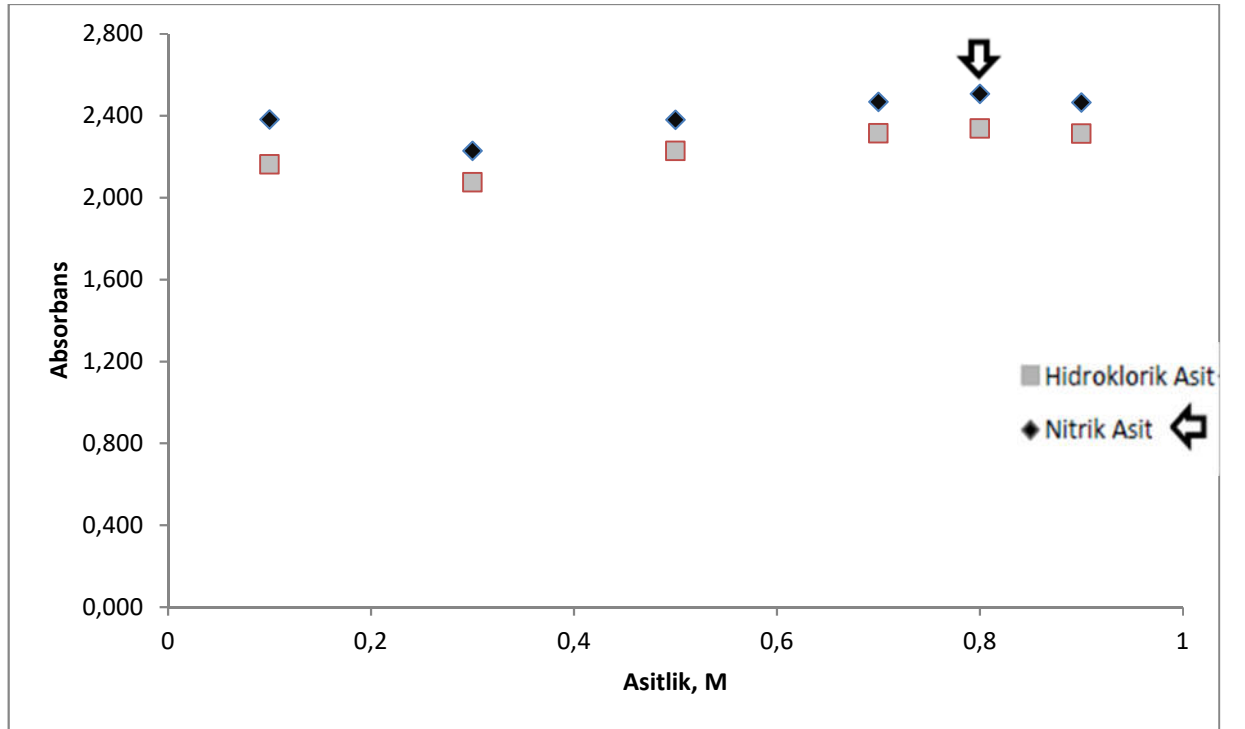
Bek yüksekliği, ışın yolu ile bek arasındaki mesafedir. Asetilen akış hızı optimize edildikten sonra, örnek akış hızı, hava akış hızı ve yakıt akış hızı sabit tutulup Şekil 4.2.'den anlaşılacağı üzere bek yüksekliği için en uygun değer belirlendi. Asetilen akış hızının 0.62 L/dk ve örnek akış hızının 3.55 mL/dk olarak sabit olduğu durumda en uygun bek yüksekliği 4 mm olarak optimize edildi.



**Şekil 4.2.** AAAS’de 0.10 M HNO<sub>3</sub> içerisinde hazırlanan 20 mg/L Pb<sup>+2</sup> çözeltisi ile bek yüksekliğinin optimizasyonu  
Asetilen akış hızı: 0.62 L/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk.

#### 4.1.3. Asit derişimi optimizasyonu

Çözeltinin asit derişimi optimize edilirken; kurşun stok çözeltisi, farklı derişimlerdeki nitrik asit ve hidroklorik asit ortamlarında hazırlanıp absorbans değerleri okundu. Şekil 4.3’den anlaşılacağı üzere, en uygun asit ve konsantrasyonu 0.8 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlendi.



**Şekil 4.3.** AAAS’de 20 mg/L Pb<sup>+2</sup> kullanımı ile asit derişimi optimizasyonu

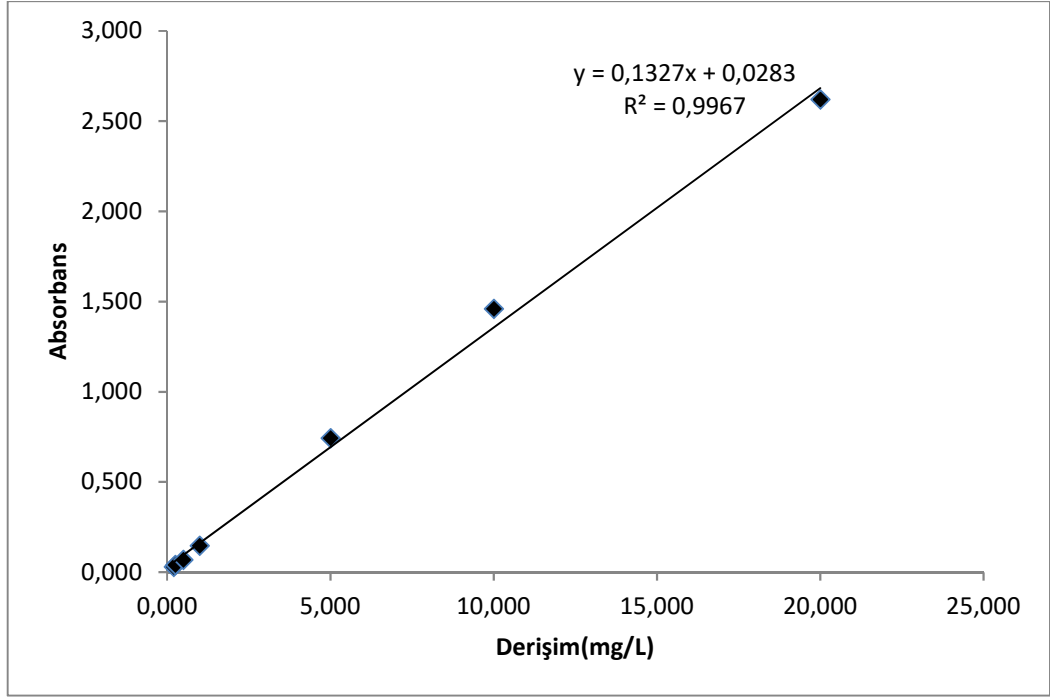
Asetilen akış hızı: 0.62 L/dk, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk, bek yüksekliği: 4mm.

**Tablo 4.1.** Pb<sup>+2</sup> tayininde AAAS metodu için optimum koşullar

|                                        |      |
|----------------------------------------|------|
| <b>Asetilen Akış Hızı, <i>L/dk</i></b> | 0.62 |
| <b>Bek Yüksekliği, <i>mm</i></b>       | 4    |
| <b>Asit derişimi, <i>M</i></b>         | 0.8  |

#### 4.1.4. AAAS metodu için kalibrasyon grafiğı

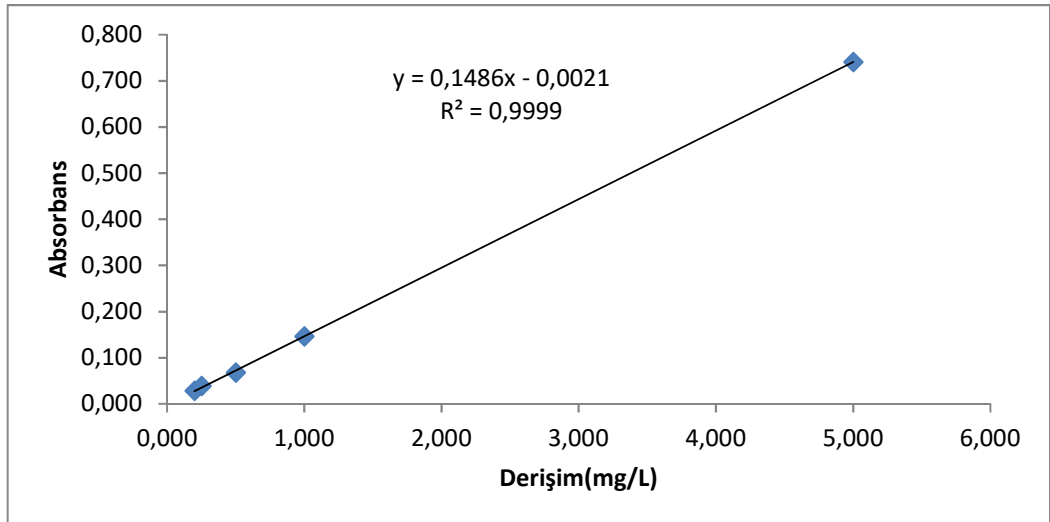
Tablo 4.1’deki optimize edilen parametreler kullanılarak, Şekil 4.4’de gösterildiğı gibi, 0.2-20.0 mg/L arasındaki derişimlerde Pb<sup>+2</sup> çözeltilerinin absorbans değerleri ölçüldü.



**Şekil 4.4.** AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

Asetilen akış hızı: 0.62 L/dk, bek yüksekliği: 4mm, asit derişimi 0.8 M HNO<sub>3</sub>, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk.

Şekil 4.5’den anlaşılacağı gibi kalibrasyon grafiği 0.2-5 mg/L arasında grafik lineerdir. Bu doğrusal aralık için doğru denklemi ve korelasyon katsayısı sırasıyla  $A=0,1486D-0,0021$  ( $A$ =Absorbans,  $D$ =Derişim) ve 0,9999’dür.



**Şekil 4.5.** AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği

Asetilen akış hızı: 0.62 L/dk, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk, bek yüksekliği: 4mm, asit derişimi 0.8 M HNO<sub>3</sub>.

Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi gözlenebilme sınırı, LOD, tayin sınırı, LOQ, değerleri sırasıyla 62.60 ng/mL ve 208.68 ng/mL olarak hesaplandı. Karakteristik konsantrasyon,  $C_0$  31.14 ng/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 0.20 mg/L  $Pb^{+2}$  çözeltisinden 11 ölçüm alınarak hesaplandı.

**Tablo 4.2.**  $Pb^{+2}$  tayini için AAAS’nin analitik değerlendirmesi.

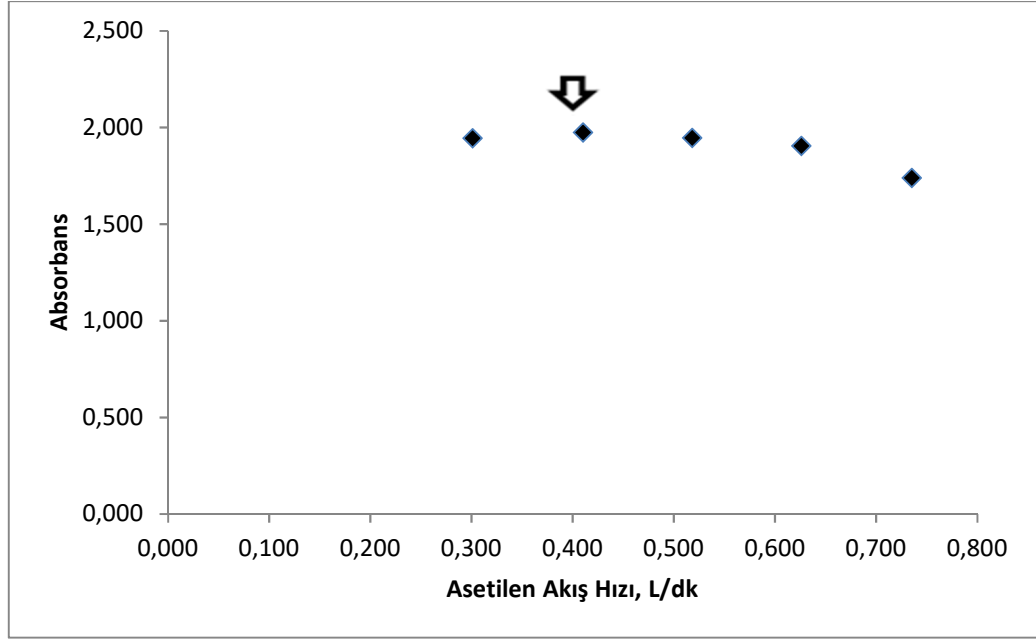
|                                                              |        |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL</b>                      | 62.60  |
| <b>Tayin Sınırı (LOQ), ng/mL</b>                             | 208.68 |
| <b>Karakteristik Konsantrasyon (<math>C_0</math>), ng/mL</b> | 31.14  |

#### 4.2. YKT-AAAS Metodunun Optimizasyonları

Bu bölümde, alev üzerine yerleştirilmiş yarıklı kuvars tüp Pb atomlarının alev üzerinde daha çok oyalanmasını sağlayarak duyarlılık artışına olanak sağladı. Yarıklı kuvars tüp bek üzerine yerleştirilirken, alev alt yarıktan girip üst yarıktan çıkacak şekilde ayarlandı. Optik ışın yolu tüpün içinden geçecek şekilde ayarlanıp, örnek çözeltisi alev ortamına püskürtüldü. *Asetilen akış hızı, YKT ile bek arasındaki yükseklik, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği ve asitlik* parametreleri en iyi duyarlılığı sağlamak için optimize edildi. Asitlik optimizasyonuna kadar 0.8 M  $HNO_3$  standart çözeltisindeki 5.0 mg/L  $Pb^{+2}$  kullanılarak parametreler çalışıldı.

##### 4.2.1. Asetilen akış hızının optimizasyonu

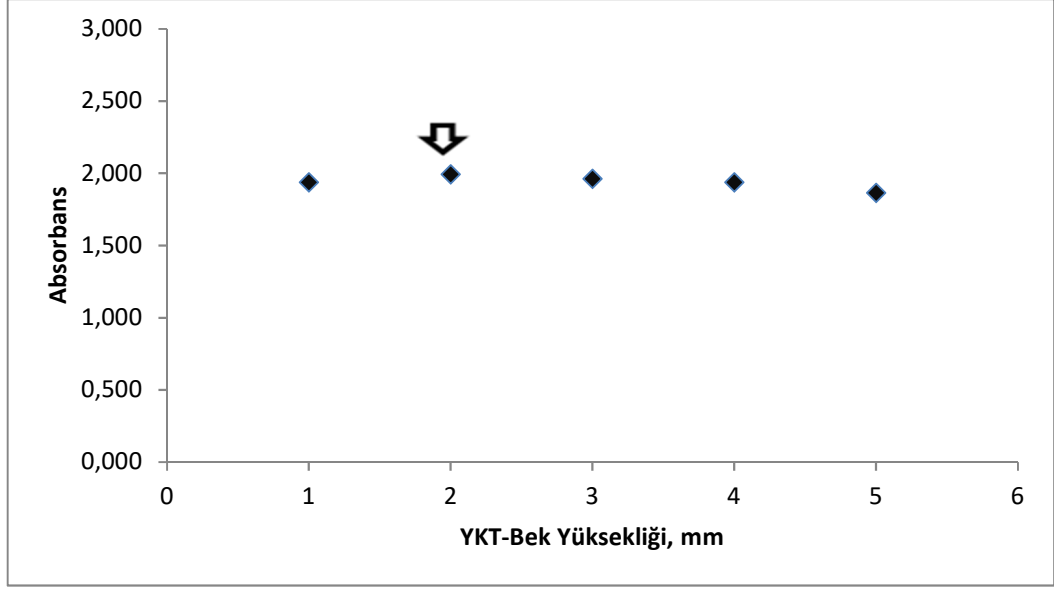
Optimum asetilen akış hızı Şekil 4.6.’da da görüldüğü gibi 0.41 L/dk olarak bulundu. AAAS’ye göre daha düşük bir asetilen akış hızının en uygun olduğu Şekil 4.6’da görülmektedir.



**Şekil 4.6.** YKT-AAAS’de 0.80 M HNO<sub>3</sub> içindeki 5.0 mg/L Pb<sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak asetilen akış hızının optimizasyonu  
Örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, Hava akış hızı: 4.4 L/dk, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği 5 mm.

#### 4.2.2. YKT-Bek yüksekliğinin optimizasyonu

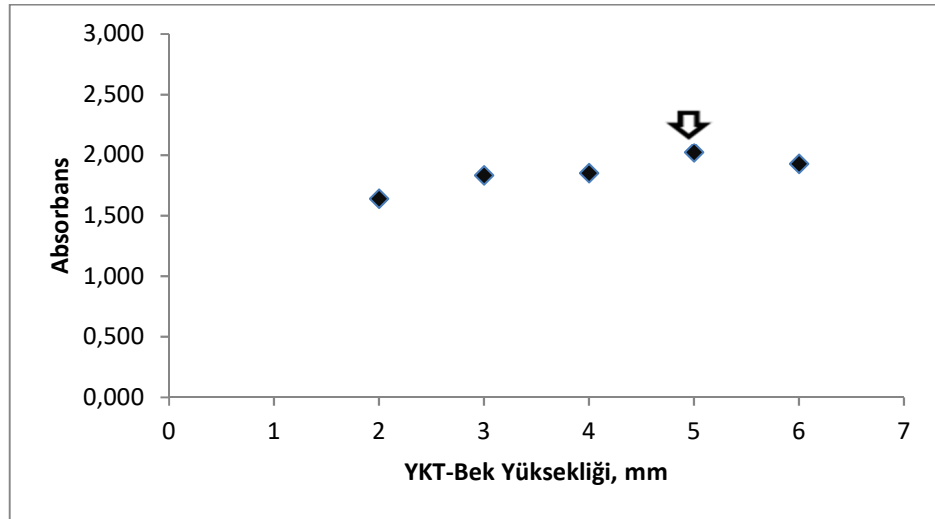
Optimize edilen önemli parametrelerden bir diğeri YKT ile bek arasındaki yüksekliktir. Şekil 4,7’de görüldüğü gibi, YKT ile bek arasındaki yükseklik 2.0 mm olarak optimize edilmiştir Bu parametre optimize edilirken ışın yolunun YKT’nin merkezinden geçmesine (5 mm) dikkat edilmiştir. 1.0-5.0 mm arasındaki yüksekliklerde sinyaller gözlenmiştir.



**Şekil 4.7.** YKT-AAAS’de 0.80 M HNO<sub>3</sub> içindeki 5.0 mg/L Pb<sup>2+</sup> çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu.  
Örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, Hava akış hızı: 4.4 L/dk, Asetilen akış hızı: 0.41 L/dk, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliği: 5 mm.

#### 4.2.3. YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu

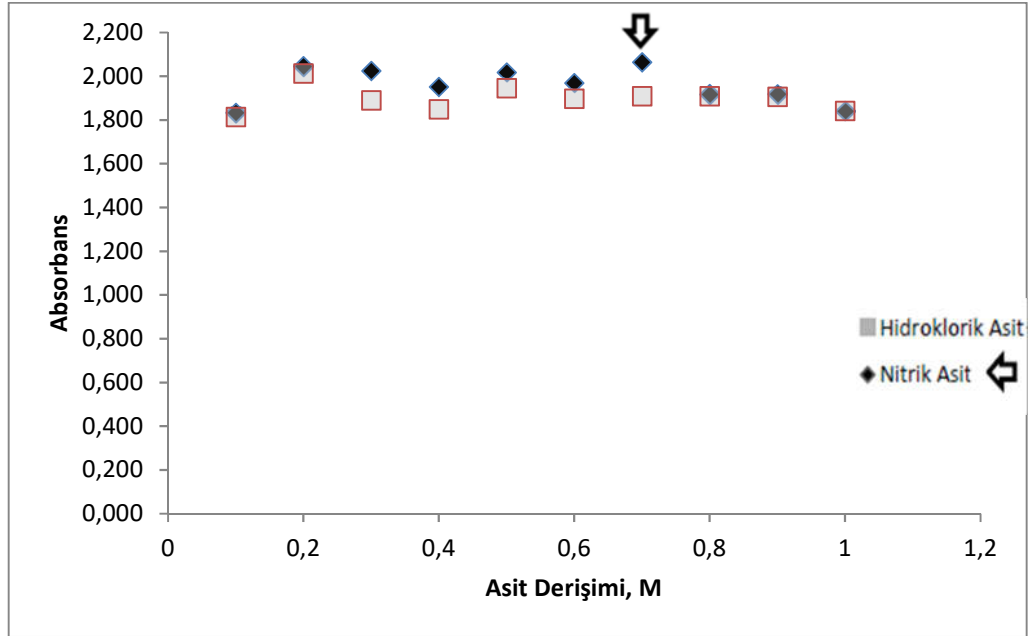
Asetilen akış hızı ve bek-YKT yüksekliği optimizasyonlarından sonra optik ışın yolunun YKT içindeki konumu optimize edilmiştir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi optimum yükseklik 5.0 mm olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.8.** YKT-AAAS’de 0.80 M HNO<sub>3</sub> içindeki 5.0 mg/L Pb<sup>2+</sup> çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu.  
Örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, Hava akış hızı: 4.4 L/dk, Asetilen akış hızı: 0.41 L/dk, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2 mm.

#### 4.2.4. Asit derişimi optimizasyonu

Ticari olarak alınan kurşun stok çözeltilisinde 1.0 M HNO<sub>3</sub> içerisinde bulunan kurşun, nitrik asit ve hidroklorik asit ortamlarına alınarak farklı derişimlerde optimizasyon yapıldı. şekil 4.9’da görüldüğü gibi, önceki parametrelerin sabit olduğı durumda 0.7 M HNO<sub>3</sub> optimum olarak belirlendi.



şekil 4.9. YKT-AAAS’de içindeki 5.0 mg/L Pb<sup>2+</sup> çözeltisi kullanarak asit derişimi optimizasyonu.

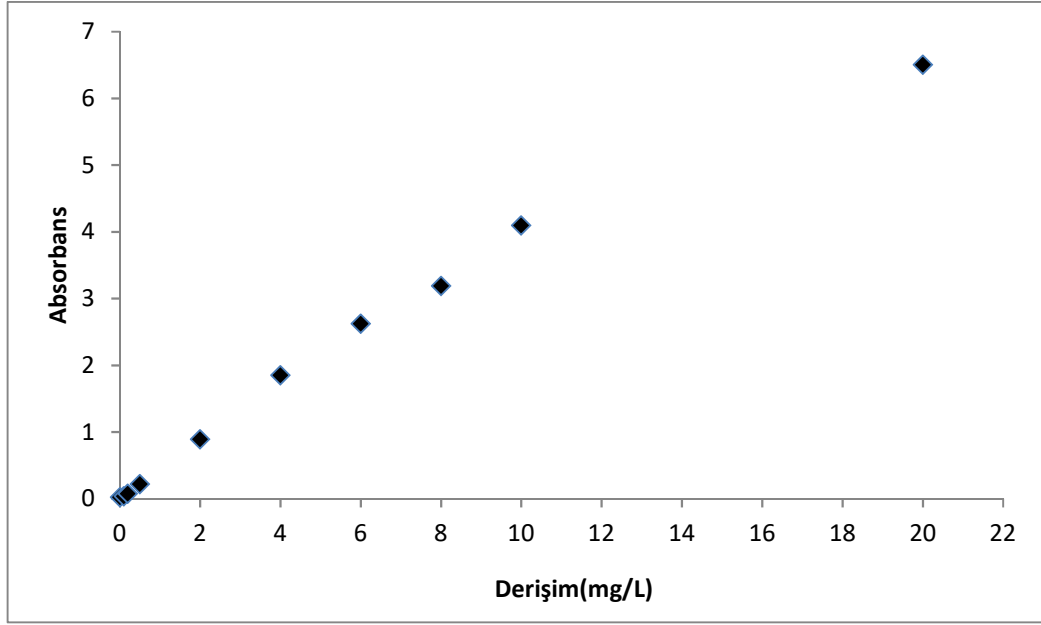
Örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, Hava akış hızı: 4.4 L/dk, Asetilen akış hızı: 0.41 L/dk, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2 mm, YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğı: 5mm.

Tablo 4.3. Pb<sup>2+</sup> tayininde YKT-AAAS metodu için optimize edilmiş şartlar

|                                                  |      |
|--------------------------------------------------|------|
| Asetilen Akış Hızı, L/dk                         | 0.41 |
| Bek Yüksekliğı, mm                               | 2    |
| YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğı, mm | 5    |
| Asit derişimi, M                                 | 0.7  |

#### 4.2.5. YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

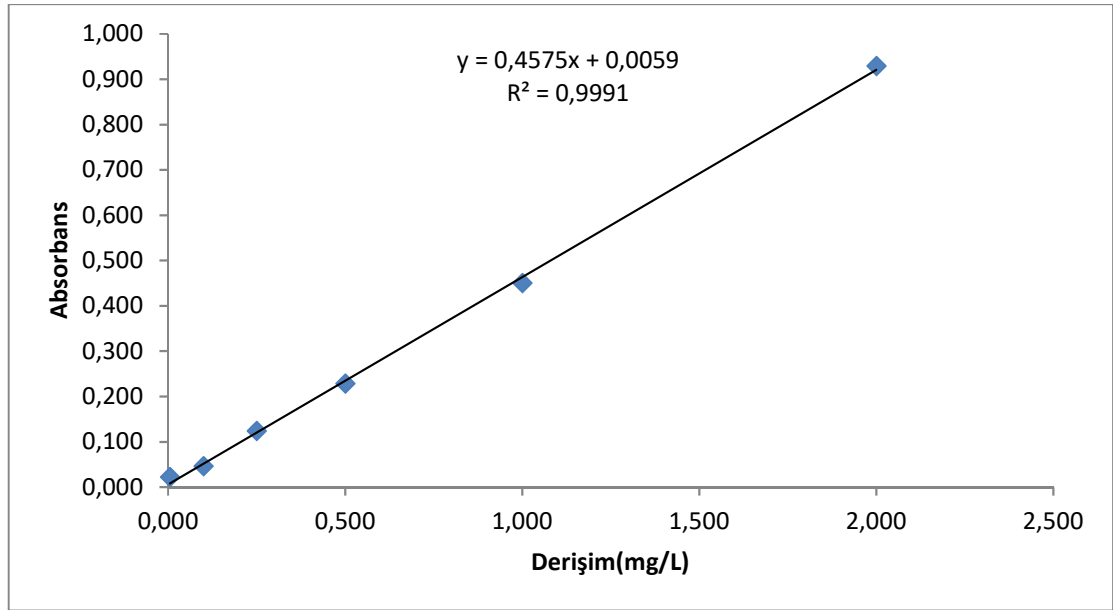
Tablo 4.3’de belirtilen optimize edilmiş parametreler kullanılarak, 0.05-20.0 mg/L arasındaki derişimlerde  $Pb^{+2}$  çözeltilerinin absorbans değerleri şekil 4.10’da görüldüğü gibi ölçüldü.



**şekil 4.10.** YKT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiği

Asetilen akış hızı: 0.41 L/dk, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk, bek yüksekliği: 2 mm, asit derişimi: 0.7 M  $HNO_3$ .

şekil 4.11’de görüldüğü gibi kalibrasyon grafiği 0.05-2.0 mg/L arasında doğrusaldır. Bu doğrusal aralık için doğru denklemi ve korelasyon katsayısı sırasıyla  $A=0,4575D+ 0,0059$  ( $A$ =Absorbans,  $D$ =Derişim) ve 0,9991’dir.



**Şekil 4.11.** YKT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği

Asetilen akış hızı: 0.41 L/dk, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk, bek yüksekliği: 2 mm, asit derişimi 0.7 M HNO<sub>3</sub>.

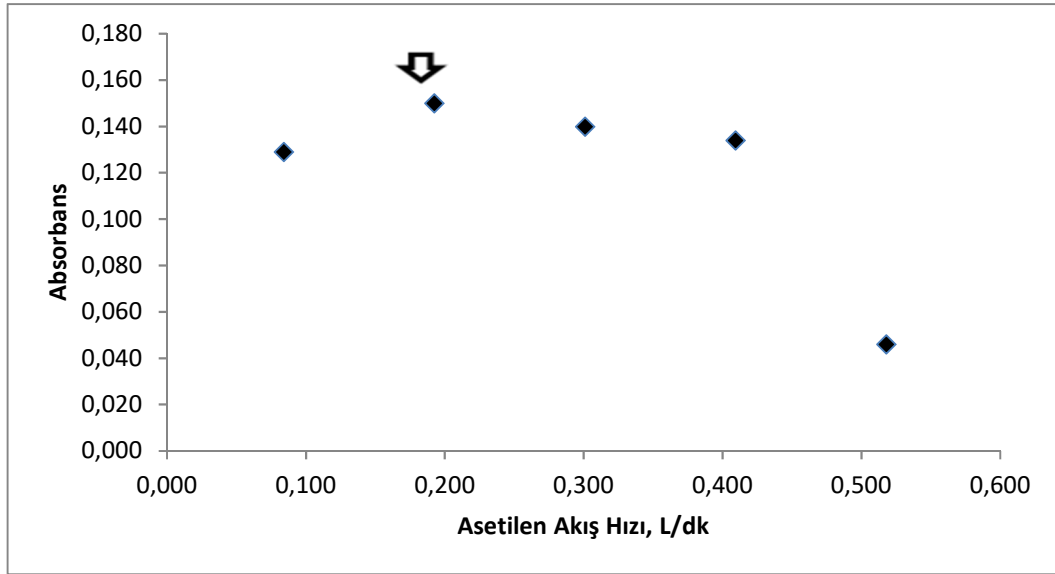
Tablo 4.4’de de görüldüğü gibi gözlenebilme sınırı, LOD, tayin sınırı, LOQ, değerleri sırasıyla 22.49 ng/mL ve 74.97 ng/mL olarak hesaplandı. Karakteristik konsantrasyon, C<sub>0</sub> 9.9 ng/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 0.05 µg/mL Pb<sup>+2</sup> çözeltisinden 11 ölçüm alınarak hesaplandı.

**Tablo 4.4.** Pb<sup>+2</sup> tayini için YKT-AAAS’nin analitik değerlendirmesi.

|                                                           |       |
|-----------------------------------------------------------|-------|
| <b>Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL</b>                   | 22.49 |
| <b>Tayin Sınırı (LOQ), ng/mL</b>                          | 74.97 |
| <b>Karakteristik Konsantrasyon (C<sub>0</sub>), ng/mL</b> | 9.9   |
| <b>Zenginleştirme Faktörü (E) (AAAS’ye göre)</b>          | 3.14  |

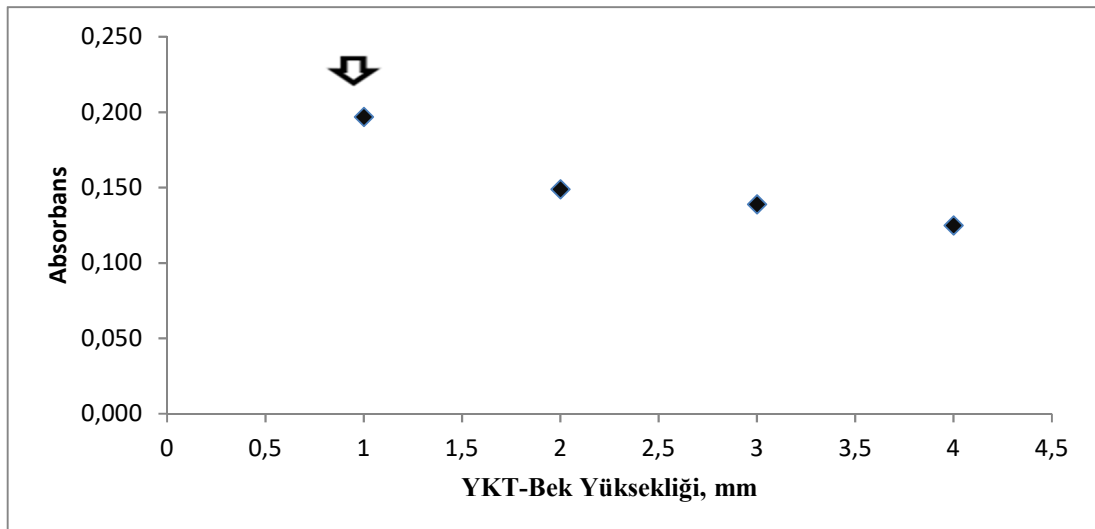
### 4.3. YKT-AT-AAAS Metodunun Optimizasyonları

#### 4.3.1. Asetilen akış hızı optimizasyonu



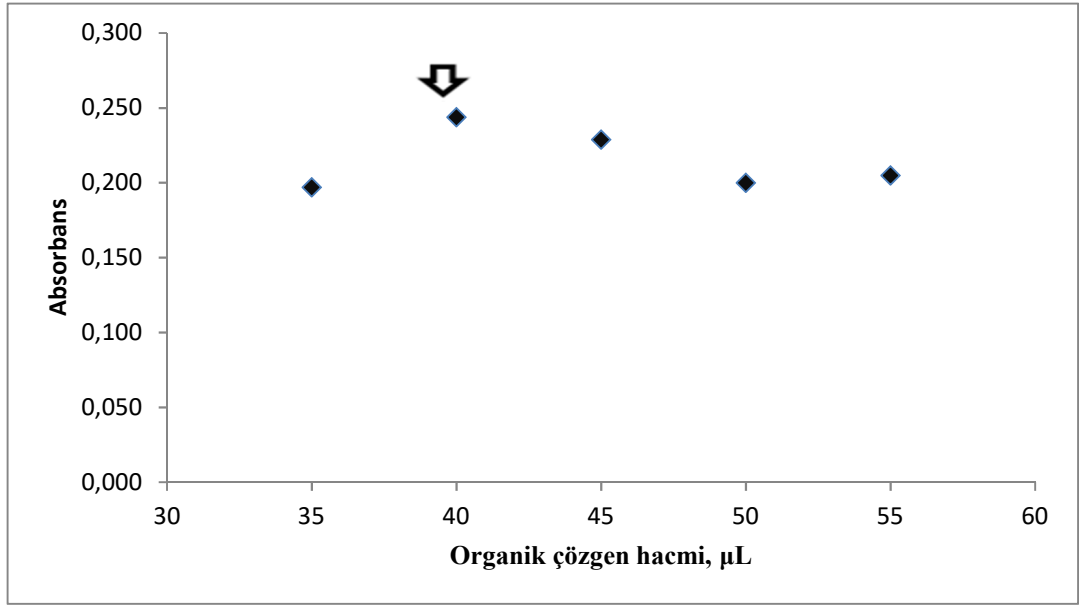
**Şekil 4.12.** YKT-AT-AAAS’de 0.7 M HNO<sub>3</sub>’de 20 ng/mL Pb<sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak YKT içinden geçen optik ışın yolu yüksekliğinin optimizasyonu.  
Organik çözügen türü: MIBK, Organik çözügen hacmi: 40 µL, Tuzaklama süresi: 5.0 dk, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 2.0 mm.

#### 4.3.2. YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu



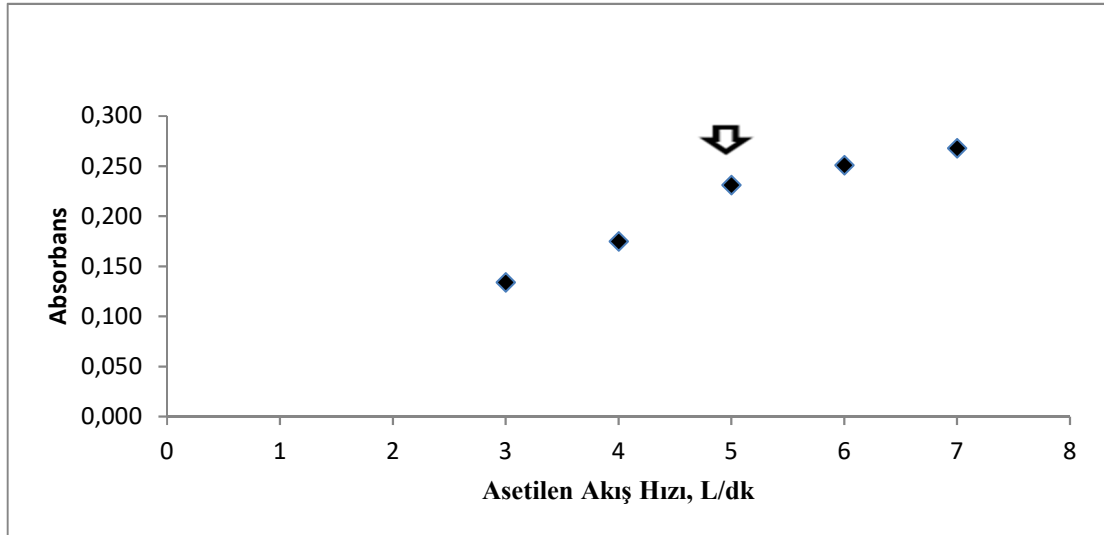
**Şekil 4.13.** YKT-AT-AAAS’de 0.7 M HNO<sub>3</sub>’de 20 ng/mL Pb<sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak YKT ile bek arasındaki yüksekliğin optimizasyonu.  
Organik çözügen türü: MIBK, Organik çözügen hacmi: 40 µL, Tuzaklama süresi: 5.0 dk, Asetilen akış hızı 0,19 L/dk.

#### 4.3.3. Organik çözen hacminin optimizasyonu



**Şekil 4.14.** YKT-AT-AAAS’de 0.7 M HNO<sub>3</sub>’de 20 ng/mL Pb<sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak Organik çözen hacminin optimizasyonu.  
Organik çözen türü: MIBK, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 1 mm, Tuzaklama süresi: 5.0 dk, Asetilen akış hızı 0,19 L/dk.

#### 4.3.4. Tuzaklama süresinin optimizasyonu



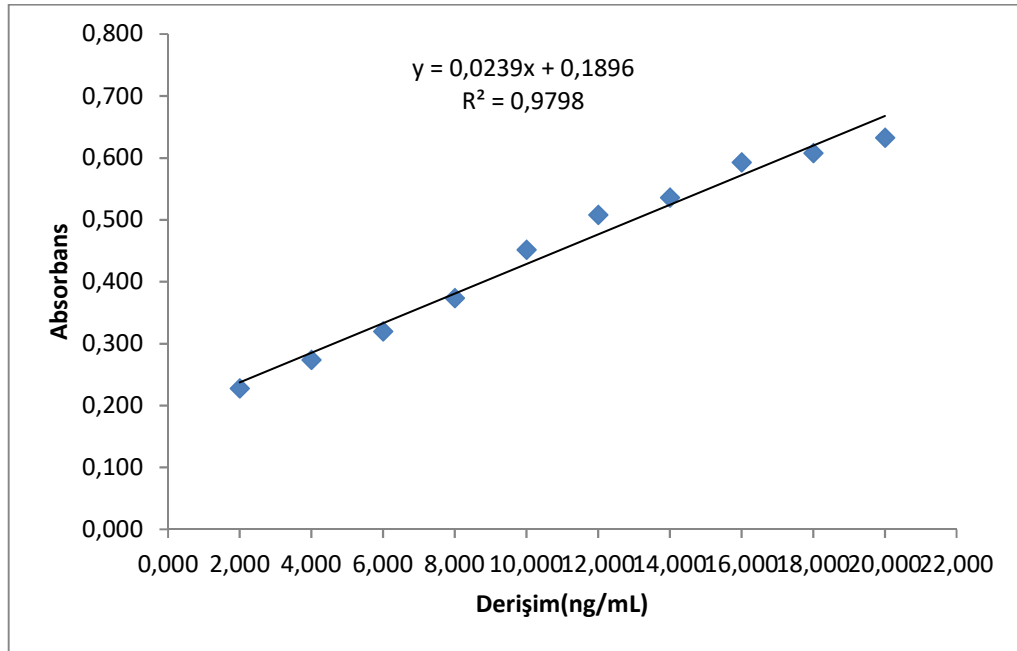
**Şekil 4.15.** YKT-AT-AAAS’de 0.7 M HNO<sub>3</sub>’de 20 ng/mL Pb<sup>+2</sup> çözeltisi kullanarak Tuzaklama süresinin optimizasyonu.  
Organik çözen türü: MIBK, YKT ile bek arasındaki yükseklik: 1 mm, Organik çözen hacmi: 40 µL, Asetilen akış hızı 0,19 L/dk.

**Tablo 4.5.** Pb<sup>+2</sup> tayininde YKT-AT-AAAS metodu için elde edilen optimum koşullar

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Asetilen Akış Hızı, <i>L/dk</i> | 0.19 |
| Bek Yüksekliği, <i>mm</i>       | 1    |
| Asit derişimi, <i>M</i>         | 0.7  |
| Tuzaklama Süresi, <i>dk</i>     | 5    |
| Organik Çözgen Hacmi, <i>µL</i> | 40   |

#### 4.3.5. YKT-AT-AAAS Kalibrasyon Grafiğı

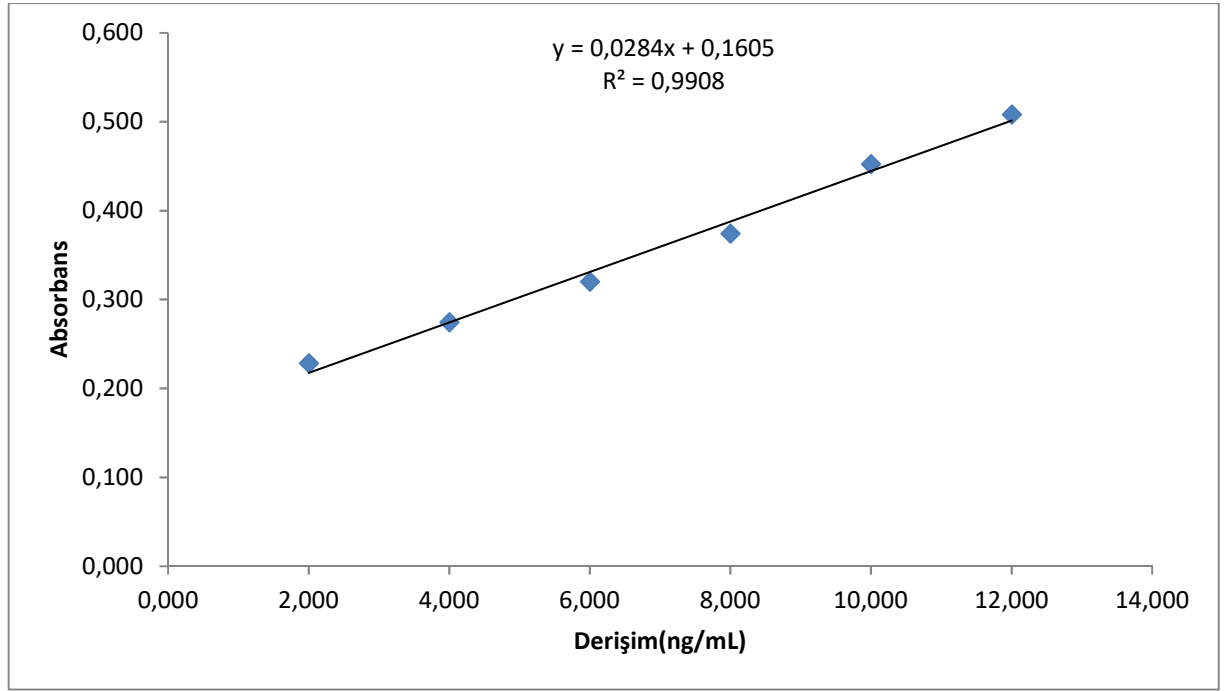
Tablo 4.5’de görüldüğü üzere deneyler sonucunda elde edilen optimum koşullar kullanılarak, 2-20.0 ng/mL arasındaki derişimlerde Pb<sup>+2</sup> çözeltilerinin absorbans değerleri Şekil 4.16’da görüldüğü gibi ölçüldü.



**Şekil 4.16.** YKT-AT-AAAS metodu için kalibrasyon grafiğı

Asetilen akış hızı: 0.19 L/dk, örnek akış hızı: 3.55 mL/dk, hava akış hızı: 4.4 L/dk, YKT-bek yüksekliği: 1 mm, tuzaklama süresi: 5dk, MIBK hacmi: 40 µL, asit derişimi: 0.7 M HNO<sub>3</sub>

#### 4.3.6. YKT-AT-AAAS Lineer Kalibrasyon Grafiği



**Şekil 4.17.** YKT-AT-AAAS metodu için lineer kalibrasyon grafiği

Asetilen akış hızı:0.19 L/dk, örnek akış hızı:3.55 mL/dk, hava akış hızı:4.4 L/dk, YKT-bek yüksekliği:1 mm, tuzaklama süresi:5dk, MIBK hacmi: 40 µL, asit derişimi: 0.7 M HNO<sub>3</sub>.

Tablo 4.6’de de görüldüğü gibi gözlenebilme sınırı, LOD, tayin sınırı, LOQ, değerleri sırasıyla 3.48 ng/mL ve 11.63 ng/mL olarak hesaplandı. Karakteristik konsantrasyon, C<sub>0</sub> 0.042 ng/mL olarak hesaplandı. LOD ve LOQ, 0.002 µg/mL Pb<sup>+2</sup> çözeltisinden 11 ölçüm alınarak hesaplandı.

**Tablo 4.6.** Pb<sup>+2</sup> tayini için YKT-AT-AAAS’nin analitik değerlendirmesi.

|                                                           |       |
|-----------------------------------------------------------|-------|
| <b>Gözlenebilme Sınırı (LOD), ng/mL</b>                   | 3.48  |
| <b>Tayin Sınırı (LOQ), ng/mL</b>                          | 11.63 |
| <b>Karakteristik Konsantrasyon (C<sub>0</sub>), ng/mL</b> | 0.042 |
| <b>Zenginleştirme Faktörü (E) (AAAS’ye göre)</b>          | 741   |

**Tablo 4.7.** YKT-AT-AAAS metodu ile Malatya ilindeki su örneklerinde Pb<sup>+2</sup> tayini sonuçları

| ÖRNEK NO | ABSORBANS      | DERİŞİM           |
|----------|----------------|-------------------|
| Su 1     | 0,059 ± 0,0027 | Tespit Edilemedi. |
| Su 2     | 0,107 ± 0,0032 | Tespit Edilemedi. |
| Su 3     | 0,077 ± 0,0038 | Tespit Edilemedi. |
| Su 4     | 0,041 ± 0,0030 | Tespit Edilemedi. |
| Su 5     | 0,092 ± 0,0025 | Tespit Edilemedi. |
| Su 6     | 0,087 ± 0,0024 | Tespit Edilemedi. |
| Su 7     | 0,084 ± 0,0022 | Tespit Edilemedi. |
| Su 8     | 0,098 ± 0,0031 | Tespit Edilemedi. |
| Su 9     | 0,102 ± 0,0023 | Tespit Edilemedi. |
| Su 10    | 0,109 ± 0,0029 | Tespit Edilemedi. |

Resmi Gazetede yayımlanan “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” e göre içme sularındaki kurşunun mevzuat limiti 10 ng/mL dir. Tablo 4.7’de görüldüğü üzere YKT-AT-AAAS yöntemiyle elde ettiğimiz analiz değerleri 10 ng/mL düzeyinin altındadır.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmanın analitik performansı için LOD, LOQ, E ve C<sub>0</sub> şu şekilde hesaplandı.

**LOD:** Gözlenebilme sınırı

$$\text{LOD} = 3 \text{ s/m (s: standart sapma, m: eğim)}$$

**LOQ:** Tayin sınırı

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

**C<sub>0</sub>:** Karakteristik konsantrasyon

$$C_0 = 0.00436 \times (\text{Analit konsantrasyonu/Absorbans})$$

0.00436, %1'lik absorpsiyonun logaritmik değeridir.

Zenginleştirme Faktörü (E); iki metodun C<sub>0</sub>'larının oranlanmasıyla bulunmuştur.

**Tablo 6.1** Pb<sup>+2</sup> tayini için kullanılan metotların analitik değerlendirilmesi

|                                                  | AAAS   | YKT-AAAS | YKT-AT-AAAS |
|--------------------------------------------------|--------|----------|-------------|
| <b>LOD</b> , 3s/m, ng/mL                         | 62.60  | 22.49    | 3.48        |
| <b>LOQ</b> , 10s/m, ng/mL                        | 208.68 | 74.97    | 11.63       |
| <b>C<sub>0</sub></b> , ng/mL                     | 31.14  | 9.9      | 0,042       |
| <b>Zenginleştirme Faktörü (E) (AAAS'ye göre)</b> | 1      | 3.14     | 741         |

Su kirliliği, küresel olarak büyük bir sorun olduğu gibi, birçok ölüm ve salgın hastalık olaylarının nedeni olarak görülmektedir. Artan su ihtiyacı, güvenli su kaynaklarının azalması ve hızla gelişen endüstriden dolayı su kaynaklarının kirlenmesi nedeniyle su konusunda daha fazla bilimsel araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Kurşunla ilgili olarak yapılan birçok araştırmada inorganik kurşun bileşiklerinin kanserojen olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı çevresel örneklerdeki kurşun tayini son derece önemlidir.

Bu çalışmamızdaki amaç kurşunun içme sularında tayini için duyarlı, ekonomik ve uygulanması kolay bir yöntem geliştirmektir. Çalışmamızın birinci adımında AAAS tekniğiyle koşullar optimize edildikten sonra ölçümler yapılmıştır. İkinci adımda

YKT-AAAS tekniği kullanılmış olup AAAS'ye göre yaklaşık 3 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir. Üçüncü adımda ise, duyarlılığı daha da artırmak amacıyla YKT-AT-AAAS tekniği kullanılmıştır. Bu durumda da AAAS'ye göre 714 kat duyarlılık artışı elde edilmiştir.

Geliştirilmiş olan bu yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla SCP Science EnviroMAT Waste Water Low (EU-L-2) standart referans materyal çözeltisi kullanılmıştır. Tablo 6.2' de belirtildiği gibi YKT-AT-AAAS metoduyla elde edilen  $Pb^{+2}$  düzeyinin SRM içeriğiyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

**Tablo 6.2**  $Pb^{+2}$  tayininde YKT-AT-AAAS için doğruluk test sonuçları

| SCP Science EnviroMAT<br>Waste Water Low (EU-L-2)<br>Standart Reference Material | Sertifika Değeri, ng/mL | Bulunan Değer,<br>ng/mL |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                                                                  | $41 \pm 2$              | $41.40 \pm 3.1$         |

Su örnekleri içindeki kurşun düzeyi yukarda bahsedilen üçüncü adım için optimize edilmiş koşullarda belirlenmiş ve sonuçta tüm su örneklerinde  $Pb^{+2}$  tayin sınırının altında kalmıştır. Doğruluğu kanıtlanmış bu yöntemin göl, baraj, deniz suyu gibi daha kirli sularda kurşun kirliliğinin belirlenebilmesi için kullanılabileceği öngörülmüştür.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] N. M. Karaaslan, B. F. Senkal, E. Cengiz, M. Yaman, *Novel Polymeric Resin for Solid Phase Extraction and Determination of Lead in Waters*, **Clean**, 2010, 38 (11), 1047–1054
- [2] H. Jiyang, Y. Zhang, B. Qiu, W. Li, *Ultrasound-Assisted Emulsification–Microextraction Combined with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Trace Lead in Water*, **Clean**, 2012, 40 (4), 438–443
- [3] C. Duran, D. Ozdes, D. Sahin, V. N. Bulut, A. Gundogdu, M. Soylak, *Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples*, **Microchem. J.**, 98 (2011) 317–322
- [4] M. Osmanbaşoğlu, “*Tellurium Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometry Using A Slotted Quartz Tube Atom Trap And Metal Coatings*”, M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2011.
- [5] İ. Demirtaş, “*Lead determination by flame atomic absorption spectrometry using a slotted quartz tube atom trap and metal coatings*” M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2009.
- [6] (2007). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158769/#>] (online erişim tarihi 5 kasım 2015)
- [7] Y. Dünder, R. ASLAN, *Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri*, **Kocatepe Tıp Derg.**, 6: 1-5, Mayıs 2005, Afyon Kocatepe Üniversitesi
- [8] İ. Demirtaş, S. Bakırdere, O. Y. Ataman, *Lead determination at ng/mL level by flame atomic absorption spectrometry using a tantalum coated slotted quartz tube atom trap*, **Talanta**, 138(2015)218–224
- [9] (2015). <http://www2.epa.gov/lead/protect-your-family#water> (online erişim 5 Kasım 2015)
- [10] R. Duman, S. Doğan, F. N. Dinçer Kaya, *Biyolojik Örneklerde Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kurşun Tayininde Nitrik Asitin ve Bazı Ortam Düzenleyicilerin Etkisinin İncelenmesi*, **SDÜ Fen Bil. Enst. Derg.**, 2012, 7 (1): 23-33
- [11] C. E. Doğan, “*Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri İle Kurşun Tayini Ön Zenginleştirilmesi Ve Ayrılmasında Modifiye Silikajelin Kullanımı*”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [12] O. Cankur, *On-Line Preconcentration Of Vapor Forming Elementson Resistively Heated W-Coil Prior To Their Determination By Atomic Absorption Spectrometry*, Ph. D. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2004.
- [13] N. Tanrıverdi, *Atom Tuzaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Kurşun Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2012
- [14] H. Yalçın, M. Gürü, *Su Teknolojisi*, Palme Yayıncılık, 2010, 1.

- [15] *İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik*, 2005, Madde 5 (h) bendi, Resmi Gazete Sayısı: 25730.
- [16](2008).<http://www.suvakfi.org.tr/makale.asp?yazar=Prof.%20Dr.%20Fevzi%20YILMAZ&id=1010> (online erişim 10 Şubat 2012)
- [17]H. Mizuguchi, M. İshida, T. Takahashi, A. Sasaki, and J. Shida, *Ultra-Trace Determination of Lead(II) in Water Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by Solid-Phase Extraction to a Small Piece of Cellulose Acetate Type Membrane Filter*, **Anal. Sci.**, January 2011, Vol. 27
- [18] M. Yaman, *İmprovement Of Sensitivity İn Lead And Cadmium Determinations*, **Anal. Biochem.**, 339 (2005) 1–8.
- [19] İ. Menemenlioğlu, “*Electrochemical Hydride Generation And Atom Trapping Atomic Absorption Spectrometry For Determination Of Antimony*”, M.S. thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2004
- [20] A. İnanç Şık, “*Yarıklı Kuvars Tüp Ve Metal Kaplama Kullanılarak Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle Metal Tayini*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011
- [21] N. Özbek, *Bebek Mamalarında Demir Ve Çinko Konsantrasyonunun Slurry Örnekleme Metodu İle Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2011
- [22]M. Gholami, M. J. Farjoud, M. Sepehri, A. Nazari, Majid Gholami, S. Behkami, and O. Y. Ataman, *Sensitivity Enhancement For Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry Using A Gas Screen*, **Anal. Lett.**, 44: 2513–2520, 2011
- [23] O. Y. Ataman, *Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level*, **Spectrochim. Acta Part B**, 63 (2008) 825–834
- [24] H. Matusiewicz, *Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry*, **Spectrochim. Acta Part B**, 52 (1997) 1711–1736.
- [25]D. Korkmaz, M. Mahmut, R. Helles, N. Ertaş, O. Y. Ataman, *Interference studies in slotted silica tube trap technique*, **J. Anal. At. Spectrom.**, 2003, 18, 99–104.
- [26] Y. Arslan, E. Kendüzler, O. Y. Ataman, *Indium determination using slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry and interference studies*, **Talanta**, 85 (2011) 1786–1791
- [27] M. Yaman, **Spectrosc. Lett.**, 34(6), 763–773 (2001).

## **7.ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı :** Ahmet SOYLAR

**Doğum Yeri ve Tarihi :** Bingöl – 08/05/1980

**Mesleği :** Kimyager

**Yabancı dili :** İngilizce

**Adres :** Elazığ Halk Sağlığı Laboratuvarı

**Telefon :** 505 526 7252

**e-mail adresi :** [ahmetsoylar@gmail.com](mailto:ahmetsoylar@gmail.com)

## **EĞİTİM BİLGİLERİ**

**Lise:** Bingöl 60. Yıl Sağlık Meslek Lisesi

**Lisans:** İnönü Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümü