

T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA ANA BİLİM DALI

**ARSENİK, ANTİMON VE KALAYIN TUNGSTEN SARMALDA
TUZAKLANARAK HİDRÜR OLUŞTURMALI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRİ YÖNTEMİ İLE TAYİNİ VE GİRİŞİM ÇALIŞMALARI**

DOKTORA TEZİ

Orkun ALP

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Nusret ERTAŞ

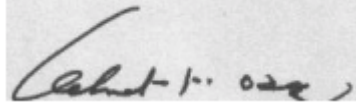
ANKARA

Ocak 2008

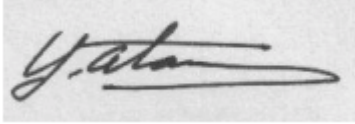
**T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Sağlık Bilimleri Enstitüsü**

**Analitik Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Programı
çerçevesinde yürütölmüş olan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından
Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.**

Tez Savunma Tarihi : 18/01/2008



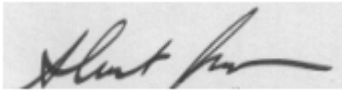
**Prof. Dr. M. Tevfik ORBEY
Gazi Üniversitesi
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN
ODTÜ**



**Prof. Dr. Sedef KIR
Hacettepe Üniversitesi**



**Prof. Dr. Ahmet E. EROĞLU
İYTE**



**Doç. Dr. Nusret ERTAŞ
Gazi Üniversitesi**

İÇİNDEKİLER

Kabul ve Onay	I
İçindekiler	II
Şekiller	VII
Tablolar	IX
Önsöz	XI
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometri	4
2.2. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (HGAAS)	4
2.2.1. Doğrudan Transfer Hidrür Oluşturma Yöntemleri	6
2.2.2. HGAAS Yönteminde Kullanılan Atomlaştırıcılar	6
2.2.2.1. İnert Gaz-H ₂ Difüzyon Alevi	7
2.2.2.2. Kuvars Tüp Atomlaştırıcılar	7
2.2.2.3. Grafit Tüp Atomlaştırıcılar	9
2.2.2.4. Metal Atomlaştırıcılar	10
2.2.3. Hidrürün Atomlaşma Mekanizması	12
2.2.4. Önzenginleştirme Yöntemleri	13
2.2.5. Ölçüm Yerinde Tuzaklama	14
2.3. Elektrotermal Buharlaştırma (ETV) Tekniği	16
2.3.1. Metal Atomlaştırıcılar ve ETV	17
2.4. Hidrür Oluşturmalı AAS Yönteminde Girişimler	18
2.4.1. Sıvı Faz Girişimleri	20
2.4.2. Gaz Faz Girişimleri	21

2.5.	Hidrür Oluşturmalı AAS Yöntemiyle Antimon Tayini	23
2.6.	Hidrür Oluşturmalı AAS Yöntemiyle Antimon Tayini	25
2.7.	Hidrür Oluşturmalı AAS Yöntemiyle Kalay Tayini	26
3.	GEREÇ ve YÖNTEM	29
3.1.	Kullanılan Reaktifler	29
3.2.	Enstrümantasyon	30
3.2.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometre	30
3.2.2.	Kuvars Tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış Hidrür Oluşturma Düzeneği	31
3.2.3.	Tungsten Sarmal Atomlaştırıcılı Sürekli Akış Hidrür Oluşturma Düzeneği	32
3.2.3.1.	Tungsten Sarmal Yüzeyinin Iridyum Kaplanması	34
4.	BULGULAR	35
4.1.	Arsenik	35
4.1.1.	Yerinde Tuzaklama ile Ir Kaplanmış W-sarmalda Optimizasyon Çalışmaları	35
4.1.1.1.	NaBH ₄ Derişiminin Optimizasyonu	35
4.1.1.2.	HCl Derişiminin Optimizasyonu	36
4.1.1.3.	H ₂ Akış Hızının Optimizasyonu	37
4.1.1.4.	Ar Akış Hızının Optimizasyonu	38
4.1.1.5.	Tuzak ve Atomlaştırma Sıcaklıklarının Optimizasyonu	38
4.1.1.6.	Ir Kaplama Miktarının Optimizasyonu	39
4.1.1.7.	Tuzak Süresinin Etkisi	40
4.1.2.	Ir Kaplı W-sarmal Tuzak Yönteminde Analitik Performans Değerleri	42
4.1.3.	Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri	43

4.1.4.	Ir Kaplı W-sarmal On-line Atomlaştırcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri	44
4.1.5.	Girişim Çalışmaları	45
4.1.5.1.	Kuvars T-tüp Atomlaştırcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	45
4.1.5.2.	Ir Kaplı W-sarmal Atomlaştırcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	46
4.1.5.3.	Ir Kaplı W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzaklama ile HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	46
4.2.	Antimon	48
4.2.1.	Yerinde Tuzaklama ile Ir Kaplanmış W-sarmalda Optimizasyon Çalışmaları	48
4.2.1.1.	NaBH ₄ Derişiminin Optimizasyonu	48
4.2.1.2.	HCl Derişiminin Optimizasyonu	49
4.2.1.3.	H ₂ Akış Hızının Optimizasyonu	50
4.2.1.4.	Ar Akış Hızının Optimizasyonu	51
4.2.1.5.	Tuzak ve Atomlaştırma Sıcaklıklarının Optimizasyonu	51
4.2.1.6.	Ir Kaplama Miktarının Optimizasyonu	53
4.2.1.7.	Tuzak Süresinin Sb Sinyaline Etkisi	54
4.2.2.	Ir Kaplı W-sarmal Tuzak Yönteminde Analitik Performans Değerleri	55
4.2.3.	Kuvars T-tüp Atomlaştırcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri	57
4.2.4.	Ir Kaplı W-sarmal On-line Atomlaştırcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri	57
4.2.5.	Girişim Çalışmaları	58
4.2.5.1.	Kuvars T-tüp Atomlaştırcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	58
4.2.5.2.	Ir Kaplı W-sarmal Atomlaştırcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	59

4.2.5.3.	Ir Kaplı W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzaklama ile HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	60
4.3.	Kalay	62
4.3.1.	Yerinde Tuzaklama ile Ir Kaplanmış W-sarmalda Optimizasyon Çalışmaları	62
4.3.1.1.	NaBH ₄ Derişiminin Optimizasyonu	62
4.3.1.2.	HCl Derişiminin Optimizasyonu	63
4.3.1.3.	H ₂ Akış Hızının Optimizasyonu	64
4.3.1.4.	Ar Akış Hızının Optimizasyonu	65
4.3.1.5.	Tuzak ve Atomlaştırma Sıcaklıklarının Optimizasyonu	65
4.3.1.6.	Ir Kaplama Miktarının Optimizasyonu	66
4.3.1.7.	Tuzak Süresinin Sinyale Etkisi	67
4.3.2.	Ir Kaplı W-sarmal Tuzak Yönteminde Analitik Performans Değerleri	69
4.3.3.	Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri	70
4.3.4.	Ir Kaplı W-sarmal On-line Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri	70
4.3.5.	Girişim Çalışmaları	72
4.3.5.1.	Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	72
4.3.5.2.	Ir Kaplı W-sarmal Atomlaştırıcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	73
4.3.5.3.	Ir Kaplı W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzaklama ile HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları	73
4.4.	W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzak Yönteminin Doğruluğu	75
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ	76
6.	ÖZET	84
7.	SUMMARY	85

8.	KAYNAKLAR	86
9.	ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİLLER

Şekil 1.	Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.	Spektral olmayan girişimlerin sınıflandırılması	18
Şekil 3.	W-sarmalın Pt/Rh termokupl ile ölçülen volt-sıcaklık grafiği	31
Şekil 4.	Arsenik, antimon ve kalay hidrür oluşturmada kullanılan sürekli akış düzeneği	32
Şekil 5.	W-sarmal atomlaştırıcı	33
Şekil 6.	Arsenik tayini için NaBH_4 derişiminin optimizasyonu	36
Şekil 7.	Arsenik tayini için HCl derişiminin optimizasyonu	36
Şekil 8.	Arsenik tayini için H_2 akış hızının optimizasyonu	37
Şekil 9.	Arsenik tayini için Ar akış hızının optimizasyonu	38
Şekil 10.	Arsenik tayini için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu	39
Şekil 11.	Arsenik tayini için Ir kaplama miktarının optimizasyonu	40
Şekil 12.	Arsenik tayini için tuzak süresinin sinyale etkisi	41
Şekil 13.	W-sarmalda tuzaklanmış arseniğin atomlaştırılması ile elde edilen sinyal profili	43
Şekil 14.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı yöntem ile Te, Se, Sn ve Sb elementlerinin 20.0 ng/ml As sinyaline etkileri	45
Şekil 15.	Ir kaplı W-sarmal atomlaştırıcılı yöntem ile Te, Se, Sn ve Sb elementlerinin 20.0 ng/ml As sinyaline etkileri	46
Şekil 16.	Ölçüm yerinde tuzak yönteminde Te, Se, Sn ve Sb elementlerinin 1.0 ng/ml As sinyaline etkileri	47
Şekil 17.	Antimon tayini için NaBH_4 derişiminin optimizasyonu	48
Şekil 18.	Antimon tayini için HCl derişiminin optimizasyonu	49
Şekil 19.	Antimon tayini için H_2 akış hızının optimizasyonu	50
Şekil 20.	Antimon tayini için Ar akış hızının optimizasyonu	51

Şekil 21.	Antimon tayini için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu	52
Şekil 22.	Antimon tayini için Ir kaplama miktarının optimizasyonu	53
Şekil 23.	Tuzak süresinin antimon sinyaline etkisi	54
Şekil 24.	W-sarmalda tuzaklanmış antimonun atomlaştırılması ile elde edilen sinyal profili	56
Şekil 25.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcı ile Te, Se, Sn ve As elementlerinin 40.0 ng/ml Sb sinyaline etkileri	58
Şekil 26.	Ir Kaplı W-sarmal atomlaştırıcı yöntem ile Te, Se, Sn ve As elementlerinin 40.0 ng/ml Sb sinyaline etkileri	59
Şekil 27.	Ölçüm yerinde tuzak yönteminde Te, Se, Sn ve As elementlerinin 1.0 ng/ml Sb sinyaline etkileri, tuzak süresi 30 s	60
Şekil 28.	Kalay tayini için NaBH ₄ derişiminin optimizasyonu	63
Şekil 29.	Kalay tayini için HCl derişiminin optimizasyonu	63
Şekil 30.	Kalay sinyaline H ₂ akışının etkisi	64
Şekil 31.	Kalay sinyaline argon taşıyıcı gaz akış hızının etkisi	65
Şekil 32.	Kalay tayini için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu	66
Şekil 33.	Kalay tayini için Ir kaplama miktarının optimizasyonu	67
Şekil 34.	Kalay tayini için tuzak süresinin sinyale etkisi	68
Şekil 35.	W-sarmalda tuzaklanmış kalayın atomlaştırılması ile elde edilen sinyal profili	71
Şekil 36.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcı yöntem ile Te, Se, As ve Sb elementlerinin 50.0 ng/ml Sn sinyaline etkileri	72
Şekil 37.	Ir Kaplı W-sarmal atomlaştırıcı yöntem ile Te, Se, As ve Sb elementlerinin 50.0 ng/ml Sn sinyaline etkileri	73
Şekil 38.	Ölçüm yerinde tuzak yönteminde Te, Se, As ve Sb elementlerinin 2.0 ng/ml Sn sinyaline etkileri, tuzak süresi 30 s	74
Şekil 39.	Antimonun 0.5 ng/ml ve 2.0 ng/ml derişimindeki As sinyaline etkisi	81

Şekil 40.	Tuzak yüzeyinde toplanan Sb kütlesinin 0.5 ng/ml ve 2.0 ng/ml derişimindeki As sinyaline etkisi	81
Şekil 41.	Farklı tuzak süreleri kullanılarak 1.0 ng/ml Sb sinyaline As'nin etkisi	82

TABLÖLAR

Tablo 1.	W-sarmaldan farklı uzaklıklarda ölçülen sıcaklık değerleri	31
Tablo 2.	As, Sb, Sn için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıkları	33
Tablo 3.	W-sarmal yüzeyinin Ir ile kaplanmak için kullanılan sıcaklık programı	34
Tablo 4.	As tayini için optimum koşullar	41
Tablo 5.	Optimize edilmiş koşullarda Ir kaplı W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılmasıyla ilgili analitik performans değerleri	42
Tablo 6.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri	44
Tablo 7.	Ir kaplı W-sarmal on-line atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri	44
Tablo 8.	Sb tayini için optimum koşullar	55
Tablo 9.	Ir kaplı W-sarmal tuzak yönteminde analitik performans değerleri	55
Tablo 10.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri	57
Tablo 11.	On-line atomlaştırıcılı Ir kaplı W-sarmal sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri	57
Tablo 12.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sistemde ortamda bulunan H ₂ 'nin girişimlere etkisi	62
Tablo 13.	W-sarmal tuzak düzeneğinde tuzak süresinin kör sinyaline etkisi	68
Tablo 14.	Sn tayini için elde edilen optimum parametreler	69
Tablo 15.	Ir kaplı W-sarmal tuzak yönteminde analitik performans değerleri	69
Tablo 16.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri	70
Tablo 17.	Ir kaplı W-sarmal On-line atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri	70
Tablo 18.	Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sistemde ortamda bulunan	75

H₂'nin girişimlere etkisi

Tablo 19.	Geliştirilen yöntem ile elde edilen CRM sonuçları	75
Tablo 20.	Literatürde çeşitli tuzak düzenekleriyle elde edilen LOD değerleri	77

Doktora tezim süresince bilgi ve tecrübesinden yararlandığım,
düşünceleriyle bana ışık tutan değerli tez hocam

Sayın Doç. Dr. NUSRET ERTAŞ'a

Yapmış olduğu bilimsel katkılarından dolayı

Sayın Prof. Dr. O. YAVUZ ATAMAN'a

Çalışmalarım sırasında beni her zaman destekleyen

Sayın Prof. Dr. M. TEVFİK ORBEY'e

Tez savunma sınavımda bulunarak değerli zamanlarını ayıran jüri üyesi
hocalarıma

İhtiyaç duyduğumda her zaman bana yardımcı olan çalışma
arkadaşlarıma

En sıkıntılı anlarımda yanımda olan ve bugünlere ulaşmamda sonsuz
katkıları bulunan **AİLEME**

Tez çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu anlayış ve duyduğu güven
ile bana sürekli destek olan, sevgisini hiçbir zaman sakınmayan sevgili
eşim **HANDE ALP'e**

TEŞEKKÜR EDERİM

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Arsenik (As) çevrede çok yaygın olarak bulunmaktadır. Özellikle As (V) türleri toprakta bulunur. Deniz ürünlerindeki arsenik miktarı tolerans sınırının (2.6 mg/l) üstünde olabilir¹. Arsenik bileşikleri solunum ve sindirim yollarıyla absorbe olmakta; ayrıca deri yoluyla da emilebilmektedir. Arsenik belli bir dereceye kadar kümülatif özellik göstererek yumuşak dokularda birikir, organizmada böbrek, karaciğer, kalp, beyin gibi yumuşak dokulara dağılır, ayrıca keratince zengin (saç, tırnak) dokulara ilgisi fazladır.

Antimonun (Sb) başlıca kullanım alanları tekstil endüstrisi, boya, lak, kibrit ve matbaa alanlarıdır. Tıp alanında antimonun +3 ve +5 değerlikli tuzlarının antiparazitik olarak kullanımları toksisiteleri nedeniyle sınırlıdır. Ayrıca SbH_3 toksik bir gazdır. Antimona maruz kalma, asitli besinlerin seramik kaplarda bekletilmesi sonucu kaplarda bulunan antimonun besinlere geçmesi nedeniyle olmaktadır. Bu şekilde sıvı besine geçebilen yaklaşık 18 mg/l derişiminde antimon zehirlenmelere neden olmaktadır.

Kalay (Sn) bileşikleri tarım alanlarında, plastik ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Organik kalay bileşikleri insanlar için en toksik olan formdur. Kalay bileşiklerine maruziyet deri veya solunum yoluyla gerçekleşmektedir. Kalay genellikle beyin, kalp, böbrek ve karaciğer gibi yumuşak dokularda birikerek toksik etki gösterir. Gıdalarla maruziyet genellikle konserve yiyeceklerin tüketilmesiyle olmaktadır.

Adı geçen elementlerin (As, Sb, Sn) insan vücudunda birikmeleri nedeniyle bu elementlerin vücuttan atılımı oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebepten dolayı düşük düzeylerdeki derişimlerinin belirlenmesi için duyarlı tekniklere ihtiyaç vardır. İndüktif Eşleşmiş Plazma

Kütle Spektrometri (ICP-MS) ve Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometri (ETAAS) yöntemleri duyarlılık açısından yeterli olmalarına rağmen girişimlere sıklıkla rastlanır. Buna karşılık Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (HGAAS) yöntemi, hem eser element tayinlerine olanak sağlamakta hem de analitin matriksten seçici olarak ayrılması sonucu girişimler azaltılmaktadır.

Eser ve ultra-eser miktarlardaki analitin tayini için ayırma ve/veya önzenginleştirme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Günümüzde ölçüm yerinde tuzaklama, hidrür oluşturan elementlerin tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir önzenginleştirme yöntemidir ve tuzak yüzeyi olarak genellikle grafit tüp kullanılmaktadır. Grafit tüpün dezavantajlarından dolayı son yıllarda alternatif olarak çeşitli metal yüzeyler kullanılmaya başlanmıştır ve bu metal atomlaştırıcılar arasında tungsten (W)'den yapılmış olan sarmal veya tüp şeklindeki atomlaştırıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır.

HGAAS yönteminde analitin matriksten ayrılması sonucu spektral girişimlere rastlanmamasına rağmen hidrür oluşturan elementlerin girişimleri ile genellikle gaz fazında karşılaşılır. Gaz faz girişimleri, yüksek atomlaştırma sıcaklıkları kullanılarak veya ortamda bulunan radikal miktarları artırılarak azaltılabilmektedir.

Bu çalışmadaki amaç, hidrürleri oluşturulan As, Sb ve Sn'nin W-sarmal yüzeyinde tuzaklanıp yine aynı W-sarmalda atomlaştırılarak oldukça duyarlı bir yöntem geliştirilmesidir. Ayrıca geliştirilen yöntemin diğer hidrür oluşturan elementlerin yapmış olduğu girişim etkileri incelenerek kuvars tüp atomlaştırıcılı sistemle kıyaslanması düşünülmüştür. Önerilen yöntemin yüksek duyarlılığı nedeniyle düşük derişimlerde çalışılabilmekte ve numunenin seyreltilmesine olanak sağlamaktadır. Buna ek olarak yüksek atomlaştırma sıcaklıklarının

kullanılması sonucu kuvars tüp atomlaştırmalı düzeneğe kıyasla girişimlerin daha az olması beklenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometri

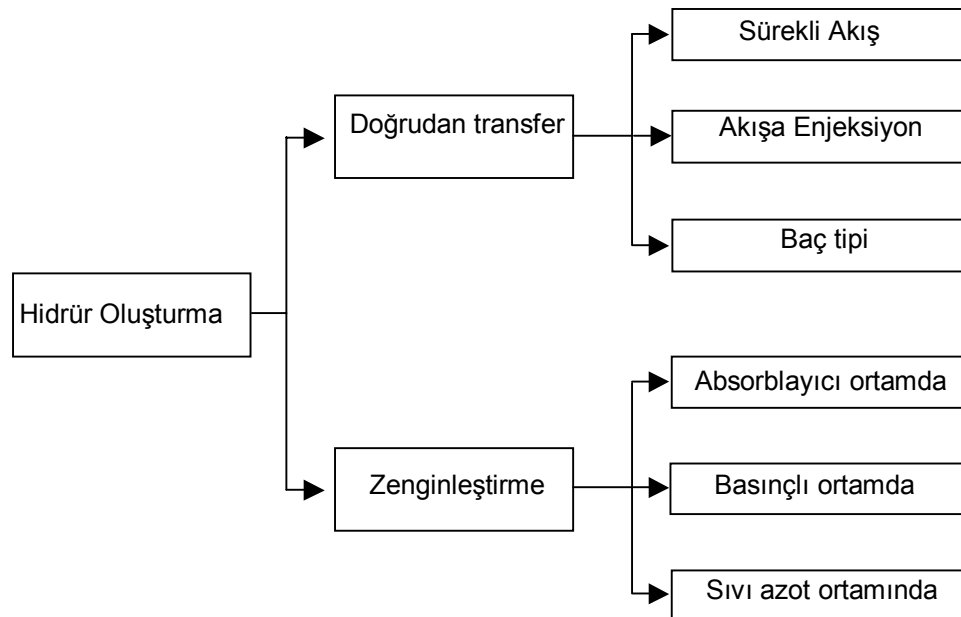
Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS) eser element tayinlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. AAS yöntemi, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) yöntemlerine göre kullanımının kolay ve ucuz olmasından dolayı günümüzde de etkinliğini kaybetmemiştir. AAS yöntemi, temel halde bulunan analit atomlarının karakteristik dalga boyundaki ışımayı absorplaması esasına dayanmaktadır. Işık kaynağından sağlanan çizgi tipi ışığın absorpsiyonunun oldukça seçici ve duyarlı olması AAS'nin eser element tayinlerinde yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. AAS yöntemleri Alevli AAS (FAAS), Elektrotermal AAS (ETAAS), Hidrür Oluşturmalı AAS (HGAAS) ve hibritleşmiş AAS teknikleri olarak sınıflandırılabilir².

2.2. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (HGAAS)

İlk kez 1969 yılında kullanılan Hidrür Oluşturma³, günümüzde As, Sb, Sn, Te, Se, Ge, Pb, Bi gibi hidrür oluşturan elementler için oldukça yaygın olarak kullanılan bir numune aktarma yöntemidir. Son yıllarda klasik hidrür oluşturan elementlerin dışındaki bazı elementlerin de (Cu, Ag, Zn, Ni, Pd, Rh, Pt, Ir, Ti, Mn, Co, Fe, Cr) asidik ortamda katı veya çözeltideki NaBH_4 ile reaksiyonu sonucunda uçucu türlerin oluşabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur⁴⁻⁷. Oluşan uçucu türler hakkında çok fazla bilgi olmamasına karşın bu türlerin kararsız yapıda oldukları, moleküler formda bulundukları ve hızlı gaz-sıvı ayırıcıları gerektirdiği belirtilmektedir⁸. Ayrıca kesin olmamakla beraber bu türlerin hidrür formunda oldukları düşünülmektedir. HGAAS yönteminde analit,

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

HGAAS yönteminde atomlaştırıcı olarak çoğunlukla dışarıdan ısıtılmalı kuvars T-tüp kullanılmaktadır. Ancak Hg ve Cd elementlerinin tayini için atomlaştırıcının ısıtılmasına gerek yoktur; çünkü bu iki element oda sıcaklığında serbest halde bulunabildiği için atomik sinyal oluşturabilmektedir. Analitin zenginleştirilmesi ve türleme analizleri de akışa enjeksiyon veya sürekli akış modlarında HGAAS yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir⁹. Dedina ve Tsalev HGAAS tekniğini Şekil 1’de gösterildiği gibi sınıflandırmışlardır¹⁰.



Şekil 1. Hidrür oluşturma tekniğinde kullanılan yöntemlerin sınıflandırılması¹⁰

2.2.1. Doğrudan Transfer Hidrür Oluşturma Yöntemleri

Sürekli akış hidrür oluşturma sistemleri 1973 yılında önerilmiştir¹¹. İlk akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma sistemi ise 1982’de Aström¹² tarafından açıklanmıştır. Akışa enjeksiyonlu ve sürekli akış hidrür oluşturma yöntemleri kullanım kolaylığı, otomasyona uygunluğu, duyarlılığı ile en uygun yöntemlerdir. Akışa enjeksiyon yönteminin sürekli akış yöntemine göre dezavantajı ise duyarlılığın biraz daha düşük ve sistemin biraz daha karmaşık olmasıdır. Fakat akışa enjeksiyonlu sistemler örnek hacminin artırılması ile kolaylıkla sürekli akış sistemine dönüştürülebilir.

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

2.2.2. HGAAS Yönteminde Kullanılan Atomlaştırıcılar

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

- a. İnert gaz- H₂ difüzyon alevi
- b. Kuvars tüp atomlaştırmacılar
- c. Grafit tüp atomlaştırmacılar
- d. Metal atomlaştırmacılar

2.2.2.1. İnert Gaz-H₂ Difüzyon Alevi

Hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrinin geliştirildiği ilk yıllarda argon-hidrojen alevi yaygın olarak kullanılmıřtır¹³. Oluşturulan hidrür, taşıyıcı gaz ile birlikte aleve aktarılmıştır. Sistem, alevli atomik absorpsiyon spektrometrinin standart alev başlığının dışında bir düzenek gerektirmemektedir. Bu alev tipinin hava-asetilen alevine kıyasla avantajı, düşük dalga boylarında çalışılan hidrür elementlerinde zemin sinyalinin çok daha az olmasıdır. Buna rağmen zemin düzeltme tekniklerinin kullanımı zorunludur. Alevin kararlılığını arttırarak gürültüyü azaltmak amacıyla yalıtılmış alev kullanılmıştır. Difüzyon alevinin hidrür ile kullanımında önemli bir dezavantaj ise hidrürün alev gazları ile önemli derecede seyrelmesidir. Bu nedenle günümüzde daha az zemin sinyali fakat daha yüksek duyarlılık sağlayacak atomlaştırmacılar tercih edilmektedir.[OA1]

2.2.2.2. Kuvars Tüp Atomlaştırmacılar

Bu atomlaştırmacılar arasında en yaygın olarak kullanılan alev ile veya direnç teli ile ısıtılan kuvars T-tüp atomlaştırmacılarıdır. Bunlar, ışık yolundaki uzunluğu 10-15 cm, ortasından T bağlantısı ile hidrür girişi olan kuvars tüplerdir. Isıtma elektrikle¹⁴ veya tüpün hava-asetilen¹⁵ alevinin üzerine yerleştirilmesi ile olabilmektedir. Bazı tasarımlarda ışık yoluna yerleştirilmış atomlaştırmacı tüpün iki ucu kolaylıkla çıkarılıp takılabilen kuvars pencerelerle kapatılmıştır. Atomlaştırmacının ısıtılmasında alev kullanıldığında kuvars pencereler grafit conta yardımı

ile sabitlenmektedir. Kuvars pencereler ve grafit conta, tüpün iç kısımlarına yayılan hidrojen gazının yanmasını önleyerek özellikle As ve Se için gürültü oluşmasını engellemektedir. Elektrikle ısıtılan kuvars atomla tırıcılar direnç teli ile sarılır ve dış yüzeyi sıcaklık kaybını azaltacak şekilde yalıtılır. Çoğu zaman aynı kuvars t p tasarımları hem elektrikle hem alevde ısıtılarak kullanılabilir.

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

Kuvars t p atomla tırıcıların bir türevi olan t p içinde alevli atomla tırıcılarda uygulanan sürekli hidrojen akışı dışarıdan ısıtılmalı sistemlerde gerekli değildir. Fakat verimli atomla tırmanın sağlanması için hidrojen gazının gerekli olduğu bilinmektedir. Dışarıdan ısıtılmalı atomla tırıcılarda tetrahidroborat ile asit çözeltisinin reaksiyonunda açığa çıkan hidrojen gazı yeterli olmaktadır.

Günümüzde kuvars tüpler en sık kullanılan atomla tırıcılardır ve alevli atomla tırıcılara kıyasla daha yüksek duyarlılık sağlamaktadır.  nemli dezavantajları ise kuvars yüzeyinin atomlaştırma sırasında neden olduğu giri imlerdir. Akı a enjeksiyon yönteminde ortamda bulunan radikallerin yetersizliği karşılaşılan giri imlerdeki esas problem değildir. Esas mekanizma girişim yapan türlerin kuvars yüzeyde birikmesi sonucu yüzeyin de i ikli e uğrayarak analitin bozunmasına neden olmasıdır.

[OA2]2.2.2.3. Grafit Tüp Atomlaştırıcılar

Grafit tüp atomlaştırıcılar ilk kez L'vov tarafından kullanılmıştır¹⁶. Bu atomlaştırıcı 2900°C'ye kadar ısıtılabilir ve 2-4 °C/ms ısınma hızına sahiptir. Atomların ışık yolunda kalış süresi daha uzun olduğu ve atomlaştırıcı hacmi küçük olduğu için alevli AAS'ye göre daha duyarlı bir tekniktir. Matriksten kaynaklanan girişimler bu yöntem için en önemli dezavantajdır. Matriks değiştiriciler kullanılarak bu girişimlerin önüne geçilebilmektedir¹⁶. Grafit tüp atomlaştırıcılar elektrotermal buharlaştırıcı (ETV) olarak ICP-MS, ICP-OES gibi yöntemlerde numune aktarma aracı olarak ve HGAAS'de yerinde önzenginleştirme için de sıklıkla kullanılmaktadırlar. İleriki bölümlerde yerinde önzenginleştirme konusu tartışılacaktır.

Grafit tüp atomlaştırıcılar hidrür oluşturmali AAS tekniğinin kullanılmaya başladığı ilk zamanlardan itibaren atomlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. İlk uygulama Knudson ve Christian¹⁷ tarafından 1973'de rapor edilmiştir. Grafit fırın atomlaştırıcı olarak kullanıldığında hidrürün grafit tüp içinde tuzaklanması veya on-line atomizasyonu olarak iki tür kullanımı mevcuttur. Yerinde tuzaklama aynı zamanda zenginleştirme amacıyla kullanıldığından bölüm 2.2.5'de incelenecektir.

On-line atomlaştırma, oluşturulan hidrürün önceden atomlaştırma sıcaklığına ısıtılmış grafit tüpe doğrudan transferi ile gerçekleştirilir. Sürekli akış hidrür oluşturma¹⁸, bağ tipi¹⁹ kullanılmıştır. Oluşturulan hidrür genellikle grafit fırınların iç gaz hattı vasıtasıyla atomlaştırıcıya gönderilmektedir. Düzenek oldukça basit olmasına rağmen hidrürün soğuk metal veya grafit yüzeylerinde tuzaklanması gibi problemler ile karşılaşmıştır. Alternatif olarak grafit tüpün numune girişinden kuvars veya boronitrit tüp bağlantısı kullanılmıştır. Grafit fırın on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığında duyarlılığı kuvars tüp atomlaştırıcılar

ile kıyaslanabilir düzeydedir. Hidrürün doğrudan sıcak grafit atomlaştırıcıya transferi sonucunda hidrojen alevi oluşması¹⁸ ve 2000 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda karbon ile reaksiyona girerek asetilen oluşturması²⁰ zemin sinyaline ve grafit tüpün ömrünün kısılmasına neden olmaktadır.

2.2.2.4. Metal atomlaştırıcılar

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

Tungstenin yüksek erime noktası (3420 °C)²¹, sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit gibi birçok aside karşı dayanıklılığı ve ucuz olması AAS yöntemlerinde grafit atomlaştırıcılara alternatif olmasını sağlamıştır. Oksitlenmeyi önlemek için kullanılan Ar+H₂ gaz karışımı aynı zamanda soğutma işlemi için de yeterli olmakta dolayısıyla grafit fırında soğutma için kullanılan su sistemine gerek kalmamaktadır²². Yine basit bir güç kaynağı bu metal atomlaştırıcının çalışması için yeterlidir bu da taşınabilir cihazlarla kullanılabilmesini sağlamaktadır. Analitin karbür bileşikleri oluşturmasının söz konusu olmaması yanında, zemin sinyali de grafitte nazaran UV bölgede daha azdır ve grafit tüp atomlaştırıcılara göre 10 kat yüksek ısınma hızına sahiptir²³. Çeşitli şekillerde olan tungsten atomlaştırıcılar arasında sarmal ve tüp şekilleri uygulamada yer edinmişlerdir. Tungsten atomlaştırıcıların yapısında safsızlık olarak

bulunan Mo ve W hariç grafit t p atomlaştırıcı ETAAS'de tayin edilen tüm elementlerin tayin edilmesi m mk nd r²³.

Tungsten atomlaştırıcılar ilk kez 1970'lerde ETAAS yönteminde kullanılmaya bařlanmıřtır²⁴⁻²⁷. Daha sonraları ise; Elektrotermal Atomik Emisyon Spektrometri^{28,29}, Elektrotermal Atomlaştırıcı Lazer Uyarmalı Atomik Floresans Spektrometri (ETA-LEAFS)³⁰, ICP-OES^{31,32}, ICP-MS^{33,34} gibi diğer atomik tekniklerde de kullanılmıştır. Tungsten atomlaştırıcılar, genellikle ETAAS'de elektrotermal atomlaştırıcı olarak kullanılırken plazma tekniklerinde elektrotermal buharlaştırıcı (ETV) olarak kullanılmaktadır.

Tungsten atomlaştırıcı elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (WETAAS) geleneksel grafit t p atomlaştırıcı elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (ETAAS) yöntemine göre sadece kullanılan atomlaştırıcı açısından farklılık gösterir. Kullanılan tungsten sarmal atomlaştırıcılar ticari olarak piyasada bulunan ampullerdeki tellerin çıkartılmasıyla uygulamada yer bulurlar. Yüksek atomlaşma sıcaklıklarına kolayca ulaşılabilmektedir;  rneğin 10 A'lık akım uygulandığında 3300 K değerinde bir sıcaklık sağlanabilir ki, bu sıcaklık birçok elementin atomlaşması için yeterlidir²³. Tungsten atomlaştırıcıların ömrü, yüzeyine herhangi bir kimyasal işlem yapılmadan matriks ve kullanılan aside bağlı olarak 150-500 ölçüm arasında değişmektedir. Duyarlılık açısından ise grafit t p atomlaştırıcı ETAAS yönteminden farklılık göstermemektedir. Berndt ve grubu³⁵ on üç elementin tayininde W-sarmal atomlaştırıcı ile grafit t p atomlaştırıcı yöntemlerin duyarlılıklarını karşılaştırmışlar ve çoğu element için grafit t p atomlaştırıcı ETAAS ile kıyaslanabilir düzeyde olduğunu belirtmişlerdir. Ancak beklenenin aksine karbür oluşturan elementlerin tayininde grafit t p atomlaştırıcı yönteme nazaran duyarlılıkta önemli derecede iyileşme sağlanamamıştır. Başka bir çalışmada ise yeniden tasarlanmış fırın

başlığı ve güç kaynağına eklenen voltaj-sıcaklık-geri besleme devresi ile kontrollü ve hızlı ısıtılabilen W-tüp atomlaştırıcı kullanılmıştır. Bu düzenek ile karbür oluşturan elementlerin duyarlılıklarında önemli derecede iyileştirme sağlanmıştır³⁶.

Grafit fırınlı AAS'de matriks değiştiricilerin kullanımı vazgeçilmez olduğu halde metal atomlaştırıcılarda matriks değiştirici kullanımı daha az rapor edilmiştir. Slavin³⁷ tarafından 1981 yılında "Stabilized Temperature Platform Furnace" kavramının grafit tüp atomlaştırıcılı ETAAS yöntemi için önerilmesiyle birlikte kimyasal değiştiricilerin kullanımı genel uygulamaya girmiştir. Tungsten atomlaştırıcılarda, ETAAS yönteminde kullanılan kimyasal değiştiricilerin kullanımı mümkündür. Örneğin, W-sarmal yüzeyi Ir ile kaplanarak su numunelerinde Se tayini gerçekleştirilmiş ve kaplamanın 300-400 ölçümde kullanılabileceği belirtilmiştir³⁸.

W-tüp atomlaştırıcılarda atomlaşma mekanizmasıyla ilgili sınırlı sayıda bilgi olmasına karşın atomlaşmanın metalik formda buhar fazına geçmesi, metal oksitin termal yolla parçalanması veya metal oksitin indirgenmesi ve ardından serbest metalin atomlaşması olarak çeşitli mekanizmalar önerilmiştir^{39,40}.

2.2.3. Hidrürün Atomlaşma Mekanizması

Dışarıdan ısıtmalı atomlaştırıcılarda hüdrürün atomlaşması için iki mekanizma önerilmektedir: Bunlar hidrürün termal parçalanması ve radikal oluşumudur.

Kuvars tüp atomlaştırıcılarda sıcaklık 1300°C'yi geçmemektedir. Bu sıcaklık hidrür oluşturan elementlerin ETAAS ile tayinlerinde anılan elementleri atomlaştırmak için yeterli değildir.

Dedina⁴¹ selenyum hidrür ile bu mekanizmayı aydınlatmaya çalışmışlar ve gerçekleşen atomlaşma mekanizmasında serbest hidrojen radikallerinin etkin olduğunu ve bu mekanizmanın tüp içinde alevli atomlaştırıcılar ve dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp atomlaştırıcılar için aynı olduğunu öne sürmüşler ve sadece radikal oluşum mekanizmasının farklı olduğunu bildirmişlerdir.

Welz ve Melcher⁴² oksijenin arsenik hidrürün atomlaşmasındaki etkisini incelemişler ve atomlaştırma için hidrojenin gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Atomlaşma mekanizması olarak da ısıtılan kuvars hücrede O₂ ve H radikallerinin çarpışması sonucu hidrürün parçalanarak atomik sinyal oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca O₂ miktarı azaldıkça atomlaştırıcı sıcaklığının etkisinin önem kazandığı yapılan çalışmada gösterilmiştir.

Grafit tüpün hidrürün on-line atomlaştırılması için kullanıldığı durumlarda atomlaşma mekanizması atomlaştırıcı sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. 1200 °C'den düşük sıcaklıklarda mekanizma kuvars tüp atomlaştırıcılara benzerken, termal yolla atomlaşma mekanizması 1600 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda radikal oluşumundan bağımsız olarak gerçekleşmektedir⁴³.

2.2.4. Önzenginleştirme Yöntemleri

Örneklerde bulunan ultra eser miktarlardaki analitin tayini için yüksek duyarlılığa sahip yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Analit konsantrasyonunun çok düşük olduğu ve matriks bileşenlerinin girişim etkisinin bulunabileceği örneklerde önzenginleştirme ve/veya ayırma yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Katı faz ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri yaygın olarak kullanılan önzenginleştirme yöntemleridir; ki bu yöntemler on-line veya off-line olarak

uygulanabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon, Alevli AAS ile uygulanabilmekte iken bu yöntemin ETAAS'ye adapte edilmesi ETAAS'nin sürekli bir sistem olmamasından dolayı offline olarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca Alevli AAS ile yapılan çalışmalarda sıvı-sıvı ekstraksiyon yerine katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen önzenginleştirme çalışmaları ağırlıktadır⁴⁴.

Bahsedilen önzenginleştirme yöntemlerinin dışında atomik tekniklerde çeşitli metal yüzeyleri de önzenginleştirme işlemi için kullanılabilmektedir. Tungsten telin elektrokimyasal biriktirme için elektrod olarak kullanımı ilk kez Brandenberger⁴⁵ tarafından gerçekleştirilmiştir. Lund ve Larsen^{46,47} tungsten sarmalı deniz suyunda Cd tayini için ayırma ve önzenginleştirme işleminde kullanmıştır. Daha sonraki yıllarda ise bu teknik Barbosa ve grubu⁴⁸ tarafından otomasyona uygun hale getirilmiştir.

2.2.5. Ölçüm Yerinde Tuzaklama

Günümüzde kimyasal buhar oluşturan elementlerin tayininde ölçüm yerinde tuzaklama yöntemi oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve tuzak yüzeyi olarak da genellikle grafit tüp seçilmektedir. Kimyasal buhar formundaki analit türlerinin grafit tüp yüzeyinde toplanması ve yine aynı yerde atomlaştırılması ilk kez Drash tarafından açıklanmıştır⁴⁹. Uygun tuzak sıcaklığına ısıtılmış olan grafit tüp yüzeyinde, oluşturulan analit hidrür belirli bir süre tuzaklanmakta ve bu yöntemle matriksten de ayrılmış olan analit atomlaştırılarak atomik sinyal elde edilmektedir⁵⁰. Hidrür oluşturma yönteminin ETAAS ile birleştirilmesi duyarlılığın artırılmasını ve gözlenebilme sınırlarının iyileştirilmesini sağlamaktadır. Yöntemin duyarlılığı hidrürün transfer ve tuzaklama verimliliğine ve tuzaklama süresine bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemle hidrür oluşturan elementlerin tayini ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu

alışmalar Matusiewicz ve Sturgeon tarafından zetlenmiřtir⁵⁰. Tuzaklama verimliliği, duyarlılığı etkileyen en önemli parametre olduğundan bu parametreyi iyileştirebilmek için tuzak yüzeyinin karbür oluşturan elementler (tungsten, zirkonyum gibi)⁵¹ veya platin grubu metaller (PGM; platin, paladyum gibi)⁵² ile kaplanmasının tuzak verimliliğini arttırdığını gösteren çalışmalar mevcuttur. Tuzak yüzeyinin kaplanması genellikle daha düşük tuzak sıcaklıklarının kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Sturgeon ve grubu⁵² PGM'lerin etkilerini inceleyerek tuzak verimliliğinin yüzeyin kaplandığı durumlarda arttığını belirtmiş, ancak Pd ile kaplamanın kalıcı olmadığını her bir toplama işleminden sonra tekrar kaplama yapılması gerektiğini vurgulamışlardır. Wojciechowski⁵³ ve grubu Sb tayininde Ir, Pd, Rh ile grafit tp yüzeyini kaplayarak yerinde tuzaklama ile tayini gerçekleştirmiş ve yine Pd ile kaplamanın her bir atomlaşma işleminden sonra tekrar yapılması gerektiğini ancak Ir kaplamanın hem tuzak verimliliği hem de kaplamanın stabilitesi açısından en iyi modifier olduğunu bildirmişlerdir. Haug ve Liao grafit tüpü Ir, Ir/Mg, Pd/Ir ve karbür oluşturan elementlerle (Zr, Ta, W) kaplamak suretiyle tuzak verimliliğini incelemişler ve Zr kaplanmış atomlaştırıcıların As, Se, Bi elementleri için en uygun kaplama olduğunu belirtmiřlerdir⁵⁴.

Hidrür oluşturan elementlerin tayininde yerinde tuzaklama yönteminde grafit tp kullanımına dair birçok çalışma olmasına rağmen W-sarmal atomlaştırıcı ile yapılan çalışmalar sınırlıdır. Docekal ve Marek⁵⁵ Se ve As hidrrlerini tungsten tp atomlaştırıcı kullanarak yerinde tuzaklamışlar ve tungsten tüpün Pt, Ir, Re ile kaplanması sonucu tuzak verimliliğinin arttığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışma ise Se hidrürün Rh kaplanmış W-sarmal atomlaştırıcıda tuzaklanmasıyla ilgilidir. Yapılan alışmada Rh kaplamanın kararlılığı değişmeden 300 ölçüm yapılabildiği ve aynı W-sarmal ile yaklaşık olarak 2000 ölçüm gerçekleştirebildiği belirtilmiřtir⁵⁶. Cankur ve grubu⁵⁷ atomlaştırıcı olarak

kullandıkları kuvars T-tüp atomlaştırıcının T bağlantısına yerleştirdikleri W-sarmal ile Bi hidrürü tuzaklamışlar ve daha sonra W-sarmalın ısıtılmasıyla tuzaklanan bizmut türlerinin salınması sağlanmış ve alevli kuvars T-tüp atomlaştırıcıda tayin etmişlerdir. Yine aynı düzeneği kullanarak tuzakladıkları Cd kimyasal buharını ısıtılmayan Kuvars T-tüp ile tayin etmişlerdir⁵⁸.

2.3. Elektrotermal Buharlaştırma (ETV) Tekniği

ICP-OES ve ICP-MS oldukça etkin yöntemler olmakla birlikte kullanılan numune verme yöntemi genellikle püskürtücü vasıtasıyla sulu çözeltiler olmaktadır. Sıvı kromatografi ya da hidrür oluşturma da örnek verme yöntemleri olarak kullanılmaktadır. Katı örneklerin tayini ise lazer aşındırma, doğrudan numune verme ve ETV gibi numune aktarma sistemleriyle gerçekleştirilmektedir⁵⁹. Bu yöntemler arasında ETV en yaygın olarak kullanılandır. ETV yönteminin en önemli avantajlarından birisi pnömatik nebulizer kullanıldığında %5 olan numune taşınma verimliliğinin bu yöntemle %60'ların üzerine çıkmasıdır. Ayrıca plazma yöntemlerinde matriks kaynaklı oluşan plazma koşullarının değişmesi ve izobarik girişimlerin azaltılması da mümkün olmaktadır. ETV ile doğrudan katı numunelerin analizinde; çözme işleminin olmaması, analiz süresinin kısalması, kontaminasyon riskinin azalması, duyarlılıkta artış, düşük numune miktarları ile çalışılması gibi önemli avantajlar mevcuttur⁶⁰.

Grafit tüp, karbon çubuk, tungsten sarmal, tungsten tel ve diğer metal atomlaştırıcılar ETV olarak ICP-OES ve ICP-MS yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit yapısında olan ETV yöntemleri derleme makalelerinde özetlenmiştir^{61,62}.

2.3.1. Metal Atomlaştırıcılar ve ETV

Refrakter elementlerin tayininde karbür oluşumu grafitten yapılmış olan ETV'ler için sorun oluşturmaktadır. Bu problemin önüne geçebilmek için çeşitli metallerden yapılan, özellikle W-sarmallar ICP-MS ve ICP-OES yöntemlerinde numune aktarma amacıyla ETV olarak kullanılmaya başlanmıştır²².

W-sarmal'ın ETV olarak kullanımında basit bir güç kaynağının yeterli olması enerji tüketimi açısından da kazanç sağlamaktadır ve katı, bulamaç veya sıvı numunelerle de çalışılması mümkündür. W-sarmalda bulunan numuneye önce düşük bir akım uygulanarak solventin uçması, daha sonra ise akım artırılarak numunenin buharlaşması sağlanır, böylece matriks bileşenleri uzaklaştırılmış olur ve Ar ile birlikte analit plazmaya taşınır⁶³⁻⁶⁵. ETAAS ve W-sarmal-ETV-ICPOES yöntemlerinin gözlenebilme sınırları karşılaştırıldığında uçucu nadir toprak elementlerle kıyaslanabilir düzeyde iken refrakter nadir toprak elementler için ETV-ICPOES daha iyidir²³. W-sarmal ETV-ICP yöntemiyle spektral çakışmaların önüne geçilebilmekte, bu da daha düşük çözünürlüğe sahip spektrometrelerin emisyon ölçümleri için kullanılabilirliğini arttırmaktadır²².

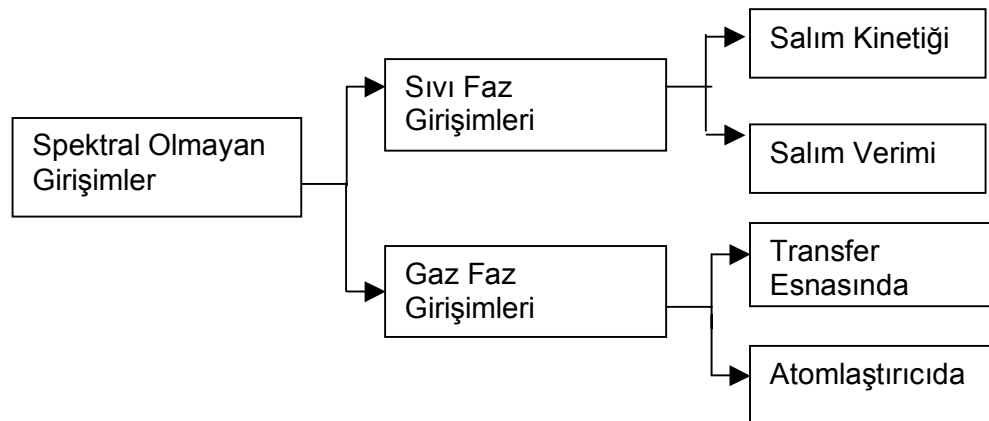
ICP-MS yönteminde grafit ETV kullanıldığında karbon türlerinden kaynaklanan izobarik girişimler olabilmektedir (örn., $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 'nin ^{52}Cr 'ye etkisi). Tungsten'den yapılmış ETV'ler kullanıldığında ise ArC oluşumu azalacağı için izobarik girişimler de azaltılmış olmaktadır³⁴. Shibata ve grubu³⁴ W-sarmal kullanarak 15 adet nadir toprak element için püskürtmeli ICP-MS yöntemine göre gözlenebilme sınırlarını (LOD) yaklaşık 10 kez iyileştirmişlerdir.

2.4. Hidrür Oluşturmalı AAS Yönteminde Girişimler

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

Analitin matriksten ayrılması sonucu HGAAS yönteminde spektral girişimlere çok az rastlanırken çizgi girişimleriyle hiç karşılaşmaz. Analit dışındaki diğer türlerin belli miktarda atomlaştırıcıya taşınması moleküler absorpsiyona ve zemin sinyaline neden olabilmektedir. Bu durum genellikle diğer hidrür oluşturan elementlerin atomlaştırıcıya taşınmasıyla gözlenmektedir⁶⁶.

Spektral olmayan girişimler Şekil 2’de gösterildiği gibi ya hidrür oluşumu sırasında sıvı fazda ya da gaz fazında analit ile etkileşerek gerçekleşmektedir⁶⁶.



Şekil 2. Spektral olmayan girişimlerin sınıflandırılması

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

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

Spektral olmayan girişimler matrikste bulunan diğer türlerin analite göre yüksek miktarlarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan birçok çalışmada girişimin büyüklüğünün sadece girişim yapan türün derişimine bağlı olduğu analit derişiminden bağımsız olduğu belirtilmiştir⁶⁷⁻⁷³. Girişim yapan türlerin bulunduğu ortamlarda çizilen kalibrasyonların doğrusallık göstermesi de girişimlerin analit derişiminden bağımsız olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca genellikle düşünülen, girişimlerin interferent/analit oranına bağlı olduğudur ki bu şekilde bir davranış çok olası değildir, çünkü analit miktarına oranla oldukça yüksek miktarda interferent bulunmaktadır. Başka bir varsayım ise, girişimlerin büyüklüğünün analit derişimine bağlı olduğudur^{74,75}. Ancak standart ilave yöntemleri ile girişimlerin azaltılmasının mümkün olması nedeniyle girişim etkisinin analit miktarından bağımsız olması sonucu çıkartılabilir. Standart katma yönteminin ancak girişim yapan tür veya türlerin analitik sinyali çok fazla etkilemediği durumlarda kullanılması söz konusudur. Diğer bir yöntem ise numuneyi seyreltmektir. Bu yöntem yüksek analit derişimine sahip numunelerde veya ölçüm yerinde tuzaklama yöntemleriyle uygulanabilir.

2.4.1. Sıvı Faz Girişimleri

Sıvı faz girişimleri analitin kimyasal formuna bağlı ve matriks kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır.

Analitin kimyasal formu nedeniyle gerçekleşen girişimler, numunede ve standart çözeltilerde bulunan analitin farklı formlarda olması sonucu hidrür salım kinetiğinin farklılık göstermesinden kaynaklanır ve standart ilave yöntemiyle düzeltilemez.

Matriks girişimleri, matriks bileşenlerinin hidrür salım verimliliğini etkilediği durumlarda gözlenir. Analitin hidrür oluşumunun engellenmesi veya çözeltide oluşan hidrürün salımı gibi nedenlerden kaynaklanır. Standart ilave yöntemiyle bu tip girişimler düzeltilebilir.

Sıvı faz girişimlerinde sıkça karşılaşılan ve en önemli olan geçiş ve soy metallerin yapmış olduğu girişimlerdir ve ilk kez Smith⁷⁶ tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Smith, metal iyonun ya analit ile birlikte çöktüğünü ya da oluşan hidrürün metal tarafından absorplanarak çökelek oluşturduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca tetrahidroboratın tüketilmesiyle ilgili bir mekanizma da önermiştir. Pierce ve Brown⁷⁷ önerilen tetrahidroboratın tükenmesiyle ilgili mekanizmayı desteklemişler ve girişim yapan katyonun indirgenmek için analit ile yarıştığını ve bu esnada tetrahidroboratın tükendiğini belirtmişlerdir. Kirkbright ve Taddia⁷⁸ yüksek asit derişimleri kullanıldığında metal iyonlarının çözünürlüğünün arttığını ve matrikste bulunan metallerden kaynaklanan sıvı faz girişimlerinin azaldığını belirtmişlerdir. Welz ve Melcher⁷² ortamda bulunan tetrahidroboratın girişim yapan metal iyonuna göre her zaman için çok daha fazla derişimde bulunmasından dolayı girişim mekanizmasının bu olamayacağını belirtmişlerdir ve bu görüş, D'Ulivo⁷⁹ tarafından da desteklenmiştir. Welz ve Melcher⁷², yüksek asit derişimleri

kullandığında (5 mol/L) geçiş metallerinin çökelek oluşumunun azaldığını ve As için girişimlerin iyileştirildiğini yaptıkları çalışmada göstermişlerdir. Welz ve Schubert-Jacobs⁸⁰ yüksek asit derişimlerinde ortamda bulunan tetrahidroboratın çok daha fazla tüketileceğini ve girişim yapan metallerin çökmesi için az miktarda tetrahidroborat kalacağını söylemişler ve bu şekilde As ve Se tayininde Co, Cu, Ni girişimlerini azaltmışlardır.

2.4.2. Gaz Faz Girişimleri

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

Yersel ve grubu⁸¹ As (III)'ün kuvars tüp ısıtılmalı HGAAS ile tayini sırasında Sb (III)'ün gaz faz girişim etkisini gidermek için sentetik zeolit (mordenit) kullanımını içeren bir ayırım yöntemi geliştirilmiştir.

Lajunen⁶⁸ ve grubu antimon sinyaline Te, Sn, As, Ge, Pb ve Se elementlerinin etkilerini HGAAS yöntemiyle ba modunda ve tüp içinde alevli atomlaştırıcı kullanarak incelemiş ve girişimlerin serbest

hidrojen radikallerinin tükenmesi sonucu olduğunu belirtmişlerdir. Matousek ve Dedina⁸² As ve Sb varlığında sıcaklık, hidrojen akış hızı ve oksijen miktarı gibi parametrelerin Se'nin atomlaşmasındaki etkilerini incelemişler ve elde edilen sonuçların dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp atomlaştırıcı için de geçerli olduğunu belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada atomlaştırıcıda gerçekleşen girişimlerin radikal popülasyonuna mı yoksa analit atomlarının bozunmasına mı bağlı olduğunu ayırtmayı yapmışlar ve girişimlerin analitin bozunmasına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp atomlaştırıcılarda girişim mekanizmalarıyla ilgili çok fazla çalışma olmamakla beraber, Dittrich ve Mandry⁸³, girişimlerin diatomik (AsSb gibi) moleküller oluşması sonucu gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir.

Atomlaşma girişimleriyle ilgili çeşitli mekanizma önerileri olmasına karşın yapılan çalışmalar, grafit fırınlı ve difüzyon alevli atomlaştırıcılarda gerçekleşen girişimlerin diğer tipteki atomlaştırıcılara göre daha az olduğunu göstermektedir⁸⁴⁻⁸⁸.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda yüksek sıcaklık kullanılarak girişimlerin azaltılabileceği Dittrich ve Mandry⁸³ tarafından önceden atomlaşma sıcaklığına ısıtılan grafit atomlaştırıcı kullanılarak çalışılmıştır. Yaptıkları çalışmada Sb tayininde atomlaştırma sıcaklığını 1600-2000°C arasında kullandıklarında Se, Bi ve As girişimlerinde belirgin bir azalma gözlemişlerdir. Aynı şekilde Krivan ve Petrick²⁰ As, Sb, Se ve Sn tayininde atomlaştırma sıcaklığı olarak 1800-2300°C kullanıldığında As, Bi, Sb, Se, Sn ve Te elementlerinin yapmış oldukları girişim etkisinin azaldığını belirtmişlerdir. Dittrich ve Mandry⁸³ As tayininde Sb, Se, Bi elementlerinin girişim etkilerini atomlaştırıcı olarak dışarıdan ısıtılmalı kuvars tüp kullanarak incelemişler ve sinyalin %90 oranında bastırıldığını belirtmişlerdir. Ancak atomlaştırıcı olarak on-line grafit atomlaştırıcı

kullandıklarında ise en düşük atomlaştırma sıcaklığında (1600°C) bile girişimlerin tamamen ortadan kalktığını belirtmişlerdir.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi grafit fırınlı atomlaştırıcılar hidrür oluşturan elementlerin tayininde yerinde tuzaklama yöntemi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde hidrür oluşturan diğer elementlerin girişimleri için; **i)** Tuzak verimliliğinin azalması, **ii)** Atomlaşma verimliliğinin azalması olmak üzere iki mekanizma önerilmektedir. Karşılaşılan girişimlerin sıvı fazda ya da atomlaşma esnasında oluşmadığı, mekanizmanın tuzak yerinde yarışmalı olarak birikmek olduğu belirtilmiştir⁸⁷. Bu nedenle de girişimde interferent derişimi yerine grafit atomlaştırıcıda tuzaklanan toplam kütleinin etkin olduğu öngörülmüştür. Bu varsayıma karşıt olarak Zhang⁸⁵ ve grubu As tayininde 6 µg Ge, Pb, Sn, Bi, Se elementlerinin herhangi bir girişim etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Girişimler ile ilgili bu iki karşıt görüşün sebebi uygulanan tuzaklama sistemiyle ilgili olabilir ki her iki yöntemde de Pd kaplanmış grafit tüp atomlaştırıcı kullanılmıştır.

2.5. Hidrür Oluşturmalı AAS Yöntemiyle Antimon Tayini

Antimonun Sb(III) ve Sb(V) olmak üzere iki farklı oksidasyon basamağının duyarlılıkları farklıdır. Farklı oksidasyon basamaklarının girişimlere toleransları değişiklik göstermektedir ve bu etkiler standart ilave yöntemleriyle giderilememektedir. Bu durumlar göz önüne alındığında HGAAS yöntemlerinde (türlleme analizleri hariç) türlerin izoformasyonu gereklidir. Genellikle Sb(V) Sb(III)'e indirgenerek antimon tayini gerçekleştirilir. Bunun sebebi ise; Sb(III)'ün, Sb(V)'e kıyasla SbH₃'e daha hızlı indirgenmesi, ayrıca hidrür oluşturma veriminin yüksek ve girişimlerin daha az olmasıdır. Bahsedilen sebeplerden dolayı Sb tayininde Sb(III) formu kullanılmaktadır.

Antimon hidrürün çeşitli tuzak yüzeyleri kullanılarak önzenginleştirilmesiyle tayini oldukça duyarlı bir yöntemdir. Doğrudan HGAAS yöntemi kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırları (LOD) ile kıyaslandığında 10^1 - 10^3 kat daha iyileştirilmiş değerler elde edilir^{52,89,90}. Menemenlioğlu ve grubu⁹¹ elektrokimyasal yolla oluşturdukları Sb hidrürü kuvars yüzeyde tuzaklamışlar ve As, Sn, Pb, Se elementlerinin antimon sinyaline etkilerini tuzaklı ve tuzaksız düzenekler ile karşılaştırdıklarında girişimlerde herhangi bir iyileşme sağlayamamışlardır.

Yerinde tuzaklama yönteminde kullanılan tuzak yüzeylerinin başında grafit tüpler gelmektedir. Grafit tüplerin yüzeyinin Pt, Pd, Rh, Ru gibi platin grubu metalleriyle (PGM) kaplanmasının tuzak verimliliğini ve yöntemin duyarlılığını arttırdığı belirtilmiştir¹⁰. Sturgeon⁵² ve grubu Sb tayini için grafit tüp yüzeyini PGM'ler ile kaplayarak kaplanmamış yüzeye göre 3-4 kat duyarlılık artışı sağlamış, ve en uygun kaplamanın Pd olduğunu belirtmiştir. Aynı şekilde Pt ile kaplanan grafit tüplerde de duyarlılık kıyaslanabilir düzeydedir. Pd ile kaplanmış grafit tüpte 10 ml numune hacmi kullandıklarında LOD değeri olarak 2.9 pg/ml elde etmişlerdir. Niedzielski ve grubu⁹² grafit tüp yüzeyini Pd, Ir, Rh ve Ru ile kaplayarak Sb tayini gerçekleştirmişler ve 60 s tuzak süresi kullandıklarında (numune hacmi 5 ml) LOD değeri olarak 14 ng/L elde etmişlerdir. Sturgeon ve grubu⁹³ grafit tüp yüzeyinde Sb hidrürü tuzaklamışlar ve 5 ml numune hacmi kullanıldığında 40 pg/ml LOD değeri elde edildiğini bildirmişlerdir.

Krejci ve grubu⁹⁴ tuzak yüzeyi olarak molibden-folyo kullanarak antimon hidrürü 650°-750°C arasındaki sıcaklıklarda tuzakladıktan sonra 2200 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta atomlaştırarak çeşitli hidrür oluşturan elementlerin girişimlerini incelemişlerdir. Korkmaz⁹⁵ ve grubu antimon hidrürü kuvars yüzeyde tuzaklayarak mikro-

alevli kuvars tüp atomlaştırıcı ile tayin etmişler ve 120 s tuzak süresi kullandıklarında (numune hacmi 8 ml) LOD değerini 3.9 pg/ml olarak hesaplamışlardır.

2.6. Hidrür Oluşturmalı AAS Yöntemiyle Arsenik Tayini

Yerinde tuzaklama yöntemi ilk kez Drasch ve grubu⁴⁹ tarafından As hidrürün 370°C'de grafit tüp atomlaştırıcıda tuzaklanmasında kullanılmıştır. Sturgeon⁹⁶ ve grubu grafit tüp atomlaştırıcılı ETAAS kullanarak ölçüm yerinde tuzaklama yönteminde arsin transfer verimliliğini ⁷⁶As izotopu kullanarak incelemişler ve hidrür oluşumunun oldukça verimli olduğunu ancak ya birikmenin tam olarak gerçekleşmediğini ya da atomlaşmanın tamamlanmadığını belirtmişler ve bu dezavantajların grafit tüp yüzeyinin modifikasyonu ile iyileştirilebileceğini anlatmışlardır. Pd kaplamanın her atomlaştırma işleminden sonra tekrarlanması gerektiğinden Shuttler ve grubu⁹⁷ As tayininde tek başına Pd kaplamaya alternatif olarak grafit atomlaştırıcıyı 50µg Ir+ 50µg Pd ile kaplayarak tek bir kaplama işlemiyle yaklaşık 300 defa atomlaştırma yapılabileceğini belirtmiş ve tuzak verimliliğini hemen hemen 100% olarak bulmuşlardır. Kaplama ile ilgili başka bir çalışma ise grafit atomlaştırıcının Zr ile kaplanmasıyla tek bir kaplamanın 80 kez kullanılabileceğine dairdir⁹⁸.

Bazı platin grubu metalleri ile kaplamanın As sinyaline etkisi Sturgeon⁵² tarafından incelenmiş ve tuzaklama verimliliklerinin sıralaması Pd>Pt>Rh>Ru olarak bulunmuştur. Kaplanmamış tuzak yüzeylerinde verimlilik^{84,99} %10-15 arasında değişirken kaplama yapılan durumlarda tuzak verimliliğinin⁵² %100'e ulaştığı bildirilmiştir. As tayininde PGM ile kaplanan atomlaştırıcılarda daha düşük tuzak sıcaklıklarının (200-300°C) kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır^{85,98,100}. Gerçekleştirilen bir çalışmada PGM'lerin oluşan hidrür bileşiklerinin

tuzaklanmasında etkileri incelenmiş ve Pd ile termal olarak kararlı bileşikler oluşturduğu bunun da analit kaybını engellediği belirtilerek As hidrürün düşük sıcaklıklarda tuzaklanmasının yapısında bulunan hidrojenlerin Pd kaplı yüzey tarafından absorplanması sonucu As hidrürün bozunarak yüzeye tutulması olarak açıklanmıştır⁵². Zr kaplı grafit atomlaştırıcı tuzak yüzeyi kullanılarak farklı asidik ortamlarda As türleme analizi gerçekleştirilmiş ve toplam arsenik, inorganik arsenik – dimetilarсенik asit ve As (III) için elde edilen LOD değerleri sırasıyla, 56 ng/L, 50 ng/L ve 80 ng/L olarak bulunmuştur¹⁰¹. Pd kaplamalı grafit atomlaştırıcı ile yerinde tuzaklama yöntemiyle As(III) ve As(V) tayini gerçekleştirilmiş ve LOD değerleri toplam As ve As(III) için sırasıyla 19 ng/L ve 31 ng/L olarak bulunmuştur¹⁰². Matusiewicz ve grubunun grafit tüpü Ir ile kaplayarak bulamaç formundaki numunelerde yerinde tuzaklama yöntemiyle gerçekleştirdikleri As (III) ve toplam As tayininde elde edilen LOD değeri 4.8 ng/g'dır ve normal ETAAS ile geliştirdikleri yöntemi kıyasladıklarında 830 kez duyarlılık artışı sağlamışlardır¹⁰³. Yang ve Zhang¹⁰⁴, As hidrürü Zr-Pd kaplı grafit tüp yüzeyinde tuzaklayarak 12 pg/ml, Petrov ve grubu¹⁰⁵ Zr-Ir kaplı grafit tüp yüzeyinde tuzaklayarak 38 pg/ml LOD değeri elde etmişlerdir.

Docekal ve Marek⁵⁵ As hidrürü tungsten tüp metal atomlaştırıcıda ölçüm yerinde tuzaklama yöntemiyle tayin etmişlerdir. Kaplama yapılmamış atomlaştırıcıda tuzak verimliliği %5'in altında iken Pt, Ir ve Re ile kaplama yapıldığında tuzak verimliliğinde belirgin bir artış (%61) sağlanmıştır. Pt kaplama ile AsH₃'ün 100-200°C'de, Ir ile kaplamada ise 700-800°C'de tuzaklandığı bildirilmiştir.

2.7. Hidrür Oluşturmalı AAS Yöntemiyle Kalay Tayini

Kalay tayininde analitik amaçla kullanılabilecek üç farklı dalga boyu mevcuttur (224.6 nm (1x) > 286.3 nm (1.5x) > 235.2 nm (2x)).

Duyarlılığı en yüksek dalga boyu 224.6 nm olmakla beraber, yapılan çalışmalarda 286.3 nm'nin yaygın olarak kullanılmasının nedeni sinyal-gürültü oranının yüksek ve doğrusal aralığın daha geniş olmasıdır¹⁰.

Ultra eser miktarlardaki Sn tayini oldukça problemlidir¹⁰⁶. En önemli problem ise LOD değerlerini sınırlayan kör problemidir ve çoğunlukla indirgen olarak kullanılan NaBH_4 ve bu çözeltinin stabilizasyonu için kullanılan NaOH çözeltilerinden kaynaklanmaktadır. Bu problemi azaltmak için bazı çalışmalarda NaBH_4 çözeltilerinin NaOH ilave edilmeden kullanılması önerilmiştir^{107,108}. Bazı çalışmalarda ise optimum değerden daha düşük derişimlerde NaBH_4 kullanılmıştır¹⁰⁹.

Kalay tayininde kuvars tüp atomlaştırıcılı sistemler Akışa Enjeksiyon ya da Sürekli Akış düzenekleri ile kullanıldığında elde edilen LOD değerleri 0.1 – 0.6 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir^{109,110}. LOD değerlerinin düşürülmesi için daha duyarlı yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu amaçla, kullanım kolaylığı ve yüksek duyarlılığı açısından ölçüm yerinde tuzaklama yöntemleri başta gelmektedir. Sn tayininde oluşturulan hidrürün tuzaklanmasında grafit tüpler en yaygın kullanılan tuzak yüzeyleridir. Yapılan bir çalışmada kaplanmamış grafit tüplerin tuzak verimliliğinin pirolitik kaplı tüplere göre yaklaşık 5.5 kat daha verimli olduğu bulunmuş ve yine aynı çalışmada Sn'nin sulu çözeltisinin enjeksiyon yoluyla tüp yüzeyinde biriktirilmesi ile Sn hidrürün biriktirilmesindeki aktivasyon enerjilerinin aynı bulunması sonucu Sn hidrürün tuzak yüzeyinde SnO_2 formunda tuzaklandığı sonucuna varılmıştır⁹⁹. Pd, Zr, Pt, Ir gibi PGM ve karbür oluşturan elementler ile grafit tüp yüzeyinin kaplanması tuzak verimliliğini arttırmaktadır; Sturgeon yüzeyi Pd ile kaplayarak verimliliği %95'e çıkartmıştır⁵². Başka bir çalışmada ise Zr veya Pd kaplı tüplerde 2-4 kat duyarlılık artışı elde edilmiş ve Zr kaplama ile 100 kez ölçüm yapılabildiği bildirilmiştir¹⁰⁸. Hermann ve grubu¹¹¹ grafit tüpü Zr, Ir/Pd, Ir, W gibi elementler ile

kaplamışlar ve Ir ile kaplanan tuzak yüzeylerinde tuzak sıcaklığı olarak 200-800°C arasında bir sıcaklık kullanılabileceğini ve en iyi duyarlılığın Zr kaplama ile elde edildiğini vurgulamışlardır (LOD: 25 ng/L). Tsalev⁵¹ ve grubu Akışa Enjeksiyonlu HGAAS yönteminde Ir-Zr kaplama ile Ir-W kaplamanın tuzak etkisini karşılaştırmışlar ve Ir-Zr kaplamanın daha düşük tuzak sıcaklıkları kullanımına olanak sağlaması ve atomlaştırıcının daha uzun ömürlü olması (>600 atomlaştırma) gibi avantajlara sahip olduğunu belirtmişlerdir. As, Bi, Sb, Se, Sn, Te elementlerinin hidrürleri kaplamasız ve Pd kaplamalı grafit tüp yüzeyinde tuzaklanmış ve kaplamanın duyarlılığı 3-10 kat arttırdığı belirtilmiştir¹¹².

Grafit tüp atomlaştırıcıların tuzak yüzeyi olarak kullanılmasıyla yapılan birçok çalışma olmasına rağmen metal atomlaştırıcıların Sn hidrürün tuzaklanmasında kullanımına dair herhangi bir literatür bilgisi bulunmamaktadır. Sadece grafit tüpe benzer şekilde on-line atomlaştırıcı olarak kullanımıyla ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur^{113,114}.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Reaktifler

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında 18.2 M Ω cm (Milli-Q Water Purification System) deiyonize su kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan cam ve polietilen kaplar teknik nitrik asitten (Aklar Kimya) hazırlanan %10 (a/h) temizleme tanklarında en az 24 saat bekletildikten sonra, önce distile su, sonra da deiyonize su ile çalkalanarak yıkandı. Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, tüm numune ve standart çözeltilerin hazırlanmasında %37 (a/a) derişik HCl (Riedel de Haen) ve indirgeyici reaktif olarak %96 saflıkta NaBH₄ (Aldrich Chemical Company Inc.) ve stabilizasyonu için NaOH (Merck) kullanıldı. Sn, Sb, (High Purity Standards), As, Te ve Se (Fisher Scientific) çözeltileri 1000 mg/l derişimindeki stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak günlük hazırlandı. As, Sb ve Se standart çözeltilerinin As(III), Sb(III) ve Se(IV) formunda olduklarını garanti etmek amacıyla 5.0 ml standart çözeltisi derişik HCl ile 1:1 oranında karıştırılarak 85-90 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra 25 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde ön indirgeme işlemine tabi tutulmuş stoklardan hazırlanan standart çözeltiler ile doğrudan 1000 mg/l stok çözeltisinden seyreltilmiş standartlar kıyaslandığında herhangi bir fark gözlenmediğinden daha sonraki çalışmalarda standart çözeltilerde ön indirgeme işlemi yapılmadı. Tungsten sarmal atomlaştırıcının tuzak verimliliğini arttırmak amacıyla 1000 mg/l derişiminde Ir çözeltisi (Accustandart) W-sarmal yüzeyinin kaplanması ve yöntemin validasyonu için TMDA-61 (NIWR, Canada) sertifikalı referans madde kullanıldı.

3.2. Enstrümantasyon

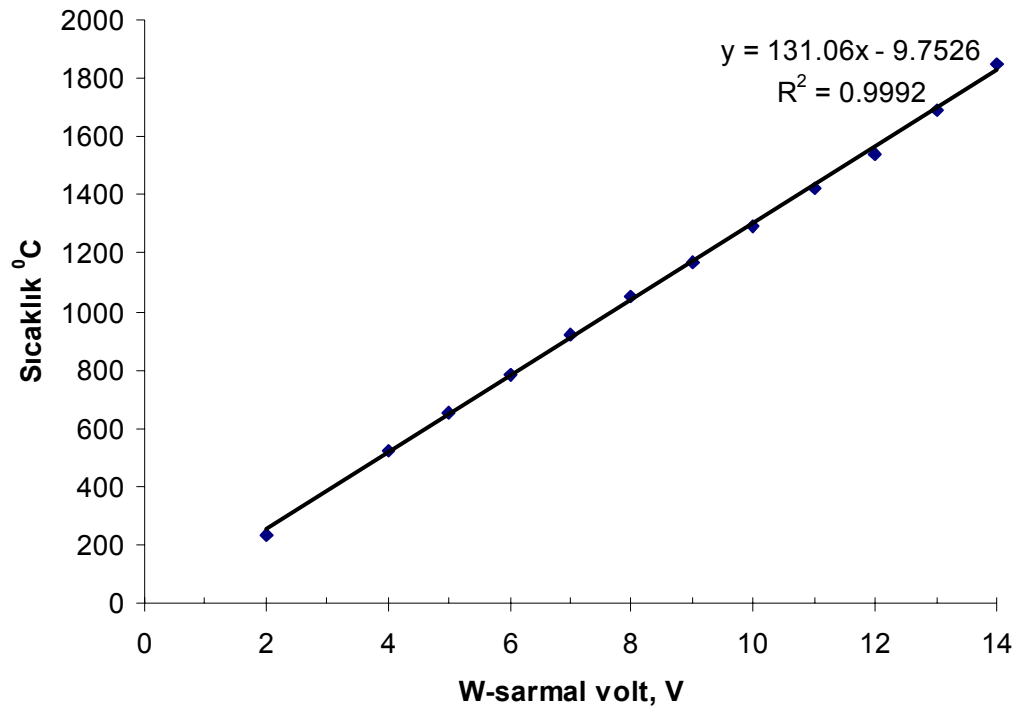
3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre

Ölçümler döteryum zemin düzeltmeli ATI-UNICAM 939 Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile gerçekleştirildi. As tayini 9 mA'de çalıştırılan UNICAM veri kodlu oyuk katod lambası kullanılarak 193.7 nm'de ve spektral bant genişliği 0.5 nm'de, Sb tayini 14 mA'de çalıştırılan THERMO marka oyuk katod lambası kullanılarak 217.6 nm'de ve spektral bant genişliği 0.2 nm'de, Sn tayini 12 mA'de çalıştırılan SCP marka oyuk katod lambası kullanılarak 224.6 nm'de ve spektral bant genişliği 0.5 nm'de yapıldı. H₂ ve Ar gazlarının akış hızlarını belirlemede kullanılan akış ölçerler kalibre edildikten sonra kullanıldı.

Atom hücresinde sıcaklık ölçümleri için 60-1800°C aralığında ölçüm yapabilen 0.35 mm çaplı Pt/Rh termokupl (Tetcis, Ankara) kullanıldı. Sıcaklık ölçümlerinde her bir analit için seçilen optimum gaz akış hızlarında (Ar+H₂) termokupl, W-sarmalın orta noktasından 1 mm mesafede tutularak, uygulanan voltaja karşılık kalibre edildi. Termokupl'un W-sarmala uzaklığının ayarlanmasında 0.2 mm kalınlığında kartonun bir yüzü W-sarmala temas ettirilirken termokupl ucu diğer yüzden temas ettirilerek sabitlendi ve karton aradan çekilerek sıcaklık ölçümleri yapıldı. Benzer şekilde, atomik absorpsiyon spektrometresinin ışık yolunda W-sarmalın bulunduğu bölgedeki ışın demetinin çapı göz önünde bulundurularak W-sarmala 0.2, 1, 3 mm mesafelerde ölçümler yapılarak ışın demeti hacmindeki sıcaklık profilinin belirlenmesine çalışıldı (Tablo 1). Mevcut termokupl W-sarmal yüzeyine temas ettirilemeyeceği için yüzey sıcaklıkları ölçülmedi. 1800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar önceden hazırlanan voltaja karşılık sıcaklık grafiklerinin ekstrapole edilmesiyle hesaplandı (Şekil 3).

Tablo 1. W-sarmal'dan farklı uzaklıklarda ölçülen sıcaklık değerleri

	Sıcaklık, °C
0.2 mm	1835 ± 45
1 mm	1500 ± 50
3 mm	1040 ± 27

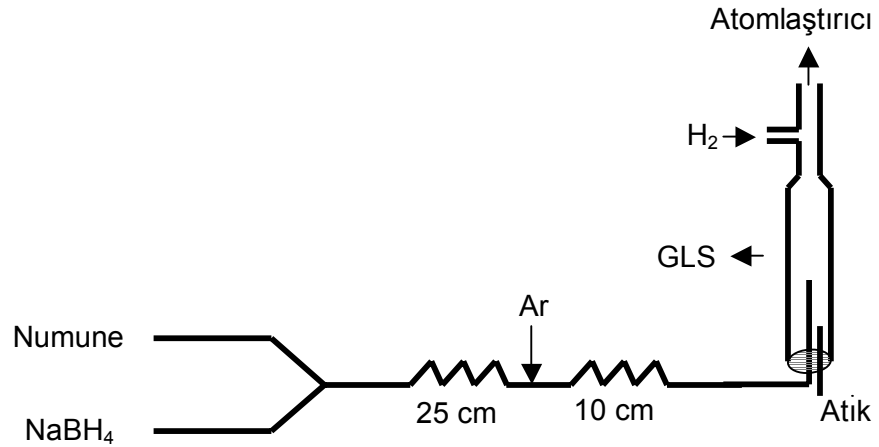


Şekil 3. W-sarmalın Pt/Rh termokupl ile ölçülen volt-sıcaklık grafiği, Sıcaklık ölçümleri 150 ml/d Ar, 175 ml/d H₂ gaz akış varlığında yapılmıştır.

3.2.2. Kuvars Tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış Hidrür Oluşturma Düzeneği

Sürekli akış düzeneğinde ALITEA VS-3 10R peristaltik pompa hidrür oluşturmak için gerekli çözeltilerin pompalanması amacıyla kullanılırken GILSON Minipuls-3 peristaltik pompa gaz-sıvı ayırıcısındaki sıvıyı boşaltmak amacıyla kullanıldı. Sn, As, Sb tayinlerinde 1.8 mm iç çaplı peristaltik pompa tüpleri (Tygon, yeşil/yeşil, Elkay, Costello

Industrial) ve ara bağlantılar için de 0.8 mm iç çaplı PTFE tüpler kullanıldı. Pompanın bir kanalından NaBH_4 diğer kanalından HCl içerisinde hazırlanmış analit çözeltisi 6 ml/d akış hızıyla basılarak 25 cm uzunluğundaki reaksiyon sarmalında karıştırıldı ve oluşan kimyasal buhar, taşıyıcı gaz (Ar) yardımıyla 10 cm uzunluğundaki karıştırma sarmalıyla boru tipindeki gaz-sıvı ayırıcısına (GLS) gönderildi. GLS ile atomlaştırma hücresinin arasına bir T-bağlantısı ile sisteme H_2 akışı sağlanarak Sb ile Sn tayini sırasında oluşturulan SbH_3 ve SnH_2 'nin kuvars atomlaştırıcının T-bağlantısında tuzaklanması engellendi. Atomlaştırma için 10 mm iç çaplı, 12 cm uzunluğunda, T bağlantısı 4 mm iç çapında, 8 cm uzunluğunda hava-asetilen aleviyle ısıtılan kuvars tüp atomlaştırıcı kullanıldı. Tüm ölçümlerde pik yüksekliği kullanılmıştır. Kullanılan sürekli akış düzeneği Şekil 4'te gösterilmiştir.

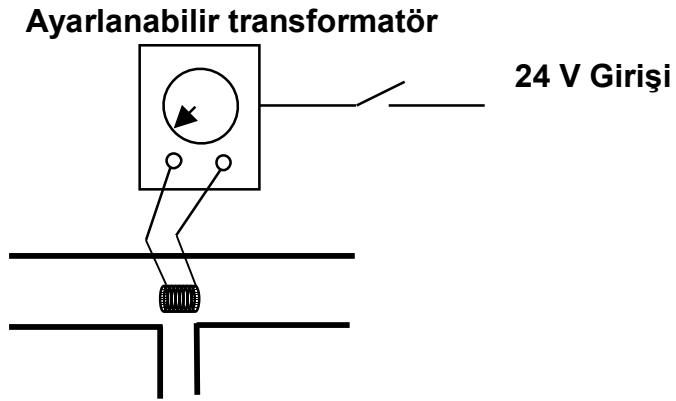


Şekil 4. Arsenik, antimon ve kalay hidrür oluşturmada kullanılan sürekli akış düzeneği

3.2.3. Tungsten Sarmal Atomlaştırıcılı Sürekli Akış Hidrür Oluşturma Düzeneği

Bölüm 3.2.2.'de anlatılan aynı akış düzeneği kullanılarak oluşturulan Sn, Sb, As hidrür 12 cm uzunluğa 13 mm iç çapa ve T bağlantısı 4 cm uzunluğunda ve 4 mm iç çapa sahip cam hücre içerisine

150W, 15V (Osram) tungsten sarmal (W-sarmal) ışık yolunun tam ortasında bulunacak şekilde yerleştirildi (Şekil 5). W-sarmal, hem on-line atomlaştırıcı olarak hem de ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanıldı. W-sarmal yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir malzeme ile izole edilerek cam hücreye sabitlendi. Şebeke elektriğinden 24 V'luk çıkış almak üzere bir transformatör ve W-sarmalda tayin edilecek elemente göre farklı tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarını voltaj kontrollü ayarlayabilmek için varyak kullanıldı. Tuzak çalışmalarında oluşturulan analit hidrür önzenginleştirme amacıyla W-sarmal uygun tuzak sıcaklığına ayarlandı ve 30-60 s süreyle W-sarmal yüzeyinde toplandı. Peristaltik pompa ve W sarmalı ile güç kaynağı arasındaki anahtar kapatıldı. Güç kaynağının voltajı atomlaştırma sıcaklığı için seçilen voltaja ayarlandıktan sonra anahtar açılarak W-sarmalın hızla ısınması sağlandı. Bu esnada As, Sn ve Sb atomik sinyalleri ölçüldü. Tüm ölçümlerde pik yüksekliği kullanıldı. As, Sn ve Sb için optimum tuzak ve atomlaştırma sıcaklıkları Tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 5. W-sarmal atomlaştırıcı

Tablo 2. As, Sb, Sn için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıkları

	Tuzak sıcaklığı, °C	Atomlaştırma sıcaklığı, °C
As	400	1900
Sb	320	1800
Sn	300	1750

3.2.3.1. Tungsten Sarmal Yüzeyinin İridyum Kaplanması

Oluşturulan As, Sb ve Sn hidrürlerin W-sarmal yüzeyinde tuzaklanma verimini arttırmak için yüzeyin iridyum ile kaplanması sırasında 1000 mg/l derişimindeki iridyum çözeltisinden 25 µl alınarak W-sarmal yüzeyine enjekte edilmiş ve daha sonra Tablo 3’de gösterilen sıcaklık programı uygulanmıştır. Yukarıda belirtilen prosedür, ard arda dört kez tekrar edilerek W-sarmal yüzeyinin 100 µg iridyum ile kaplanması sağlanmıştır.

Tablo 3. W-sarmal yüzeyinin Ir ile kaplamak için kullanılan sıcaklık programı

	Süre, s	Sıcaklık, °C
1. basamak	45	175
2. basamak	30	600
3. basamak	2	1300

W-sarmalın tuzak yüzeyi olarak kullanıldığı çalışmalarda analitik performans değerleri hesaplanırken tuzak süresi 60 s ve çözelti miktarı 6.0 ml olarak seçilmiştir.

4. BULGULAR

Optimizasyon çalışmalarında her defasında bir parametre taranırken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sabit tutulan değişkenlerin yaklaşık olarak hangi aralıkta olması gerektiği ön deneylerle tespit edilmiştir. Hidrür oluşturma aşamasında analitik sinyali etkileyecek değişkenler; asit derişimi, sodyum tetrahidroborat derişimi, hidrojen ve argon gazlarının akış hızları, reaksiyon ve sıyırma sarmallarının uzunlukları arsenik, antimon ve kalay için ayrı ayrı optimize edildi. Yerinde tuzaklama çalışmaları için W-sarmalın Ir kaplama miktarı ve atomlaştırma sıcaklıkları ayrı ayrı optimize edildi.

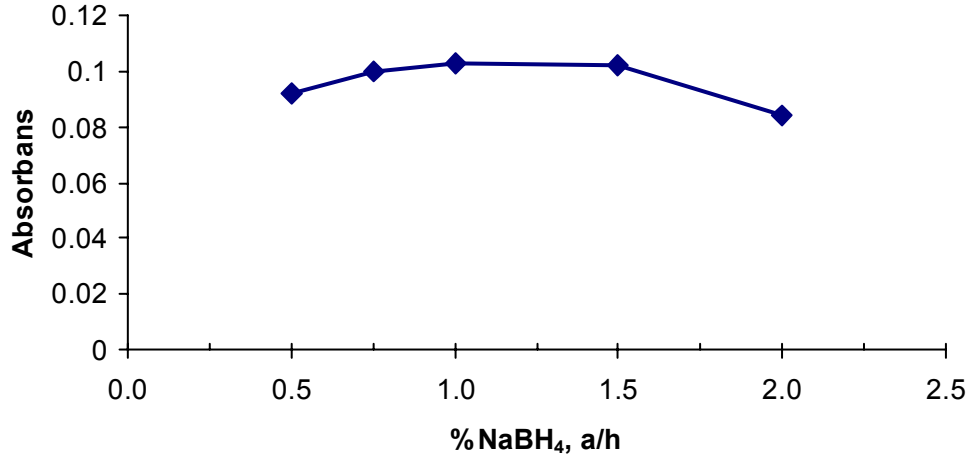
4.1. Arsenik

4.1.1. Yerinde Tuzaklama ile Ir Kaplanmış W-sarmalda Optimizasyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen tüm optimizasyon çalışmalarında aksi belirtilmediği sürece As derişimi 1.0 ng/ml, tuzak süresi 30 s ve ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak Ir kaplanmış W-sarmal kullanılmıştır.

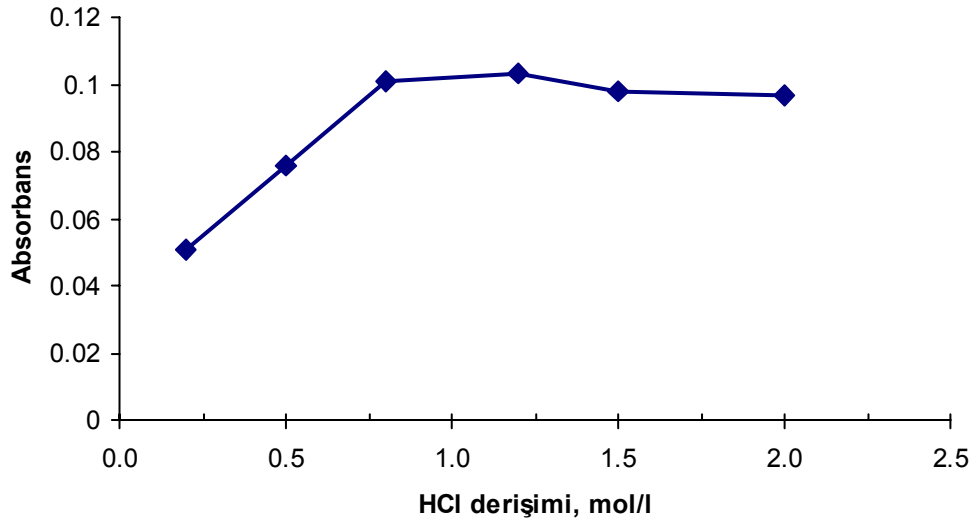
4.1.1.1. NaBH₄ Derişiminin Optimizasyonu

NaBH₄ derişiminin 1.0 ng/ml As'nin W-sarmalda tuzaklanarak elde edilen sinyaline etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. NaBH₄ derişimi % 0.5-2.0 (a/h) arasında tarandı. NaBH₄ derişimi % 0.5-1 (a/h) aralığında iken sinyalin arttığı ve % 1-1.5 derişimleri arasında sabit kaldığı gözlemlendi. Optimum NaBH₄ derişimi olarak %0.75 (a/h) seçildi. NaBH₄ çözeltileri alkali ortamlarda kararlı olduğundan çözeltiler % 0.3 NaOH içinde hazırlandı. NaOH derişiminin analitik sinyale etkisi araştırılmadı.



Şekil 6. Arsenik tayini için NaBH₄ derişiminin optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 400°C, atomlaştırma sıcaklığı 1900°C, Ar akış hızı 150 ml/d, H₂ akış hızı, 175 ml/d, NaOH derişimi % 0.3 (a/h), tuzak süresi 30 s

4.1.1.2. HCl Derişiminin Optimizasyonu



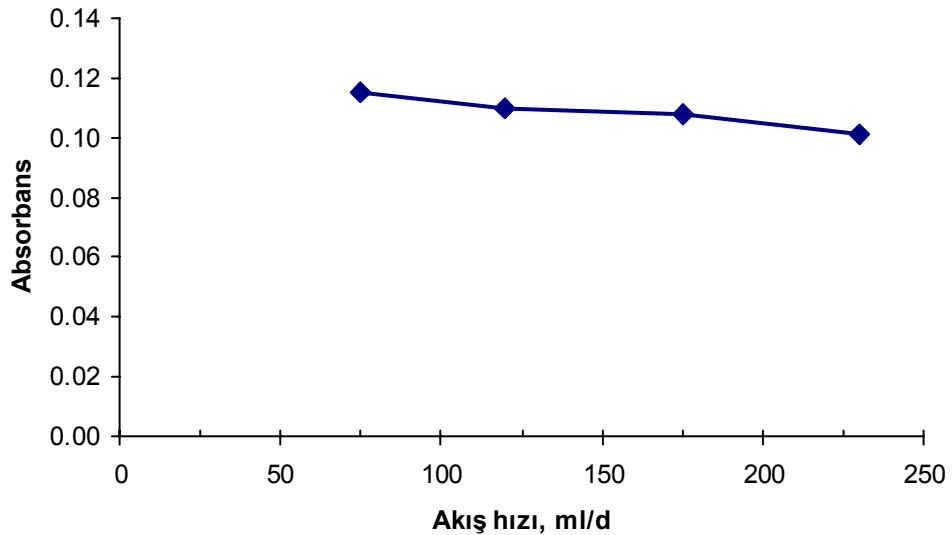
Şekil 7. Arsenik tayini için HCl derişiminin optimizasyonu. Tuzak sıcaklığı 400°C, atomlaştırma sıcaklığı 1900°C, NaBH₄ derişimi %0.75 (a/h) (%0.3 NaOH), Ar akış hızı 150 ml/d, H₂ akış hızı 175 ml/d, tuzak süresi 30 s

Asit derişimi 0.2-2.0 mol/L arasında tarandı, 0.2-0.75 mol/l arasında sinyal artışı gözlenirken, 0.75-2.0 mol/l arasındaki asit

derişimlerinde sinyalin sabit kaldığı gözlemlendi (Şekil 7). Optimum asit derişimi olarak 1.0 mol/L HCl derişimi seçildi.

4.1.1.3. H₂ Akış Hızının Optimizasyonu

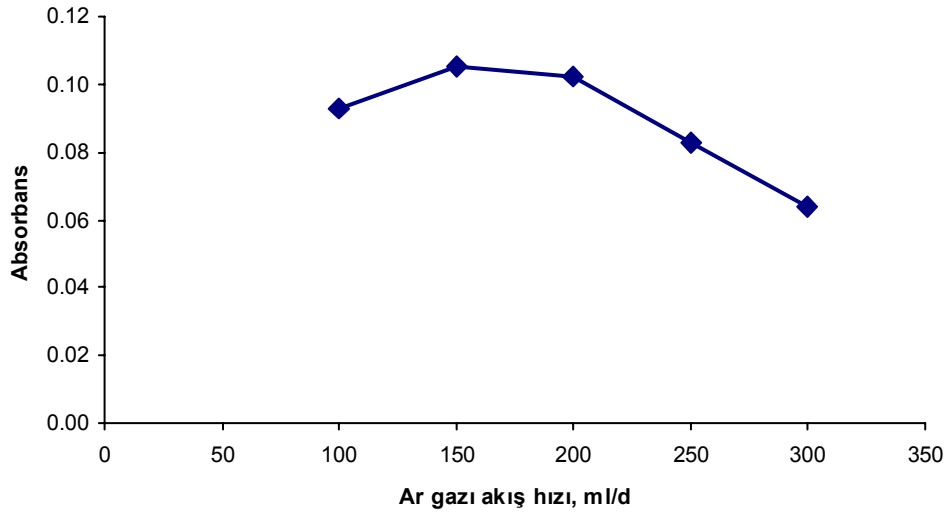
W-sarmalın atomlaştırıcı olarak kullanıldığı durumlarda W-sarmalın oksitlenmesini engellemek ve O₂ gazını uzaklaştırmak amacıyla kullanılan taşıyıcı gaza ek olarak ortamda belli miktarda H₂ bulunması gerekmektedir. Bu doğrultuda hidrür oluşturma sırasında açığa çıkan hidrojen gazına ek olarak atomlaştırma esnasında H₂ akış hızının etkisi 75-230 ml/d arasında incelendi (Şekil 8). H₂ gazının 75 ml/d'den düşük akış hızlarında W-sarmalın oksitlendiği görüldüğü için daha düşük akış hızlarında çalışılmadı. Çalışılan akış hızlarında H₂ gaz akışının As atomik sinyaline anlamlı bir etkisi olmadığı görüldü ancak 150 ml/d'nin altındaki akış hızlarında zemin sinyali gözlenmesi nedeniyle optimum akış hızı olarak 175 ml/d seçildi.



Şekil 8. Arsenik tayini için H₂ akış hızı optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 400°C, atomlaştırma sıcaklığı 1900°C, NaBH₄ derişimi %0.75 (a/h) (%0.3 NaOH), Ar akış hızı, 150 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.1.1.4. Ar Akış Hızının Optimizasyonu

Taşıyıcı olarak kullanılan Ar gazının akış hızının arsenik sinyaline etkisi Şekil 9'da gösterilmiştir. Ar akış hızı 100-300 ml/d arasında incelendi. Dakikada 150 ml Ar akış hızından sonra analitin seyrelmesine bağlı olarak arsenik sinyalinin azalması nedeniyle optimum akış hızı 150 ml/d seçildi. Taşıyıcı gaz akış optimizasyonu sırasında H₂ akış hızı 175 ml/d'de sabit tutuldu.

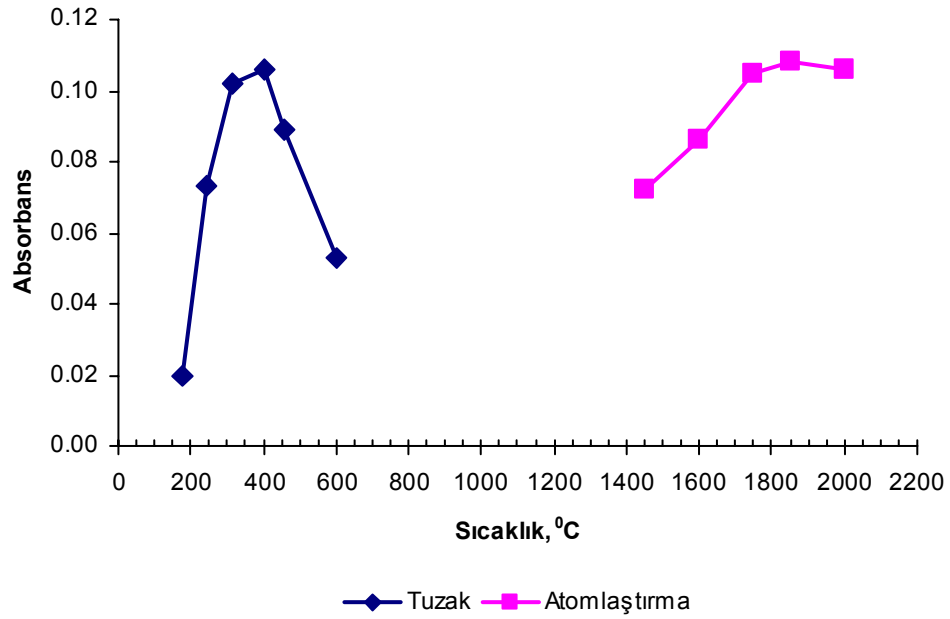


Şekil 9. Arsenik tayini için Ar akış hızı optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 400°C, atomlaştırma sıcaklığı 1900°C, NaBH₄ derişimi %0.75 (a/h) (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı 175ml/d, tuzak süresi 30 s

4.1.1.5. Tuzak ve Atomlaştırma Sıcaklıklarının Optimizasyonu

As hidrürün iridyum kaplı W-sarmal yüzeyinde en yüksek verimle tuzaklandığı ve atomlaştırıldığı sıcaklıkları tespit etmek amacıyla tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu yapıldı. Arsenik sinyalinin tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi Şekil 10'da gösterilmiştir. Tuzak sıcaklığı olarak 175-600 °C arasında sıcaklıklar tarandı ve 450 °C'den itibaren As'nin tuzak yüzeyinden kaçması nedeniyle absorbans sinyalinde keskin bir düşüş gözlemlendi.

Optimum tuzaklama sıcaklığı olarak 400 °C seçildi. Atomlaştırma sıcaklığı 1450-2000°C arasında tarandı. Arsenik sinyalinin 1700 °C'ye kadar arttığı 1700-2000 °C arasında sabit kaldığı gözlemlendi ve optimum atomlaştırma sıcaklığı olarak 1900°C seçildi.

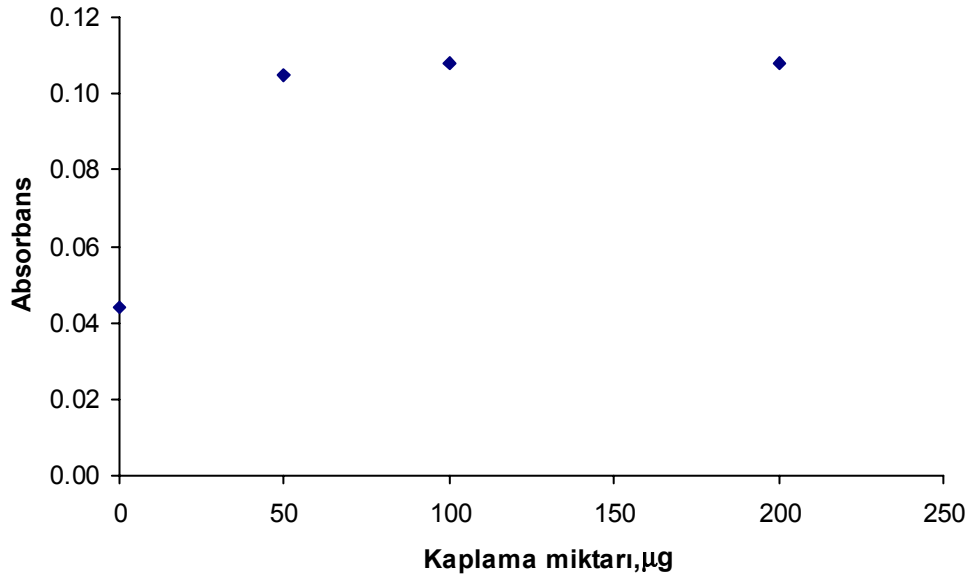


Şekil 10. Arsenik tayini için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, NaBH₄ derişimi %0.75 (a/h) (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı, 175 ml/d, Ar akış hızı 150 ml/d, tuzak süresi 30 s. Tuzak sıcaklığı değiştirilirken atomlaştırma sıcaklığı 1900 °C, atomlaştırma sıcaklığı değiştirilirken tuzak sıcaklığı 400 °C olarak kullanıldı.

4.1.1.6. Ir Kaplama Miktarının Optimizasyonu

Ir, Pt, Pd gibi PGM (Platin grubu metalleri) grubu elementler ile tuzak yüzeyinin kaplanmasının tuzak verimliliğini arttırdığı Bölüm 2.2.5'de daha önce gerçekleştirilen çalışmalar referans alınarak anlatılmıştır. Bu bilgilerden yola çıkılarak Ir kaplamanın As sinyaline etkisi incelendi. İridyum kaplama işleminde bölüm 3.2.1.1'de tarif edilen prosedür kullanıldı. İridyum kaplanmış ve kaplanmamış W-sarmal atomlaştırıcıda As sinyalleri kıyaslandığında kaplamanın As sinyalini

yaklaşık 2 kat arttırdığı gözlemlendi. Ancak kaplama miktarı 50-200 µg arasında tarandığında sinyalde anlamlı bir değişim gözlenmedi (Şekil 11). Bu çerçevede yapılan tüm çalışmalarda optimum Ir kaplama miktarı olarak 100 µg seçildi. 50 µg kaplama ile sinyaller açısından anlamlı bir fark olmamasına rağmen kaplamanın daha kalıcı olması için 100 µg seçildi.

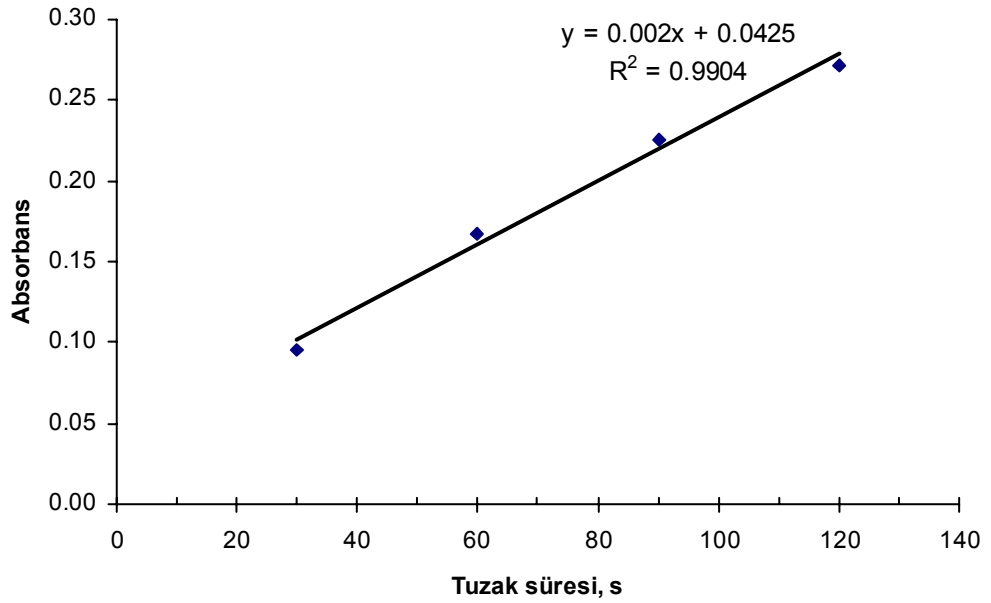


Şekil 11. Arsenik tayini için Ir kaplama miktarının optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 400°C, atomlaştırma sıcaklığı 1900°C, NaBH₄ derişimi %0.75 (a/h) (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı 175 ml/d, Ar akış hızı 150 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.1.1.7. Tuzak Süresinin Etkisi

Tuzak süresi 30-120 s arasında değişen sürelerde incelendi. Tuzak süresi olarak 120 s kullanılması durumunda dahi anlamlı bir kör sinyali gözlenmemiştir. 30 s tuzak süresi kullanıldığında kör sinyali 0.017 ± 0.002 iken 120 s tuzak süresi kullanıldığında kör kaynaklı sinyal 0.030 ± 0.002 okunmaktadır. Şekil 12’de gösterildiği gibi tuzak süresindeki artış ile sinyal arasında doğrusallık mevcuttur. Bununla birlikte tuzak

süresi uzatıldığında kör değerlerinin çok yüksek olmaması nedeniyle 120 saniye tuzak süresi kullanılarak daha düşük derişimlerde çalışılması mümkündür.



Şekil 12. Arsenik tayini için tuzak süresinin sinyale etkisi. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 400°C, atomlaştırma sıcaklığı 1900°C, NaBH₄ derişimi %0.75 (a/h) (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı, 175 ml/d, Ar akış hızı 150 ml/d

Ir kaplı W-sarmal tuzak yöntemi ile As tayini için optimum koşullar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. As tayini için optimum koşullar

Parametre	
NaBH ₄ , % (a/h)	0.75
HCl, mol/l	1.0
Ir kaplama, µg	100
Tuzak sıcaklığı, °C	400
Atomlaştırma sıcaklığı, °C	1900
H ₂ akış hızı, ml/d	175
Ar akış hızı, ml/d	150

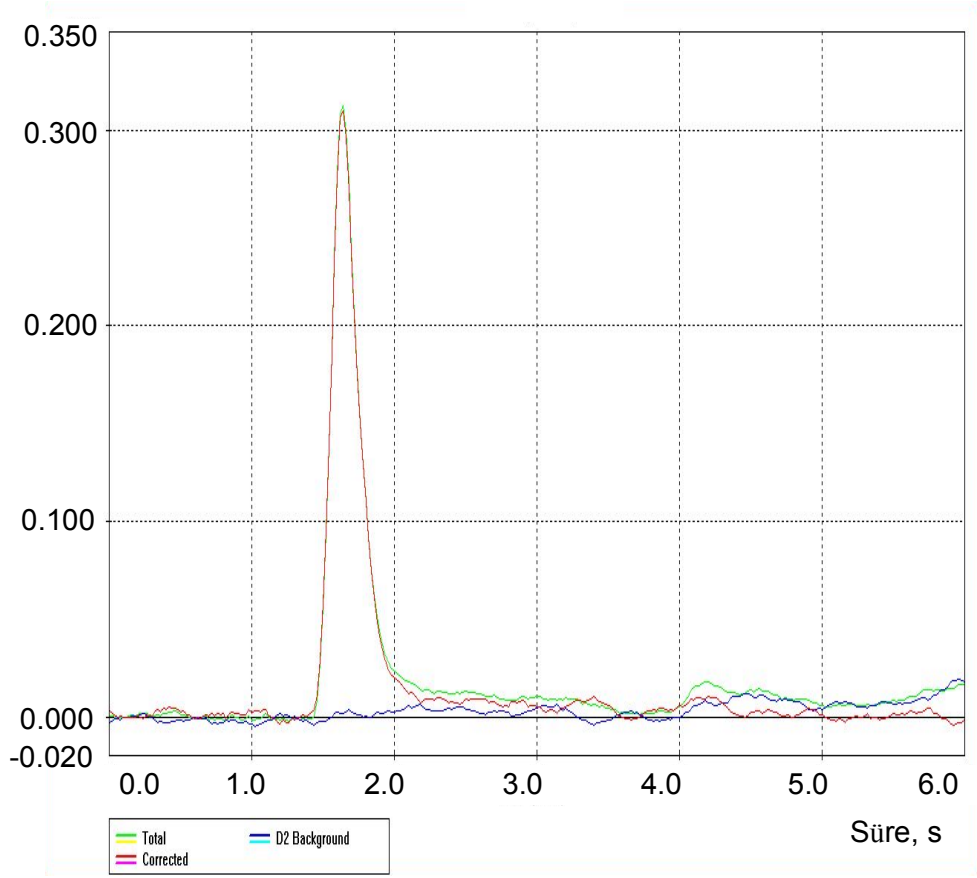
4.1.2. Ir Kaplı W-sarmal Tuzak Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Ir kaplı W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılması ile As için elde edilen analitik performans değerleri Tablo 5'te özetlenmiştir.

Tablo 5. Optimize edilmiş koşullarda Ir kaplı W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılmasıyla ilgili analitik performans değerleri

	As
LOD, ng/mL	0.03
LOQ ng/mL	0.10
RSD %	2.0
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	0.032
Doğrusal aralık, ng/mL	0.25-4.00
Kalibrasyon denklemi	$y=0.1862[As]-0.0015$
Numune hacmi	6.0 mL
Tuzak süresi	60 s

Arsenik sinyalinin ardışık ölçümlerinde tekrarlanabilirliğin % RSD cinsinden 1.5-4.0 arasında olduğu gözlemlendi. Arseniğin 1.0 ng/mL derişimindeki standart çözeltisi ile ardışık 11 ölçümün % RSD'si 2.0 olarak hesaplandı. Derişimi 3.0 ng/ml olan arsenik standart çözeltisinin 30 s süresince Ir kaplı W-sarmal yüzeyinde tuzaklanması sonucu elde edilen sinyal profili Şekil 13'de gösterilmiştir. Zemin sinyali açısından temiz, simetrik ve yarı yükseklik etken band genişliği 0.23 s olan oldukça hızlı bir atomik sinyal gözlenmektedir.



Şekil 13. W-sarmalda tuzaklanmış arseniğin atomlaştırılması ile elde edilen sinyal profili

4.1.3. Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu aynı düzenekte atomlaştırıcı olarak kuvars T-tüp kullanıldığında hesaplanan analitik performans değerleri Tablo 6'da özetlenmiştir. Atomlaştırıcıdaki kimyasal ortamın benzer olmasını sağlamak, ayrıca antimon ve kalay çalışmalarında gözlenen ön-pik problemini ortadan kaldırmak amacıyla gaz-sıvı ayırıcısı ile T-tüp arasına yerleştirilen T bağlantısıyla atomlaştırıcıya 175 mL/d akış hızında H₂ gazı verilmiştir.

Tablo 6. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri

	As
LOD, ng/mL	0.6
LOQ, ng/mL	2.0
RSD %	1.3
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	0.77
Doğrusal aralık, ng/mL	5-75
Kalibrasyon denklemi	$y=0.0071[As]-0.0011$

4.1.4. Ir Kaplı W-sarmal On-line Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Ir kaplı W-sarmalın on-line atomlaştırıcı olarak kullanılması ile elde edilen analitik performans değerleri Tablo 7’de özetlenmiştir.

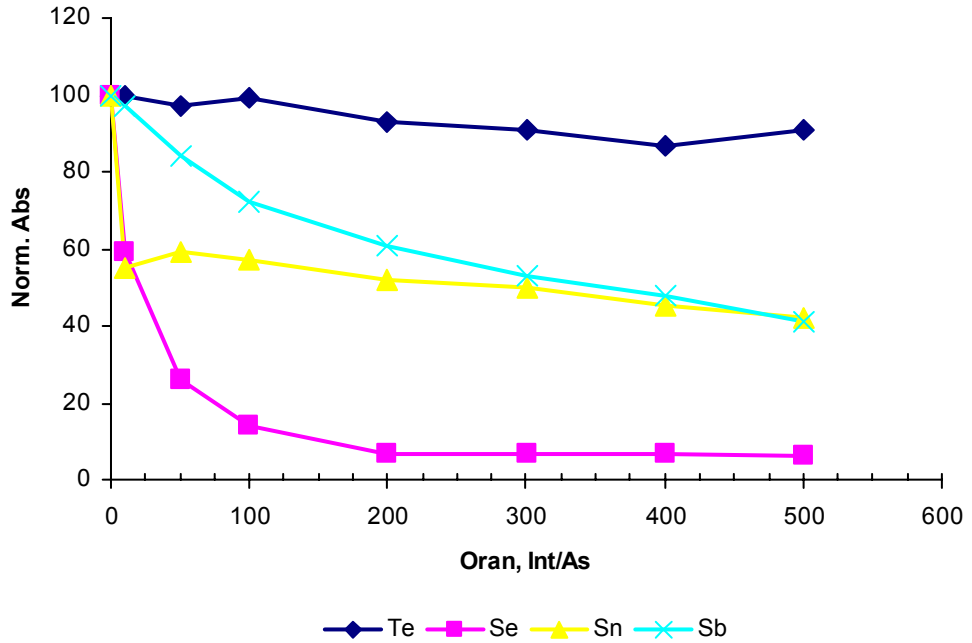
Tablo 7. Ir kaplı W-sarmal on-line atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri

	As
LOD, ng/mL	1.2
LOQ, ng/mL	4.0
RSD %	2.9
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	1.0
Doğrusal aralık, ng/mL	5-100
Kalibrasyon denklemi	$y=0.0051[As]-0.0015$

4.1.5. Girişim Çalışmaları

4.1.5.1. Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

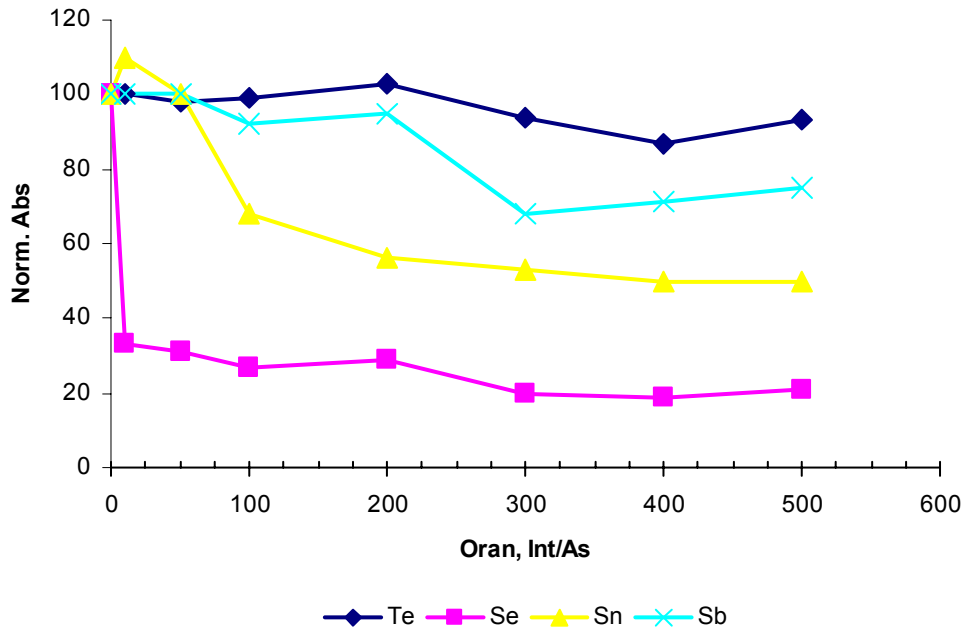
Sürekli akış HGAAS yönteminde kuvars tüpün atomlaştırıcı olarak kullanılmasıyla 20.0 ng/ml derişimindeki As sinyaline Se, Sb, Sn ve Te elementlerinin etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 14’de gösterilmiştir. W-sarmal kullanılan düzenek ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılacağı için H₂’nin girişimleri azaltabileceği düşünülerek kuvars tüp atomlaştırıcılı düzende de sisteme 175 ml/d akış hızında H₂ verilmiştir. Derişimi 20.0 ng/ml olan As standart çözeltisine artan oranlarda eklenen Te, Se, Sn, Sb elementlerinin etkisi Şekil 14’de gösterilmiştir.



Şekil 14. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı yöntem ile Te, Se, Sn ve Sb elementlerinin 20.0 ng/ml As sinyaline etkileri

4.1.5.2. Ir Kaplı W-sarmal Atomlaştırıcı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

Ir kaplı W-sarmal'ın sürekli akış HGAAS yönteminde on-line atomlaştırıcı olarak kullanılması ile 20.0 ng/ml derişimindeki As sinyaline Te, Se, Sn, Sb elementlerinin girişim etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 15'de gösterilmiştir. W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanıldığı sistem ile herhangi bir farklılık bulunmaması açısından bu yöntemde de Ir ile kaplanmış W-sarmal ve atomlaştırma sıcaklığı olarak 1900°C kullanılmıştır. Girişimler açısından kuvars atomlaştırıcı ile kıyaslandığında W-sarmal atomlaştırıcı kullanımının anlamlı bir avantaj sağlamadığı gözlenmiştir.

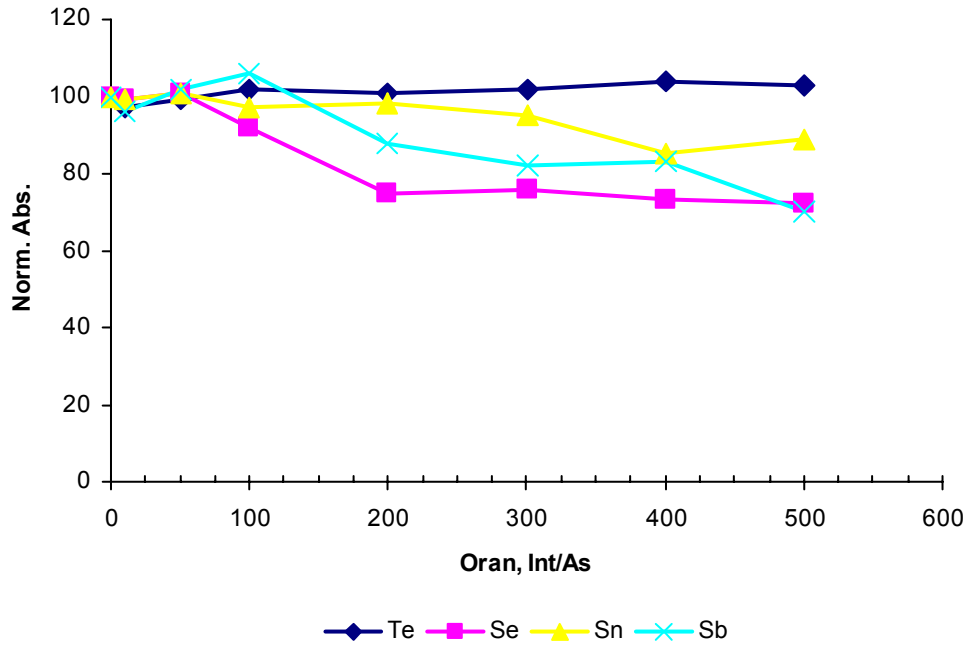


Şekil 15. Ir Kaplı W-sarmal atomlaştırıcı yöntem ile Te, Se, Sn ve Sb elementlerinin 20.0 ng/ml As sinyaline etkileri

4.1.5.3. Ir Kaplı W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzaklama ile HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

Ölçüm yerinde tuzak yönteminde yapılan girişim çalışmalarında tuzak süresi olarak 30 s, tuzak sıcaklığı 400°C,

atomlaştırma sıcaklığı 1900°C ve As derişimi 1.0 ng/ml kullanılmıştır. İnterferant/analit oranı kuvars-T tüp ve W-sarmalın on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığı deneylerdeki gibidir. Elde edilen sonuçlar Şekil 16'da gösterilmiştir. İnterferant/analit oranları benzer olacak derişimlerde girişimlerin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Girişim etkilerinin azalmasının tuzak düzeneği ile çalışıldığında analit derişimi ile birlikte interferant derişiminin de azalması, tuzak sıcaklığının analitin tuzaklanması için en uygun sıcaklık iken interferantın bir kısmının tuzaklanmadan uzaklaştırılması ya da atomlaşma basamağında kullanılan yüksek sıcaklıklardan olması muhtemeldir.



Şekil 16. Ölçüm yerinde tuzak yönteminde Te, Se, Sn ve Sb elementlerinin 1.0 ng/ml As sinyaline etkileri, tuzak süresi 30 s

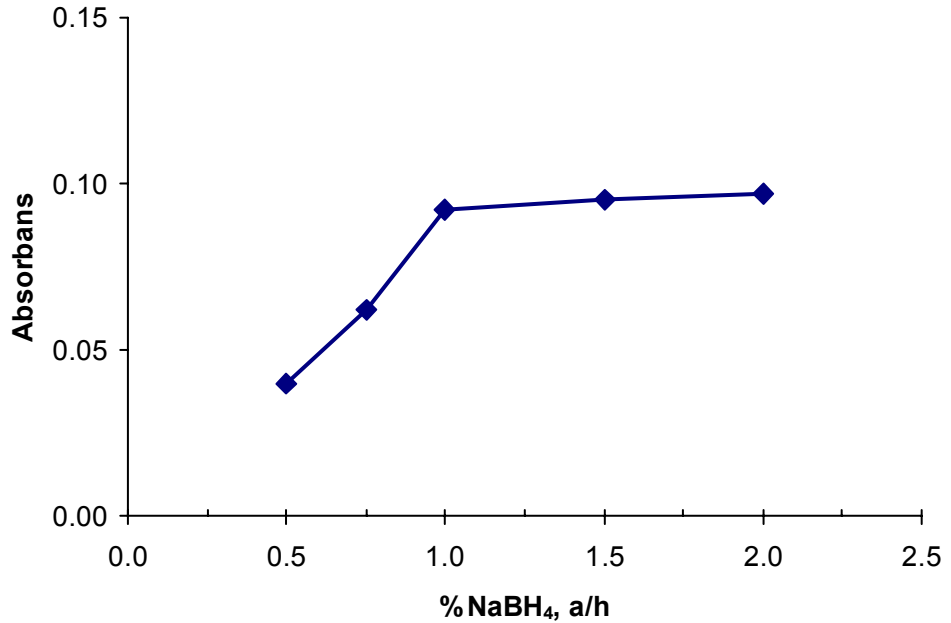
4.2. Antimon

4.2.1. Yerinde Tuzaklama ile Ir Kaplanmış W-sarmalda Optimizasyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen tüm optimizasyon çalışmalarında aksi belirtilmediği sürece Sb derişimi 1.0 ng/ml, tuzak süresi 30 s ve ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak Ir kaplanmış W-sarmal kullanılmıştır.

4.2.1.1. NaBH₄ Derişiminin Optimizasyonu

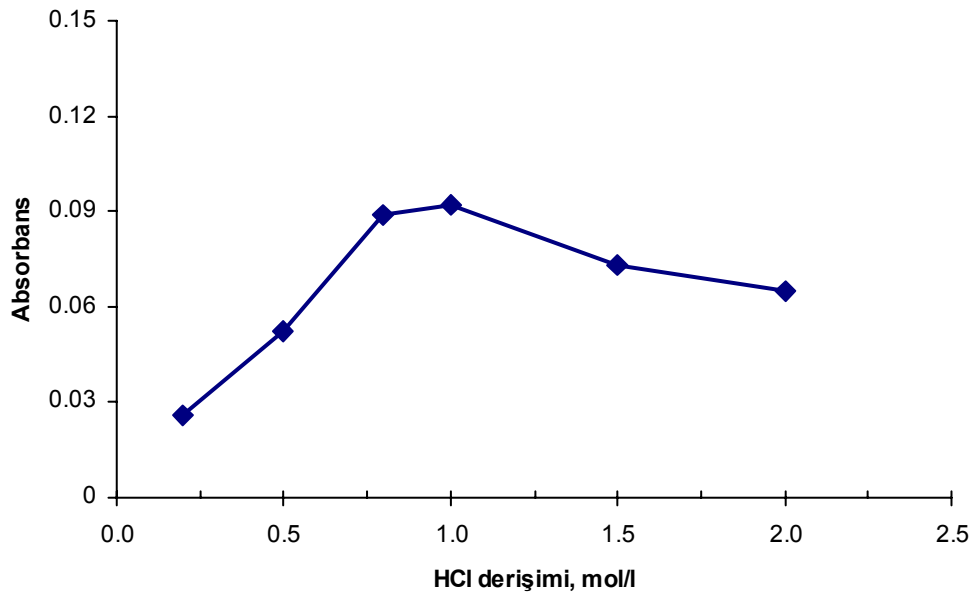
NaBH₄ derişimi % 0.5-2.0 (a/h) aralığında tarandı. Şekil 17’de görüldüğü gibi Sb sinyali % 0.5-1.0 arasında artmış ve %1.0-2.0 arasında platoya ulaşmıştır. Deneylerin devamında NaBH₄ derişimi olarak %1.5 (a/h) seçilmiştir. NaBH₄ çözeltileri % 0.3 (a/h) NaOH içinde hazırlandı.



Şekil 17. Antimon tayini için NaBH₄ derişiminin optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 320°C, atomlaştırma sıcaklığı 1800°C, Ar akış hızı 150 ml/d, H₂ akış hızı, 175 ml/d, NaOH derişimi % 0.3 (a/h), tuzak süresi 30 s

4.2.1.2. HCl Derişiminin Optimizasyonu

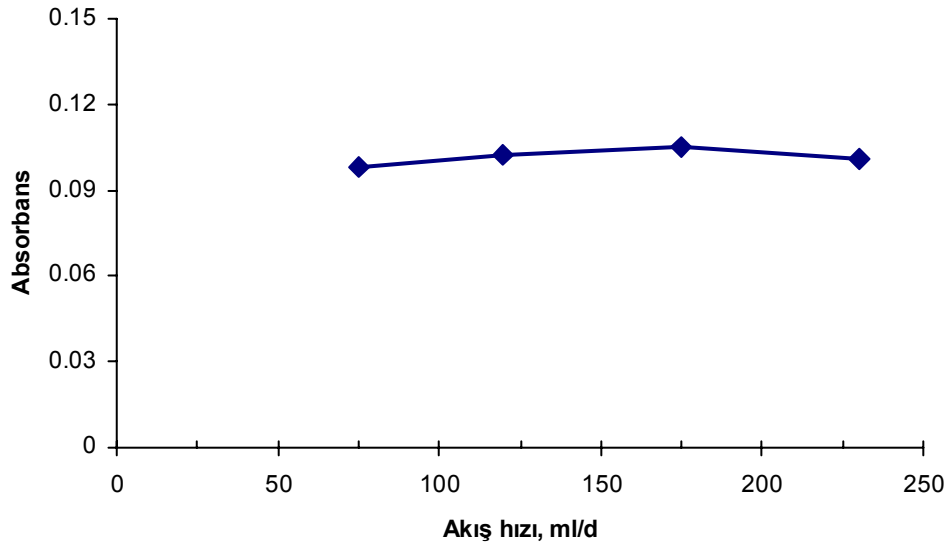
Antimon ölçümlerinde asit derişimi 0.2-2.0 mol/l arasındaki derişimlerde tarandı ve çalışmanın devamında optimum değer olarak 1.0 mol/l HCl derişimi kullanıldı (Şekil 18).



Şekil 18. Antimon tayini için HCl optimizasyonu. NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.3 NaOH), tuzak sıcaklığı 320°C, atomlaştırma sıcaklığı 1800°C, Ar akış hızı 150 ml/d, H₂ akış hızı, 175 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.2.1.3. H₂ Akış Hızının Optimizasyonu

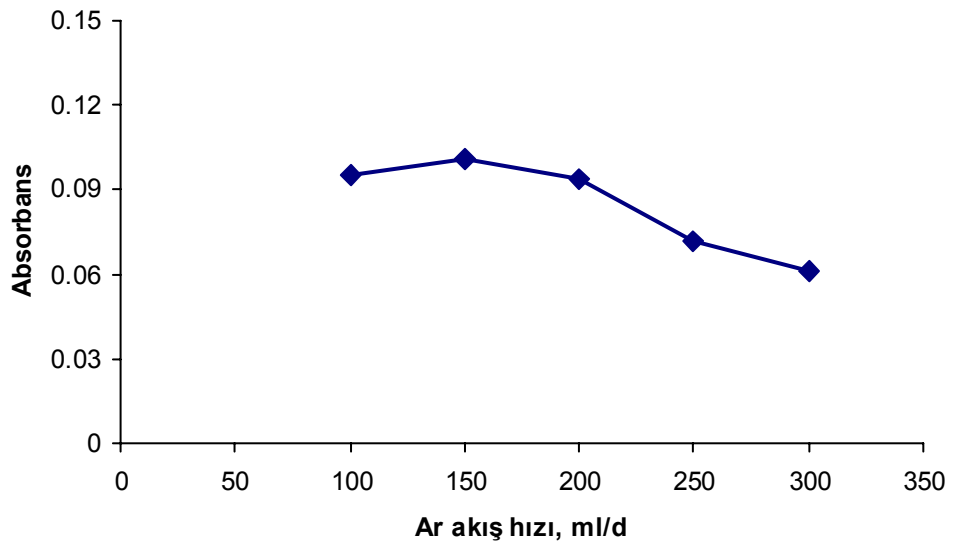
Daha önce açıklandığı gibi W-sarmalın oksitlenmesini önlemek amacıyla gaz-sıvı ayırıcısı ile atom hücresi arasına yerleştirilmiş T-bağlantısı vasıtasıyla H₂ gazı doğrudan atom hücresine gönderilmiştir. Benzer şekilde H₂ akış hızının antimon sinyaline etkisi 75-230 ml/d akış hızları arasında incelendi. Şekil 19’da gösterildiği gibi çalışılan aralıkta H₂ gazının akış hızının antimonun atomik sinyaline anlamlı bir etkisi olmadığı görüldü. W-sarmalın oksitlenmeden korunabileceği akış hızı olarak 175 ml/d akış hızı seçildi.



Şekil 19. Antimon tayini için H₂ akış hızı optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 320°C, atomlaştırma sıcaklığı 1800°C, NaBH₄ derişimi %1.5 (a/h) (%0.3 NaOH), Ar akış hızı, 150 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.2.1.4. Ar Akış Hızının Optimizasyonu

Argon gazının akış hızı 100-300 ml/d arasında incelendi. Ar gazının akış hızıyla antimon sinyalinin değişimi Şekil 20’de gösterilmiştir. 150 ml/d akış hızından sonra Sb sinyalinin seyrelemeye bağlı olarak azalmasından dolayı optimum akış 150 ml/d olarak seçildi.

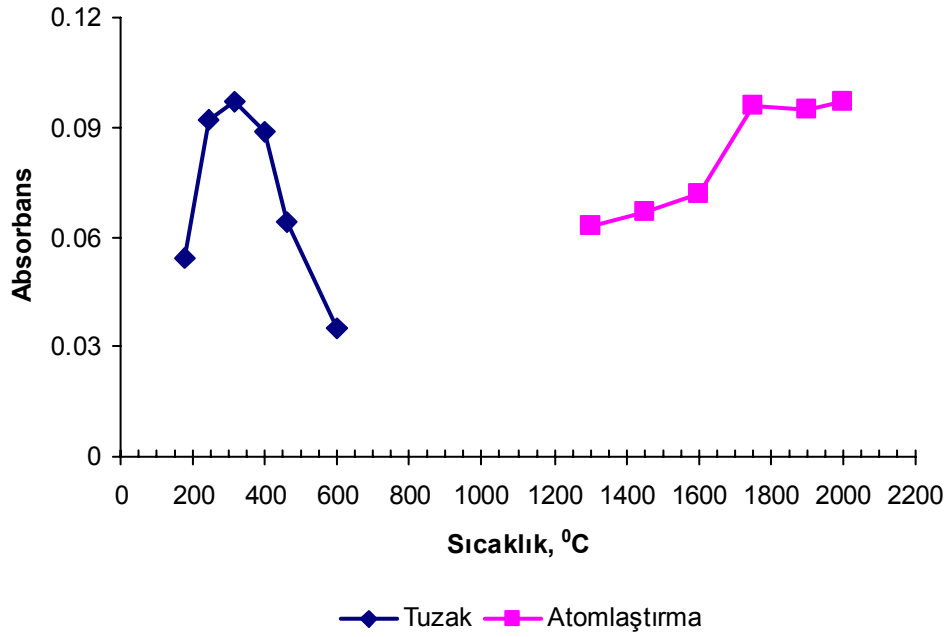


Şekil 20. Antimon tayini için Ar akış hızı optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 320°C, atomlaştırma sıcaklığı 1800°C, NaBH₄ derişimi %1.5 (a/h) (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı 175 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.2.1.5. Tuzak ve Atomlaştırma Sıcaklıklarının Optimizasyonu

Antimon hidrürün Ir kaplı W-sarmal yüzeyinde tuzaklama ve atomlaştırma sıcaklıkları, en yüksek duyarlılığa ulaşmak amacıyla optimize edildi. Antimon sinyalinin tuzaklama ve atomlaştırma sıcaklığı ile değişimi Şekil 21’de gösterilmiştir. Tuzak sıcaklığının optimizasyonu için 175-600 °C arasındaki sıcaklıklar tarandı ve 400 °C’den yüksek sıcaklıklarda tuzak veriminin düşmesinden dolayı 320 °C optimum değer olarak seçildi. Tuzak sıcaklığının tarandığı deneylerde atomlaştırma sıcaklığı 1900 °C’de sabit tutuldu. Tuzak sıcaklığı 320 °C’de sabitlenerek

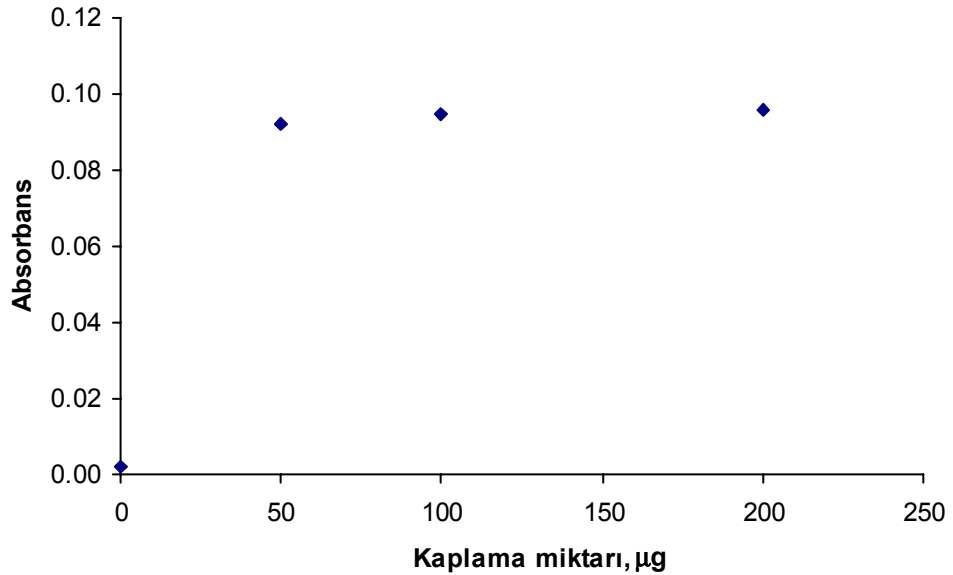
atomlaştırma sıcaklığının antimon sinyaline etkisi 1300-2000 °C arasında tarandı. Atomlaşmanın 1700 °C'den düşük sıcaklıklarda tamamlanmamasından dolayı optimum değer olarak 1800 °C seçildi.



Şekil 21. Antimon tayini için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı, 175 ml/d, Ar akış hızı, 150 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.2.1.6. Ir Kaplama Miktarının Optimizasyonu

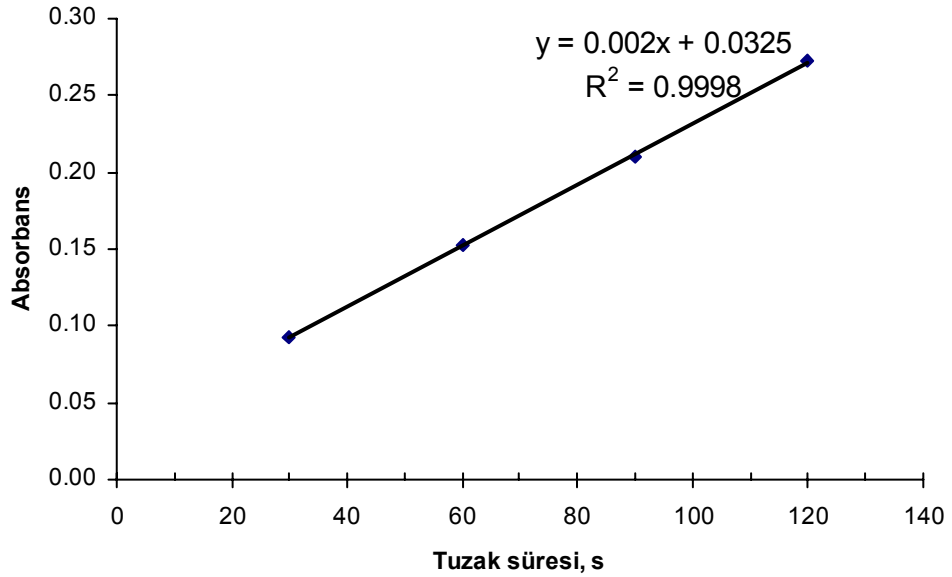
W-sarmalın iridyum kaplanmasının 1 ng/ml derişimindeki antimon sinyali üzerine etkisi çalışıldı. İridyum kaplanmamış W-sarmal on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığında atomik sinyal gözlenirken aynı düzenek tuzak modunda kullanıldığında ancak on-line atomlaştırıcı modunda çalışılan derişimlerde tekrar edilemeyen sinyaller gözlenmiştir. Buna karşılık W-sarmal 50 µg Ir ile kaplandığında Sb sinyalinin büyüklüğünde ve tekrarlanabilirliğinde anlamlı bir artış olduğu gözlemlendi. İridyum kaplama miktarı 50-200 µg arasında iken ise Şekil 22’de görüldüğü gibi antimon sinyali sabitlenmektedir. Bu çerçevede yapılan tüm çalışmalarda, 50 µg kaplama ile sinyaller açısından anlamlı bir fark olmamasına rağmen kaplamanın daha kalıcı olması için optimum kaplama miktarı olarak 100 µg seçildi.



Şekil 22. Antimon tayini için Ir kaplama miktarının optimizasyonu. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 320°C, atomlaştırma sıcaklığı 1800°C, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı, 175 ml/d, Ar akış hızı 150ml/d, tuzak süresi 30 s

4.2.1.7. Tuzak Süresinin Sb Sinyaline Etkisi

Tuzak süresi 30-120 s arasında değişen sürelerde incelendi. Şekil 23’de gösterildiği gibi antimon sinyali tuzak süresi ile doğrusal bir artış göstermektedir. Tuzak süresini kör sinyalinin izin verdiği ölçüde uzatarak duyarlılık artışı sağlanabilmektedir. Uzun tuzak süresi yüksek miktarda numune ve kimyasal tüketimine neden olduğundan 120 s tuzak süresinden daha uzun süreler çalışılmadı. 30 s tuzak süresi kullanıldığında kör sinyali 0.022 ± 0.002 iken 120 s tuzak süresi kullanıldığında kör kaynaklı sinyal 0.042 ± 0.005 okunmaktadır.



Şekil 23. Tuzak süresinin antimon sinyaline etkisi. HCl derişimi 1.0 mol/l, tuzak sıcaklığı 320°C, atomlaştırma sıcaklığı 1800°C, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.3 NaOH), H₂ akış hızı, 175 ml/d, Ar akış hızı 150 ml/d, tuzak süresi 30 s

Ir kaplı W-sarmal tuzak yöntemi ile Sb tayini için elde edilen optimum koşullar Tablo 8’de özetlenmiştir.

Tablo 8. Sb tayini için optimum koşullar

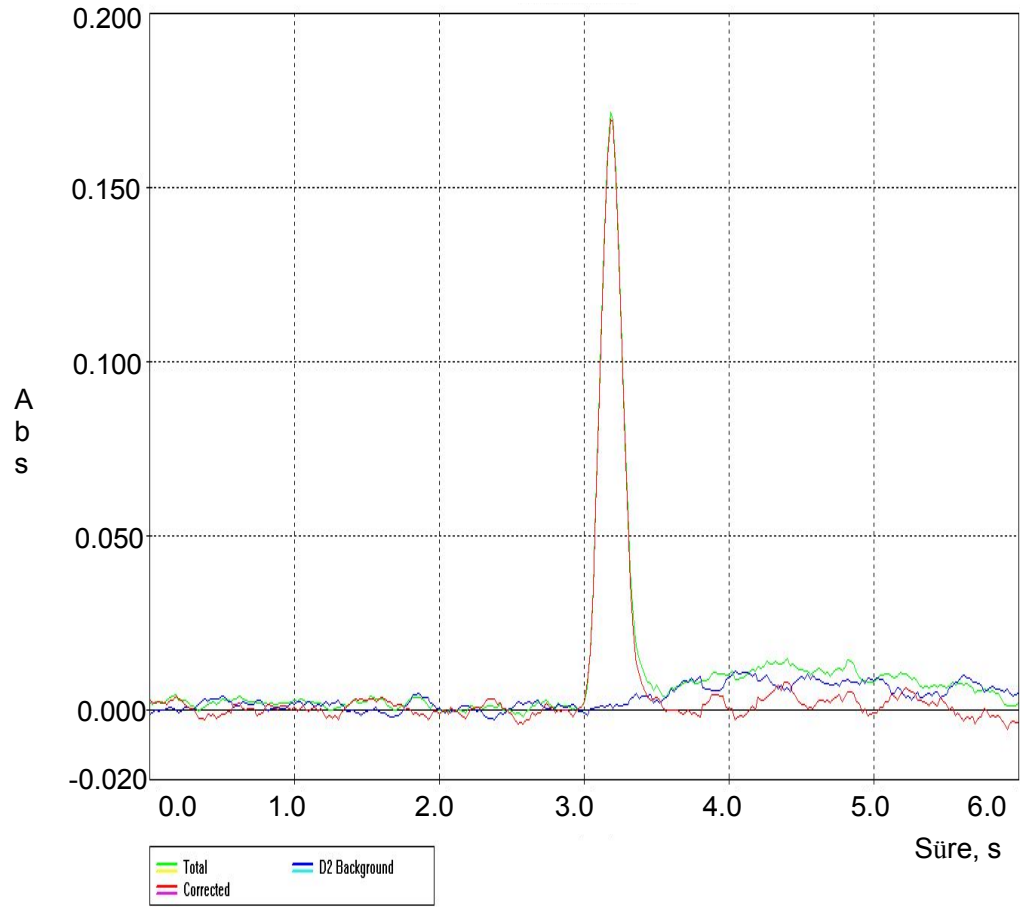
Parametre	
NaBH ₄ , % (a/h)	1.5
HCl, mol/l	1.0
Ir kaplama, µg	100
Tuzak sıcaklığı, °C	320
Atomlaştırma sıcaklığı, °C	1800
H ₂ akış hızı, ml/d	175
Ar akış hızı, ml/d	150

4.2.2. Ir Kaplı W-sarmal Tuzak Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Ir kaplı W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılması sonucu elde edilen analitik performans değerleri Tablo 9’da özetlenmiştir.

Tablo 9. Ir kaplı W-sarmal tuzak yönteminde analitik performans değerleri

	Sb
LOD, ng/mL	0.028
LOQ ng/mL	0.085
RSD %	1.8
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	0.029
Doğrusal aralık, ng/mL	0.25-5.0
Kalibrasyon denklemi	$y=0.1528[Sb]+0.0015$
Numune hacmi	6.0 mL
Tuzak süresi	60 s



Şekil 24. W-sarmalda tuzaklanmış antimonun atomlaştırılması ile elde edilen sinyal profili

Antimon ile yapılan çalışmalarda tekrarlanabilirliğin % RSD cinsinden % 1-4 arasında olduğu gözlemlendi. Derişimi 1.0 ng/ml olan Sb standart çözeltisi ile yapılan 11 ardışık ölçümün % RSD'si 1.8 olarak hesaplandı. Şekil 24'te 1.0 ng/ml antimonun 60 s biriktirilmesi ile elde edilen sinyal gösterilmiştir. Zemin sinyali açısından temiz, simetrik ve yarı yükseklikteki band genişliği yaklaşık 0.2 saniye olan hızlı bir sinyal gözlenmektedir.

4.2.3. Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu kuvars tüp atomlaştırıcılı HGAAS yöntemi kullanılarak elde edilen analitik performans değerleri Tablo 10'da özetlenmiştir.

Tablo 10. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri

	Sb
LOD, ng/mL	0.9
LOQ, ng/mL	2.9
RSD %	3.0
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	1.0
Doğrusal aralık, ng/mL	5-100
Kalibrasyon denklemi	$y=0.0045[Sb]-0.001$

4.2.4. Ir Kaplı W-sarmal On-line Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Ir kaplı W-sarmal'ın on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığında elde edilen analitik performans değerleri Tablo 11'de özetlenmiştir.

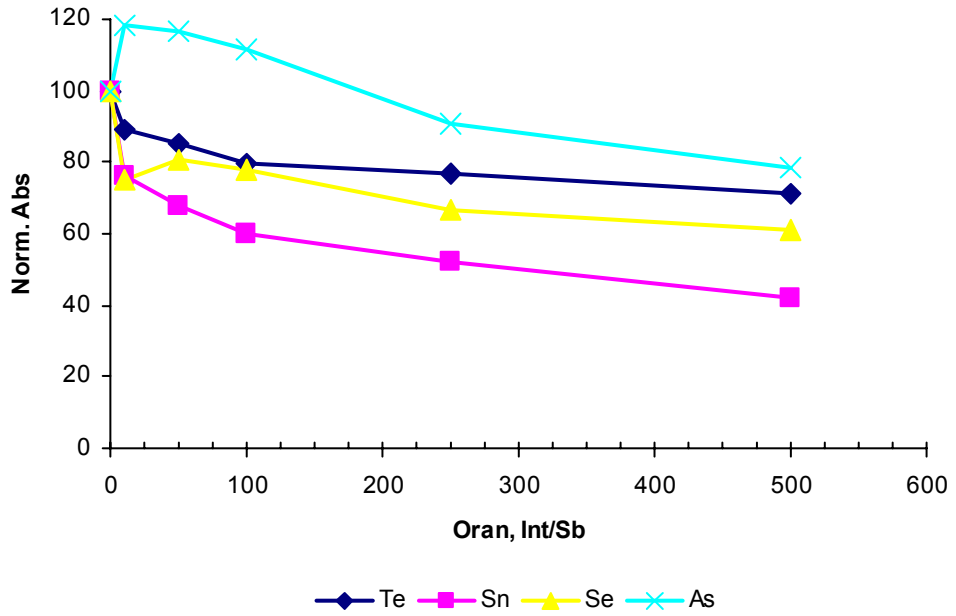
Tablo 11. On-line atomlaştırmalı Ir kaplı W-sarmal sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri

	Sb
LOD, ng/mL	1.2
LOQ, ng/mL	4.0
RSD %	2.0
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	1.7
Doğrusal aralık, ng/mL	10-100

4.2.5. Girişim Çalışmaları

4.2.5.1. Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

Sürekli akış HGAAS yönteminde kuvars tüpün atomlaştırıcı olarak kullanılmasıyla 40 ng/ml derişimindeki Sb sinyaline Se, As, Sn ve Te elementlerinin etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 25’de gösterilmiştir.



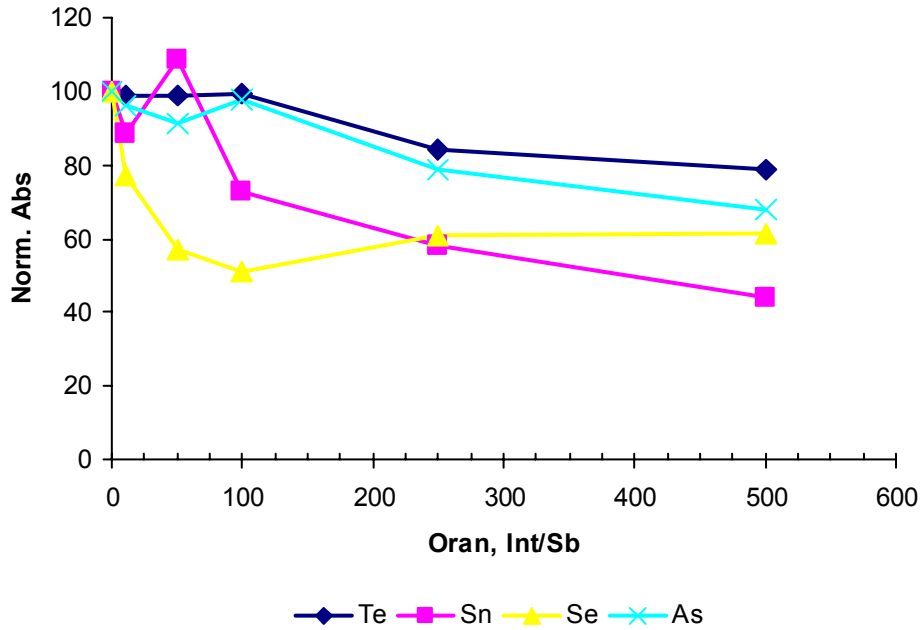
Şekil 25. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı ile Te, Se, Sn ve As elementlerinin 40.0 ng/ml Sb sinyaline etkileri

Kuvars tüp atomlaştırıcılı düzenekte Sb’nin atomlaştırıcısının T-bağlantısının sıcak yüzeylerinde kısmen birikmesi sonucu ön-pik gözlenmiştir. Ön-pik’in oluşmasını engellemek için atomlaştırıcıya artan hızlarda H₂ gazı akışı sağlandı ve 150 ml/d’nin üzerindeki akış hızlarında ön-pik oluşumunun ortadan kalktığı gözlemlendi. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı ile gerçekleştirilen girişim çalışmalarında H₂ akış hızı 175 ml/d seçilerek gerçekleştirildi. Bu sayede hem atomlaştırıcısındaki kimyasal ortamın W-

sarmal çalışmalarına benzemesi hem de girişim çalışmalarında peristaltik pompanın her açılışında gözlenen pre-pik sinyalinin pik yüksekliği ölçümlerinde neden olduğu zorlukların önlenmesi sağlanmıştır. Kuvars T-tp ölçümlerinde de ortama H₂ gazı ilavesi pre-pik oluşumunu ortadan kaldırmaktadır.

4.2.5.2. Ir Kaplı W-sarmal Atomlaştırıcı HGAAS Yönteminde Girişim alışmaları

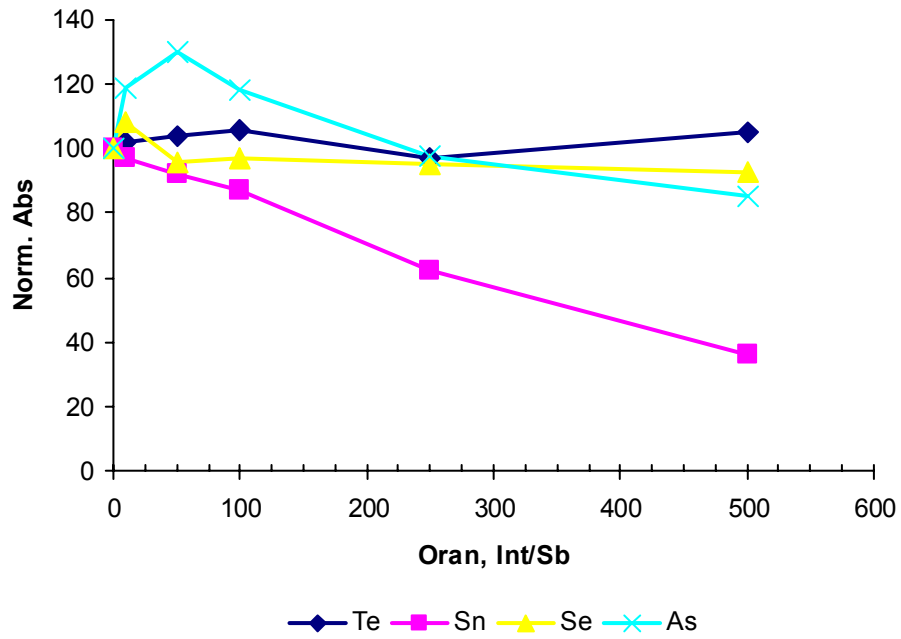
İridyum kaplı W-sarmal atomlaştırıcı sürekli akış HGAAS yönteminde 40.0 ng/ml derişimindeki Sb sinyaline Se, As, Sn, Te elementlerinin etkileri incelenerek elde edilen sonuçlar şekil 26'da gösterilmiştir. W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanıldığı sistem ile herhangi bir farklılık bulunmaması açısından bu yöntemde de Ir ile kaplanmış W-sarmal atomlaştırıcı ve atomlaştırma sıcaklığı olarak 1800°C kullanılmıştır.



şekil 26. Ir Kaplı W-sarmal atomlaştırıcı yöntem ile Te, Se, Sn ve As elementlerinin 40.0 ng/ml Sb sinyaline etkileri

4.2.5.3. Ir Kaplı W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzaklama ile HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

Ölçüm yerinde tuzak yönteminde yapılan girişim çalışmalarında tuzak süresi olarak 30 s, tuzak sıcaklığı 320 °C, atomlaştırma sıcaklığı 1800 °C ve 1.0 ng/ml Sb derişimi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 27’de gösterilmiştir.



Şekil 27. Ölçüm yerinde tuzak yönteminde Te, Se, Sn ve As elementlerinin 1.0 ng/ml Sb sinyaline etkileri, tuzak süresi 30 s

Şekil 27’de de gösterildiği gibi ölçüm yerinde tuzaklama ile Sn haricindeki diğer hidrür oluşturan elementlerin girişim etkileri önemli ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Yüksek atomlaşma sıcaklıklarının hidrür oluşturan elementlerin girişim etkilerini azalttığı bilinmektedir⁸³. Bu bilgi çerçevesinde, tuzaksız W-sarmal ile kuvars tüp atomlaştırıcılı düzenek karşılaştırıldığında W-sarmal atomlaştırıcısının kuvars tüpe göre daha yüksek atomlaştırma sıcaklıklarının kullanımına olanak sağlaması girişimlerin azalmasını gerektirmektedir. Ancak deneysel sonuçlar kıyaslandığında kuvars T-tüp ile W-sarmalın on-line atomlaştırma

yöntemleri arasında girişimler açısından herhangi bir iyileşme saptanmamıştır. Bunun nedeninin W-sarmalın yüzey sıcaklığı ile yüzeyden uzaklaşıldığında gaz fazı girişimlerinin gerçekleşmesine uygun düşük sıcaklıkların olduğu düşünülmektedir. W sarmal atomlaştırıcılarda tüp tipi atomlaştırıcılardaki izotermal koşulların oluşturulamadığı açıktır. Bu veriler göz önüne alındığında W-sarmalda Sb'nin atomlaşma mekanizmasında esas etkinin atomlaşma sıcaklığının yanında ortamda bulunan H radikallerinin de etkisi olduğudur. Welz ve Melcher⁴² hidrür oluşturan elementlerden kaynaklanan girişimlerin kuvars tüp atomlaştırıcı kullanıldığında H radikallerinin yetersiz miktarda olmasından dolayı atomlaşmanın yeterince etkin olmamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir ve bu çalışma da bizim öngörümüzü desteklemektedir. Bu çerçevede kuvars tüp atomlaştırıcılı sistemde girişim çalışmaları ortamda H₂ olmadan tekrar yapıldığında Tablo 12'de de gösterildiği gibi girişimler hidrojenli ortama kıyasla artmıştır.

Kuvars T-tüp atomlaştırıcıda kalayın girişim etkisi beklenenin aksine ortama hidrojen gazı ilavesiyle artmıştır. Bunun nedeni kalayın aynı zamanda pre-pik oluşumuna neden olup T-bağlantısında oluşan sıcak bölgede tuzaklanıyor olmasıdır. H₂ ilave edilmediği durumlarda daha çok Sn T-bağlantısında tuzaklandığından interferent/analit oranı analit lehine değişmektedir. İlave edilen H₂ varlığında ise kalay T bağlantısından geçerek ölçüm ortamındaki kalay derişimini yükselttiğinden girişim miktarı artmaktadır. Kalay derişimi arttıkça T-bağlantısında tuzaklanan kalay miktarı toplam kalaya kıyasla önemini yitirdiğinden girişim etkisi ilave edilen H₂'den bağımsız bir şekilde birbirine yaklaşmaktadır.

Tablo 12. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sistemde ortamda bulunan H₂'nin analit sinyaline etkisi. 40.0 ng/ml Sb (H₂ akış hızı 175 ml/d)

Int/Sb	Te		Se		Sn		As	
	H ₂ var	H ₂ yok	H ₂ var	H ₂ yok	H ₂ var	H ₂ yok	H ₂ var	H ₂ yok
0	100	100	100	100	100	100	100	100
100	79	59	78	58	60	73	110	59
250	76	51	67	45	52	57	90	42
500	72	45	61	26	42	44	79	32

4.3. Kalay

4.3.1. Yerinde Tuzaklama ile Ir Kaplanmış W-sarmalda Optimizasyon Çalışmaları

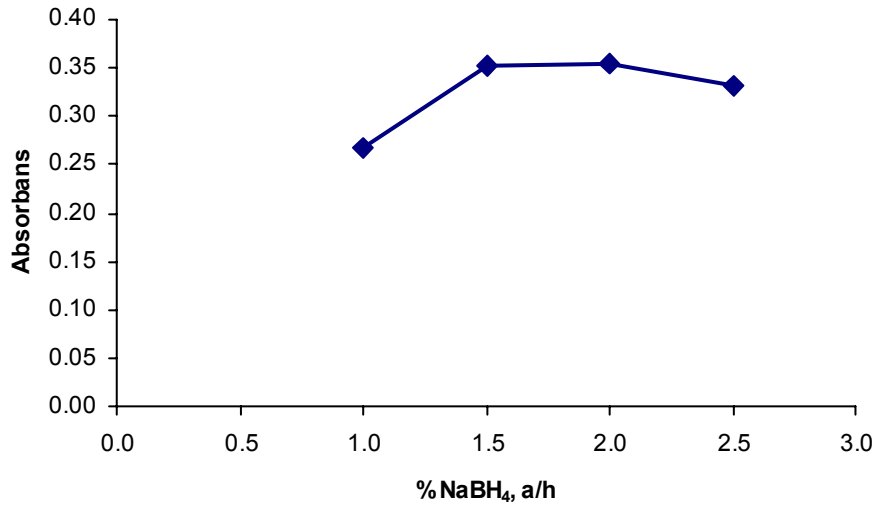
Gerçekleştirilen tüm optimizasyon çalışmalarında aksi belirtilmediği sürece Sn derişimi 5.0 ng/ml, tuzak süresi 30 s ve ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak Ir kaplanmış W-sarmal kullanılmıştır.

Kalay tayininde en duyarlı dalga boyu olan 224.6 nm'nin yanı sıra 1.5 kez daha az duyarlı olmasına rağmen sinyal/gürültü oranı açısından daha avantajlı olduğu ileri sürülen 286.3 nm sıklıkla kullanılmaktadır. Çalışmamızda iki dalga boyu arasında sinyal/gürültü oranlarında bir fark gözlenmediğinden daha duyarlı olan 224.6 nm dalga boyunda çalışılmıştır.

4.3.1.1. NaBH₄ Derişiminin Optimizasyonu

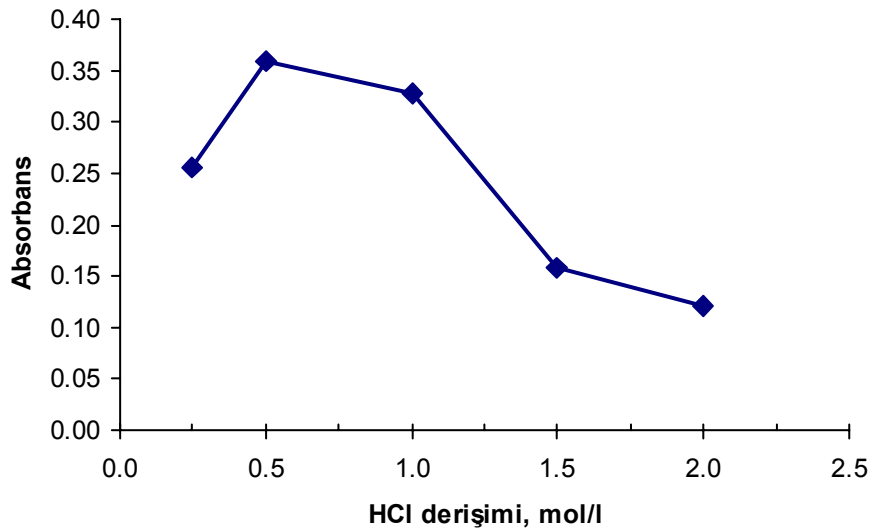
NaBH₄ derişiminin kalay sinyaline etkisi Şekil 28'de gösterilmiştir. NaBH₄ derişimi %1.0-2.5 (a/h) arasında incelendi ve optimum NaBH₄ derişimi olarak %1.5 (a/h) seçildi. NaBH₄ çözeltilerini stabilize etmek amacıyla kullanılan NaOH'in yüksek kör sinyallerine

neden olduğu tespit edildiğinden NaOH derişimi düşük tutularak (%0.02 a/h) NaBH₄ çözeltileri günlük hazırlanmıştır.



Şekil 28. Kalay tayini için NaBH₄ derişiminin optimizasyonu. HCl derişimi 0.5 mol/l, tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C, Ar akış hızı 125 ml/d, H₂ akış hızı, 175 ml/d, NaOH derişimi % 0.02 (a/h), tuzak süresi 30 s

4.3.1.2. HCl Derişiminin Optimizasyonu

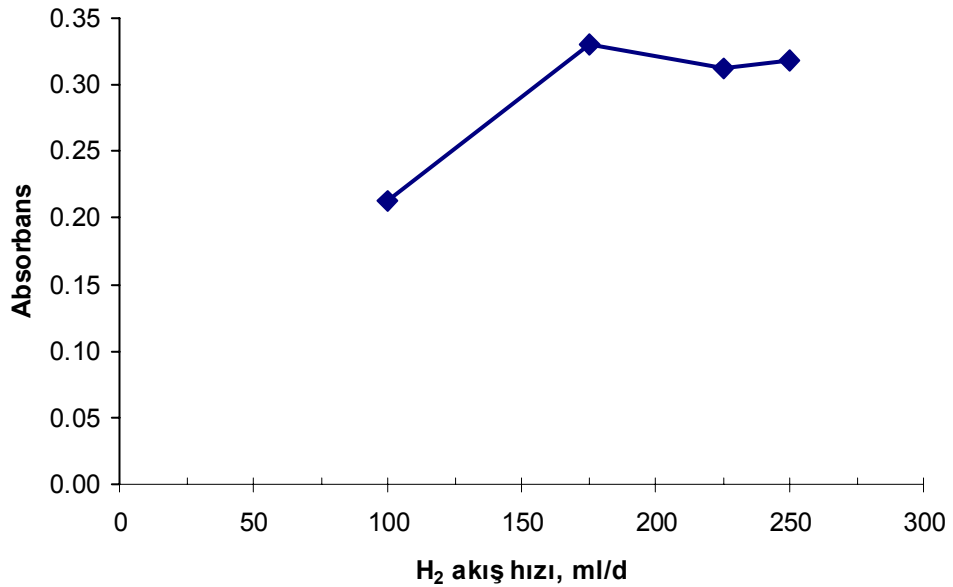


Şekil 29. Kalay tayini için HCl derişiminin optimizasyonu. NaBH₄ %1.5 a/h (%0.02 NaOH), tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C, Ar akış hızı 125 ml/d, H₂ akış hızı 175 ml/d, tuzak süresi 30 s

Hidrür oluşturma koşullarını etkileyen diğerk bir parametre olan HCl derişimi 0.2-2.0 mol/l aralığında incelendi. şekil 29’da gösterildiğı gibi 1.0 mol/l’den büyük HCl derişimlerinde sinyalin azaldığı gözlendiğinden, çalışmanın devamında HCl derişimi olarak 0.5 mol/l kullanılmıştır.

4.3.1.3. H₂ Akış Hızının Optimizasyonu

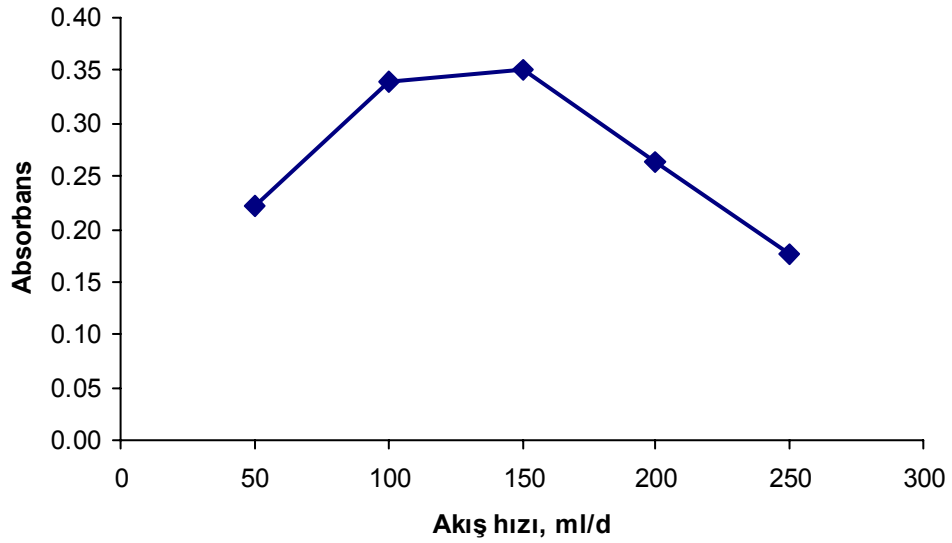
H₂ gazı akış hızının Sn sinyaline etkisi şekil 30’da gösterilmiştir. As ve Sb çalışmalarından farklı olarak Sn sinyalinde H₂ gaz akışına bağlı olarak anlamlı bir artış gözlenmiştir. H₂ akış hızı 100 ml/d’den 175 ml/d’ye arttırıldığında Sn sinyalinde anlamlı derecede artış ve 175-250 ml/d akış hızlarında sinyalin sabit kaldığı gözlendi. Optimum akış hızı olarak 175 ml/d seçildi.



şekil 30. Kalay sinyaline H₂ akışının etkisi. HCl derişimi 0.5 mol/l, tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.02 NaOH), Ar akış hızı, 125 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.3.1.4. Ar Akış Hızının Optimizasyonu

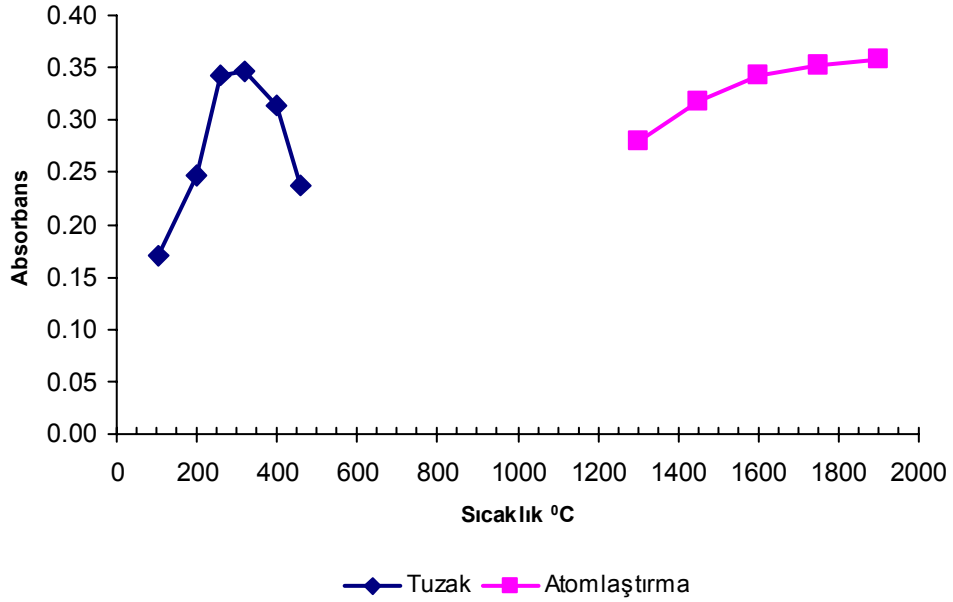
Ar akış hızı 50-250 ml/d arasında incelendi. Şekil 31’de gösterildiği gibi, 150 ml/d akış hızından sonra Sn sinyalinin seyrilmeye bağlı olarak azalmasından dolayı optimum akış 125 ml/d seçildi.



Şekil 31. Kalay sinyaline argon taşıyıcı gaz akış hızının etkisi. HCl derişimi 0.5 mol/l, tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.02 NaOH), H₂ akış hızı 175 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.3.1.5. Tuzak ve Atomlaştırma Sıcaklıklarının Optimizasyonu

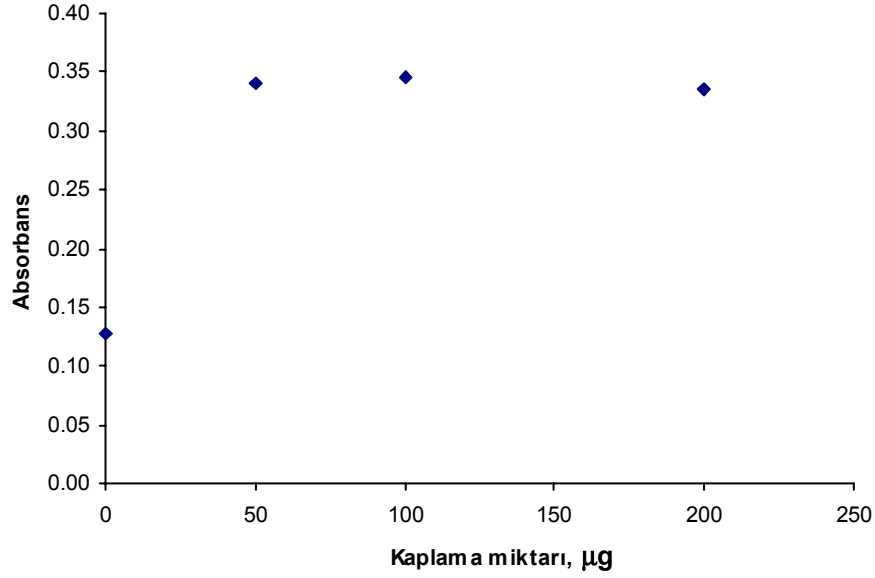
Kalay hidrürün Ir kaplı W-sarmal yüzeyinde tuzaklanması için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu yapıldı. Tuzak sıcaklığı olarak 100-450 °C arasında sıcaklıklar tarandı ve 350 °C'den itibaren tuzak yüzeyinden kaçmasından dolayı 300 °C optimum değer olarak seçildi (Şekil 32). Arsenik ve antimondan farklı olarak kalayın 100 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile tuzaklandığı gözlemlendi. Atomlaştırma sıcaklığı olarak 1350-1950 °C arasında taranan sıcaklıklar arasında 1600°C'den düşük sıcaklıklarda atomlaşmanın tamamlanmamasından dolayı optimum değer olarak 1750 °C seçildi.



Şekil 32. Kalay tayini için tuzak ve atomlaştırma sıcaklıklarının optimizasyonu. HCl derişimi 0.5mol/l, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.02 NaOH), H₂ akış hızı 175 ml/d, Ar akış hızı 125 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.3.1.6. Ir Kaplama Miktarının Optimizasyonu

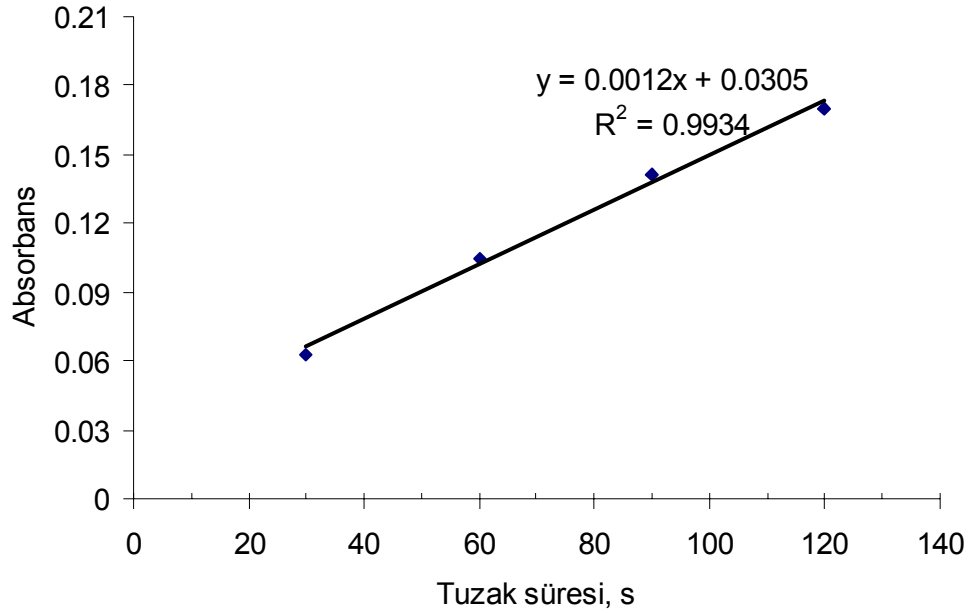
Ir, Pt, Pd gibi PGM grubu elementler ile tuzak yüzeylerinin kaplanmasının tuzak verimliliğini arttırdığı Bölüm 2.2.5’de daha önce gerçekleştirilen çalışmalar referans alınarak anlatılmıştır. Bu bilgilerden yola çıkılarak Ir kaplamanın Sn sinyaline etkisi incelendi. İridyum kaplanmış ve kaplanmamış W-sarmal atomlaştırıcıda Sn sinyalleri kıyaslandığında kaplamanın Sn sinyalini yaklaşık 2.5 kat artırdığı gözlemlendi (Şekil 33). Ancak kaplama miktarı 50-200 µg arasında tarandığında sinyalde anlamlı bir değişim gerçekleşmedi. Bu çerçevede yapılan tüm çalışmalarda optimum kaplama miktarı olarak 100 µg seçildi. 50 µg kaplama ile sinyaller açısından anlamlı bir fark olmamasına rağmen kaplamanın daha kalıcı olması için bu değer seçilmiştir.



Şekil 33. Kalay tayini için Ir kaplama miktarının optimizasyonu. HCl derişimi 0.5 mol/l, tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.02 NaOH), H₂ akış hızı 175 ml/d, Ar akış hızı 125 ml/d, tuzak süresi 30 s

4.3.1.7. Tuzak Süresinin Sinyale Etkisi

Kalay derişiminin 1.0 ng/ml olduğu durumda 30-120 s. aralığında tuzak sürelerinin etkisi incelendi. Diğer optimizasyonların 5 ng/ml derişimindeki Sn kullanılarak yapılmasına karşın burada 1 ng/ml derişimindeki Sn kullanılmasının sebebi, W-sarmal tuzak düzeneğinde 60 s. tuzak süresi kullanıldığında doğrusal aralığın 0.5-4.0 ng/ml arasında olmasıdır. Kalay derişiminin 5.0 ng/ml olması durumunda doğrusal aralığın dışında kalınacağından tuzak süresinin optimizasyonu 1.0 ng/ml derişimindeki Sn çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirildi.



Şekil 34. Kalay tayini için tuzak süresinin sinyale etkisi. HCl derişimi 0.5 mol/l, tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C, NaBH₄ derişimi %1.5 a/h (%0.02 NaOH), H₂ akış hızı 175 ml/d, Ar akış hızı 125 ml/d, Sn derişimi 1.0 ng/ml

Şekil 34’de gösterildiği üzere tuzak süresinin artmasıyla Sn atomik sinyali de artmaktadır. Ayrıca sistemde kör kaynaklı sinyal 30-120 s arasındaki tuzak sürelerinde çok fazla olmamasından dolayı yüksek tuzak sürelerinin kullanılması önerilen yöntemde mümkündür. Farklı tuzak sürelerinde elde edilen kör sinyalleri Tablo 13’de gösterilmiştir.

Tablo 13. W-sarmal tuzak düzeneğinde tuzak süresinin kör sinyaline etkisi

Tuzak süresi, s	Absorbans
30	0.015 ± 0.002
60	0.025 ± 0.003
90	0.031 ± 0.002
120	0.034 ± 0.003

İridyum kaplı W-sarmalın tuzak yüzeyi olarak kullanıldığı yöntem ile Sn tayini için elde edilen optimum parametreler Tablo 14’de özetlenmiştir.

Tablo 14. Sn tayini için elde edilen optimum parametreler

Parametre	
NaBH ₄ , % (a/h)	1.5
HCl, mol/l	0.5
Ir kaplama, µg	100
Tuzak sıcaklığı, °C	300
Atomlaştırma sıcaklığı, °C	1750
H ₂ akış hızı, ml/d	175
Ar akış hızı, ml/d	125

4.3.2. Ir Kaplı W-sarmal Tuzak Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Ir kaplı W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılması sonucu elde edilen analitik performans değerleri Tablo 15’de özetlenmiştir.

Tablo 15. Ir kaplı W-sarmal tuzak yönteminde analitik performans değerleri

	Sn
LOD, ng/ml	0.065
LOQ ng/ml	0.195
RSD %	2.2
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	0.037
Doğrusal aralık, ng/ml	0.5-4.0
Kalibrasyon denklemi	0.0922[Sn]+0.0010
Numune hacmi	6.0 ml
Tuzak süresi	60 s

4.3.3. Kuvars T-tüp Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalarda kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yöntemiyle elde edilen analitik performans değerleri Tablo 16'da özetlenmiştir.

Tablo 16. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri

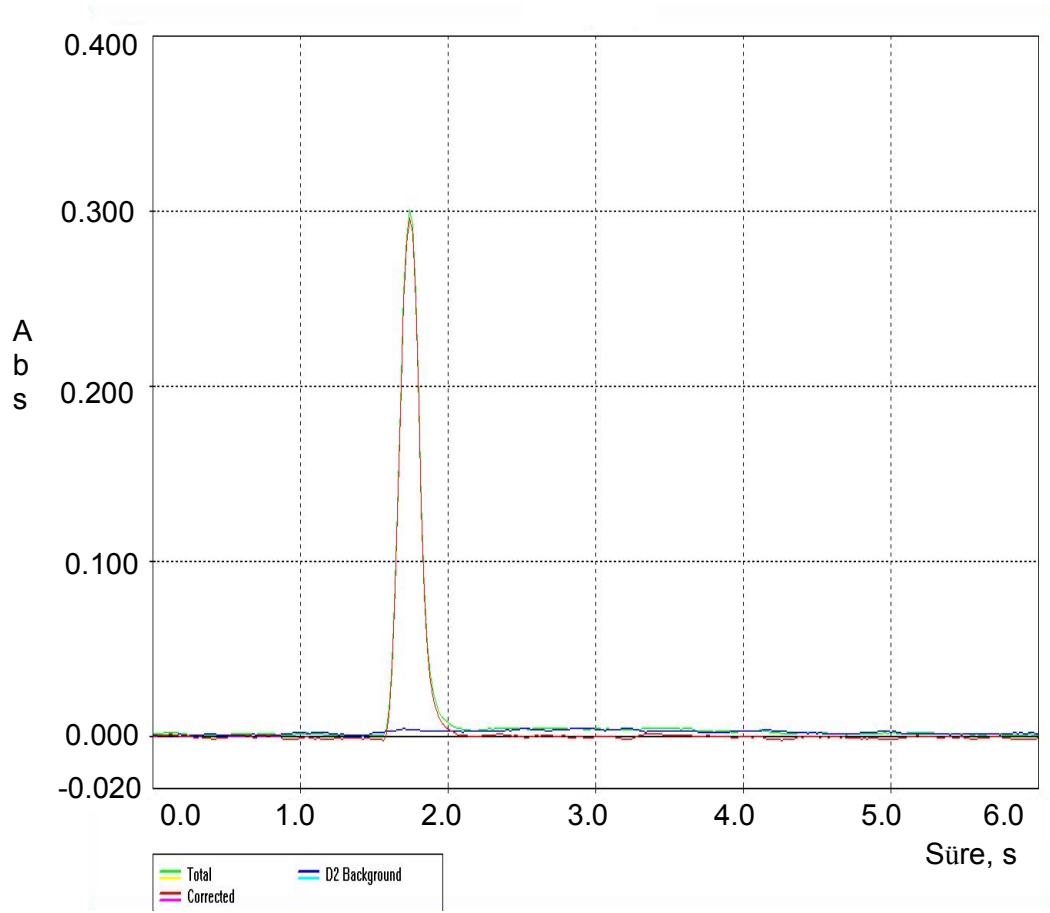
	Sn
LOD, ng/ml	1.2
LOQ ng/ml	4.0
RSD %	2.5
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	1.0
Doğrusal aralık, ng/ml	10-120
Kalibrasyon denklemi	$0.0036[Sn]+0.0008$

4.3.4. Ir Kaplı W-sarmal On-line Atomlaştırıcılı Sürekli Akış HGAAS Yönteminde Analitik Performans Değerleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen çalışmalarda Ir kaplı W-sarmalın on-line atomlaştırıcı olarak kullanılmasıyla sürekli akış HGAAS yönteminde elde edilen analitik performans değerleri Tablo 17'de özetlenmiştir.

Tablo 17. Ir kaplı W-sarmal On-line atomlaştırıcılı sürekli akış HGAAS yönteminde analitik performans değerleri

	Sn
LOD, ng/ml	0.7
LOQ, pg/ml	2.3
RSD, %	2.0
Karakteristik duyarlılık, ng/ml	1.1
Doğrusal aralık, ng/ml	10-120
Kalibrasyon denklemi	$0.0034[Sn]+0.0007$



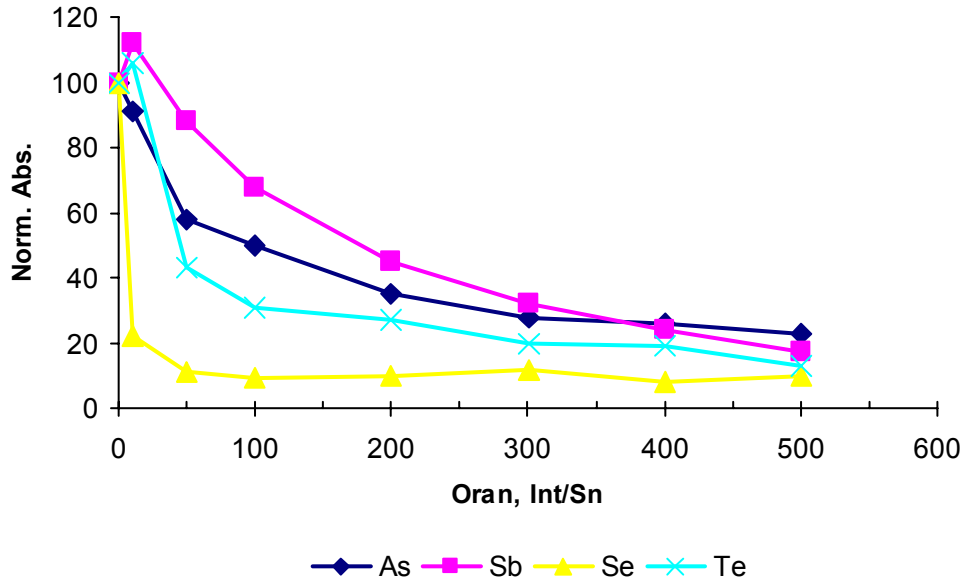
Şekil 35. W-sarmalda tuzaklanmış kalayın atomlaştırılması ile elde edilen sinyal profili

Kalay çalışmaları süresince tekrarlanabilirliğin genel olarak %RSD cinsinden %1.5-4.0 arasında olduğu gözlemlendi. Derişimi 2.0 ng/ml olan kalay standart çözeltisi ile yapılan 11 ardışık ölçümün %RSD'si 2.2 olarak hesaplandı. Şekil 35'de 3.0 ng/ml Sn'nin 1r kaplı W-sarmal yüzeyinde 60 saniye süresince tuzaklanması ile elde edilen sinyal gösterilmiştir. Yarı yükseklikte bant genişliği 0.17 saniye olan hızlı bir sinyal gözlenmektedir.

4.3.5. Girişim Çalışmaları

4.3.5.1. Kuvars T-tüp Atomlaştırmalı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

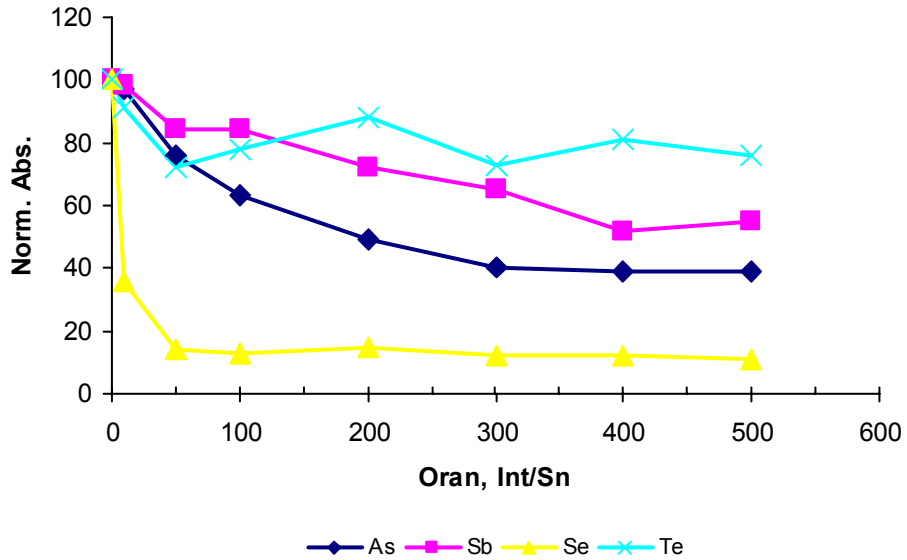
Sürekli akış HGAAS yönteminde kuvars tüpün atomlaştırmacı olarak kullanılmasıyla 50.0 ng/ml derişimindeki Sn sinyaline Se, Sb, As ve Te elementlerinin etkileri incelenmiş ve Şekil 36'da elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Kuvars tüp atomlaştırmacı düzenekte Sb tayininde gözlenen durumun aynısı Sn tayininde de gözlenmiştir ve Sn'nin atomlaştırmacının T-bağlantısında kısmen birikmesi sonucu pre-pik oluşmuştur. Pre-pik'in oluşmasını engellemek için sisteme farklı akış hızlarında H₂ verildi ve 150 ml/d'nin üzerindeki akış hızlarında pre-pik oluşumunun ortadan kalktığı gözlemlendi. Kuvars T-tüp atomlaştırmacı kullanılarak gerçekleştirilen girişim çalışmalarında H₂ akış hızı 175 ml/d seçilerek gerçekleştirildi.



Şekil 36. Kuvars T-tüp atomlaştırmalı yöntem ile Te, Se, As ve Sb elementlerinin 50.0 ng/ml Sn sinyaline etkileri

4.3.5.2. Ir Kaplı W-sarmal Atomlaştırıcı HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

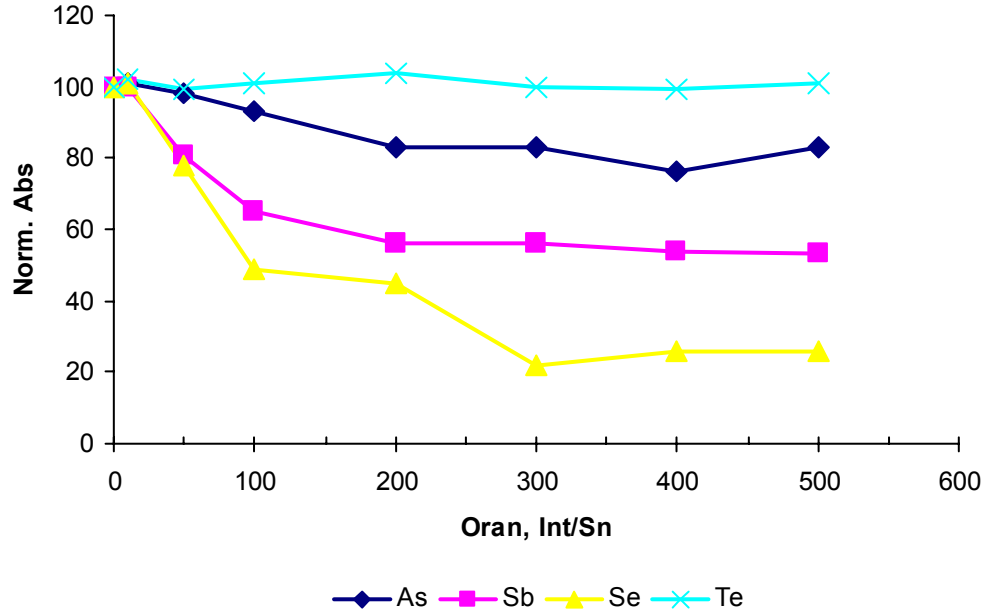
İridyum kaplı W-sarmal atomlaştırıcı sürekli akış HGAAS yönteminde 50.0 ng/ml derişimindeki Sn sinyaline Se, Sb, As, Te elementlerinin etkileri incelenerek elde edilen sonuçlar Şekil 37’de gösterilmiştir. W-sarmalın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi kullanıldığı sistem ile herhangi bir farklılık bulunmaması açısından bu yöntemde de Ir ile kaplanmış W-sarmal atomlaştırıcı kullanılmıştır. Atomlaştırma sıcaklığı olarak 1750°C kullanılmıştır.



Şekil 37. Ir Kaplı W-sarmal atomlaştırıcı yöntem ile Te, Se, As ve Sb elementlerinin 50.0 ng/ml Sn sinyaline etkileri

4.3.5.3. Ir Kaplı W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzaklama ile HGAAS Yönteminde Girişim Çalışmaları

Ölçüm yerinde tuzak yönteminde yapılan girişim çalışmalarında tuzak süresi olarak 30 s, tuzak sıcaklığı 300°C, atomlaştırma sıcaklığı 1750°C ve Sn derişimi 2.0 ng/ml kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 38’de gösterilmiştir.



Şekil 38. Ölçüm yerinde tuzak yönteminde Te, Se, As ve Sb elementlerinin 2.0 ng/ml Sn sinyaline etkileri, tuzak süresi 30 s

Şekil 38’de gösterildiği gibi tuzaklama yönteminde As, Sb, Se, Te elementlerinin etkileri diğer yöntemlere kıyasla önemli ölçüde azaltılmıştır. Tuzaksız W-sarmallı düzenek ve kuvars tüp atomlaştırıcılı düzenek karşılaştırıldığında ise W-sarmalın atomlaştırıcı olarak kullanıldığı sistemin girişimler açısından daha iyi olduğu görülmektedir.

Ortama ilave edilen hidrojen gazının Sn sinyaline ve girişimlere olan etkisini incelemek için kuvars tüp atomlaştırıcılı sistem ile girişim çalışmaları tekrar yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 18’de gösterilmiştir. Antimon tayininde karşılaşılan duruma benzer bir durum ortaya çıkmıştır ve hidrür oluşturan elementlerin girişimlerinde H radikallerinin de etkili olduğu görülmüştür.

Tablo 18. Kuvars T-tüp atomlaştırıcılı sistemde ortamda bulunan H₂'nin analit sinyaline etkisi. 50.0 ng/ml Sn (H₂ akış hızı 175 ml/d)

Int/Sn	Te		Se		Sb		As	
	H ₂ var	H ₂ yok	H ₂ var	H ₂ yok	H ₂ var	H ₂ yok	H ₂ var	H ₂ yok
0	100	100	100	100	100	100	100	100
50	43	30	11	0	99	62	58	40
100	31	28	9	0	68	35	50	19
300	20	12	12	0	32	4	28	2

4.4. W-sarmalda Ölçüm Yerinde Tuzak Yönteminin Doğruluğu

Geliştirilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde (CRM) kullanılarak gerçekleştirildi. CRM'den alınan 1.0 ml, As, Sb ve Sn elementleri için optimum HCl derişimleri kullanılarak 50.0 ml'ye seyreltildi. Tayinler sulu standartlar kullanılarak 1r kaplı W-sarmal tuzak yöntemiyle gerçekleştirildi. CRM analizlerinde her bir element için elde edilen sonuçlar Tablo 19'da gösterilmiştir. Sonuçlar üç paralel hazırlanarak elde edilmiştir.

Tablo 19. Geliştirilen yöntem ile elde edilen CRM sonuçları

TMDA-61	Sertifika değeri, µg/l	Bulunan değeri, µg/l
As	33.6 ± 5.2	33.7 ± 0.7
Sb	32.0 ± 6.0	34.1 ± 1.3
Sn	59.6 ± 10.2	57.6 ± 1.9
SCP-EU-L1	Sertifika değeri, µg/l	Bulunan değeri, µg/l
Sb	60.0 ± 10.0	58.8 ± 3.8
n=3		

Elde edilen sonuçlar sertifika değerleriyle karşılaştırıldığında %95 olasılıkla sertifika değerleri ile aralarında anlamlı bir fark yoktur.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ölçüm yerinde tuzak yöntemi hidrür oluşturan elementlerin tayininde önzenginleştirme amacıyla kullanılan tayin yöntemidir ve gerçekleştirilen çalışmalarda tuzak yüzeyi olarak genellikle grafit tüp atomlaştırıcılar kullanılmakla beraber çeşitli metal atomlaştırıcıların da kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Tungsten sarmal (W-sarmal); yüksek ısınma hızı, taşınabilir cihazlarla kullanılabilmesi, soğutma sistemine gerek olmaması, karbür oluşturan elementlerin tayini gibi grafit tüp atomlaştırıcılara alternatif oluşturmaktadır. Önerilen çalışmada ise As, Sb ve Sn elementlerinin tayininde W-sarmal (150W, 15V) kullanılmıştır.

Tuzak yüzeylerinin Pt, Pd, Ir, Rh, Zr gibi metallerle kaplanması sonucu tuzak verimliliği artmaktadır. Önerilen çalışmada da Ir kaplı W-sarmal ve kaplanmamış W-sarmal ile elde edilen analitik sinyaller karşılaştırılmış ve Ir kaplama yapıldığında sinyallerin As ve Sn için sırasıyla 2 ve 2.5 kat arttığı belirlenmiştir. Buna karşılık olarak Sb tayininde oluşturulan Sb hidrürün sinyal oluşturabilmesi için W-sarmalın mutlaka Ir ile kaplanması gerektiği görülmüştür. W-sarmal on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığında kalibrasyon duyarlılığı kuvars tüp atomlaştırıcı ile kıyaslanabilir düzeylerde dir. As, Sb ve Sn için kalibrasyon duyarlılıkları karşılaştırıldığında kuvars tüp atomlaştırıcı sırasıyla 1.4 1.6 ve 1.1 kez daha duyarlıdır. Tuzaklı düzenek (60 s tuzak süresi ve 6.0 ml numune hacmi) ve tuzaksız düzeneklerde As, Sb ve Sn elementleri için kalibrasyon duyarlılıkları kıyaslandığında tuzaklı düzeneğin sırasıyla 37, 53 ve 27 kat duyarlılık artışı sağladığı bulunmuştur.

Tablo 20’de; literatürde tuzak yüzeyi olarak grafit tüp kullanıldığında As, Sb ve Sn için elde edilen LOD değerleri verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen LOD değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça basit ve ekonomik bir düzenele, literatürde belirtilen grafit tüp tuzaklama

düzenekleriyle kıyaslanabilir LOD değerlerine ulaşılabilirliğini göstermektedir.

Tablo 20. Literatürde çeşitli tuzak düzenekleriyle elde edilen LOD değerleri

Element	LOD		Tuzak Yüzeyi	Numune hacmi, tuzak süresi	Ref
	pg/ml	pg			
As	12		Grafit tüp	40 s	104
As	38		Grafit tüp	0.5 ml	105
As	31		Grafit tüp	60 s, 5ml	102
As		150	W-tüp	1 ml	55
As	80		Grafit tüp	0.5 ml	101
As	4.3		Grafit tüp	10 ml	52
As		36	Grafit tüp	1 ml	87
As	30	180	W-sarmal	60 s, 6 ml	*
Sn	25		Grafit tüp	1ml	111
Sn		158	Grafit tüp		51
Sn	3.7		Grafit tüp	10 ml	52
Sn		14	Grafit tüp		108
Sn	7		Grafit tüp	10 ml	88
Sn	65	390	W-sarmal	60 s, 6 ml	*
Sb	2.9		Grafit tüp	10 ml	52
Sb	14		Grafit tüp	60 s, 5 ml	92
Sb	3.9		Kuvars	120 s, 8 ml	95
Sb	40		Grafit tüp	5 ml	93
Sb	28	168	W-sarmal	60 s, 6 ml	*

* Bu çalışma

Arsenik, antimon ve kalay tayininde diğer hidrür oluşturan elementlerin girişim etkileri incelenerek kuvars tüp atomlaştırıcı, W-sarmal

on-line atomlaştırıcı ve W-sarmal tuzak yöntemlerinin girişimleri karşılaştırılmıştır. Atomlaştırma esnasında kuvars tüp sıcaklığına (800-1100 °C) kıyasla yüksek sıcaklıkların (1600-2300 °C) kullanıldığında gaz faz girişimlerinin azaldığı bilinmektedir^{20,83}. W-sarmal atomlaştırıcıda kullanılan atomlaştırma sıcaklığının kuvars tüpe göre oldukça yüksek bir değer olmasından dolayı girişimlerin daha az olması öngörülmüştür. Ancak W-sarmalın sıcaklığı yüzeyden 0.2 mm mesafede 1835 ± 45 °C iken yüzeyden 3 mm mesafede 1040 ± 27 °C olarak ölçülmüştür. Görüldüğü gibi atom hücresinde ışık demetinin taradığı bölge dahilinde sıcaklık hızla düşmektedir. Ayrıca, sıcaklık ölçümleri sırasında sıcaklığın dengeye ulaşması ve termokuplın cevabının sabitlenmesi için 20-40 saniye beklenmektedir. Absorbans ölçümleri sırasında ise W-sarmal on-line atomlaştırıcı modunda 4 saniye tuzak modunda ise 2 saniye gibi daha kısa süreler ısıtıldığından W-sarmal yüzeyine yakın ve uzak bölgelerde sıcaklık farkının daha büyük olması ihtimal dahilindedir. Yukarıdaki tartışmaların ışığında W-sarmal atom hücresinde sıcaklık dağılımı tüp tipi atomlaştırıcılara kıyasla çok daha az homojen olmaktadır. Sarmal yüzeyinden uzak fakat ışık yolunun taradığı bölgelerde girişimlerin gerçekleşmesine uygun düşük sıcaklıkların oluşması nedeniyle tüp tipi atomlaştırıcılarda ulaşılan tolerans seviyelerine ulaşılamamaktadır.

Arsenik tayininde W-sarmalın on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığı düzenekte Sb, Se, Sn ve Te'nin As sinyaline etkileri kuvars tüp atomlaştırıcılı sistem ile karşılaştırıldığında sadece Sb ve Se'den kaynaklanan girişim etkileri azaltılmış ancak tamamen giderilememiştir. Ayrıca her iki düzenekte de Te'nin çalışılan derişim aralığında As sinyalini etkilemediği gözlenmiştir. Kalaydan kaynaklanan girişim etkisi ise W-sarmal atomlaştırıcılı düzenekte çalışılan derişim aralığında düşük interferent/analit oranlarında kuvars tüpe göre avantaj sağlar iken yüksek oranlar çalışıldığında her iki düzenekte de girişim etkisi birbirine yakın olmaktadır. Buna karşılık olarak ise ölçüm yerinde tuzak yöntemi

kullanılması durumunda Sb, Sn, Te ve Se girişimleri önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir.

Sb tayininde ise W-sarmal'ın on-line atomlaştırıcı olarak kullanıldığı düzenek ve kuvars tüp atomlaştırıcı olan düzenek girişimler açısından kıyaslandığında, W-sarmal atomlaştırıcının özellikle Te ve As girişimlerinde önemli ölçüde avantajlı olduğu, Se ve Sn girişimlerinde ise kuvars tüp ile kıyaslanabilir düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık olarak W-sarmal'ın tuzak yüzeyi olarak kullanıldığı durumda ise Sn hariç diğer elementlerin (As, Se, Te) etkileri tamamen giderilmiştir. Sn'nin girişim etkisinin her iki element için de tuzak sıcaklıklarının ve hidrür oluşturma koşullarının birbirine çok yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

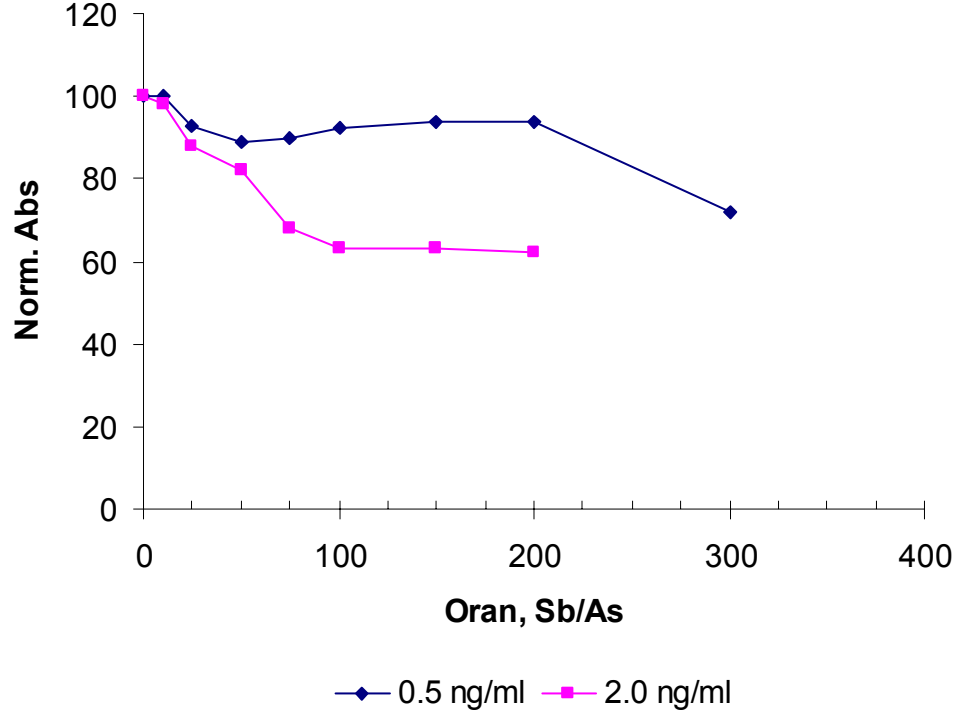
Sn tayininde W-sarmal on-line atomlaştırıcı ve kuvars tüp atomlaştırıcı Se, Sb, As ve Te girişimleri açısından karşılaştırıldığında W-sarmal atomlaştırıcıda karşılaşılan girişimlerin, kuvars tüp atomlaştırıcıya kıyasla azaldığı görülmektedir ancak çalışılan Interferant/analit oranlarında girişimlerin tamamen giderilemediği görülmektedir. W-sarmal'ın tuzak yüzeyi olarak kullanıldığı durumda ise Te ve As'nin analit sinyaline olan girişim etkileri tamamen ortadan kaldırılmış, Se ve Sb'nin girişim etkileri ise azaltılmıştır.

Atomlaştırma sıcaklığının yanında ortamda bulunan hidrojen radikallerinin miktarı da girişim etkisini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu etkinin incelenebilmesi için kuvars tüp atomlaştırıcı kullanılan düzende girişim çalışmaları hem hidrojen gazı verilerek hem de hidrojen gazı olmadan yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında hem Sn hem de Sb için diğer hidrür oluşturan elementlerin yapmış olduğu girişim etkileri ortamda hidrojen olan durumlarda belli miktarda azalmaktadır. Bu veriler çerçevesinde girişim

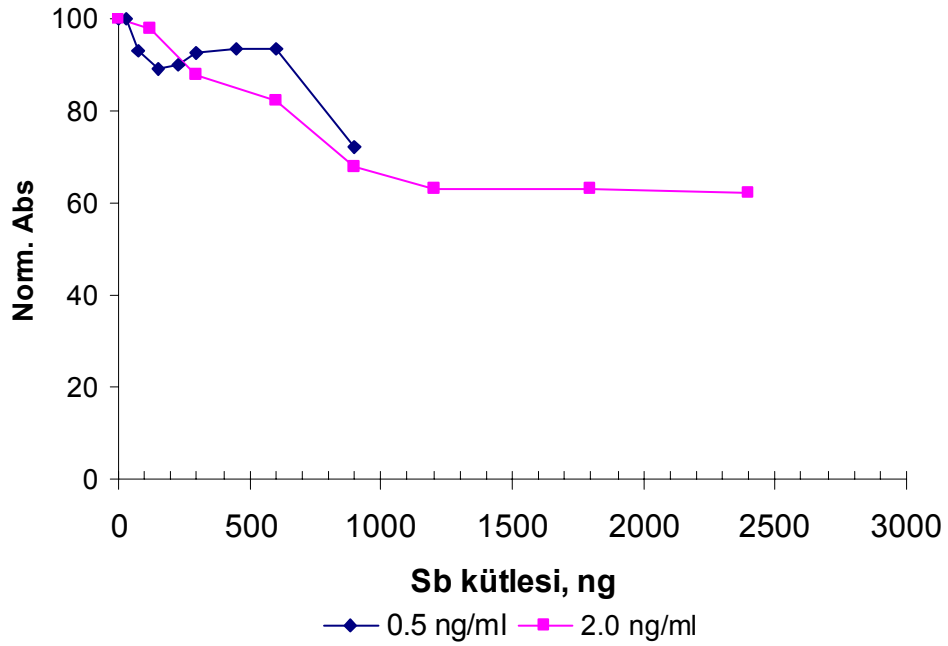
yapan türlerin analitik sinyale etkisinde atomlaştırma sıcaklığının yanında ortamda bulunan hidrojen radikallerinin de etkisi olduğudur.

W-sarmal atomlaştırıcının kuvars-T tüp atomlaştırıcıya kıyasla bir diğer avantajı da analitin Sb ve Sn olduğunda gözlenmiştir. Atomlaştırıcı olarak kuvars T-tüp kullanıldığı deneylerde yüksek derişimde interferant varlığında girişim etkisi kalıcı hale gelmekte ve hemen ardından ölçülen interferant içermeyen standart çözeltilerin sinyallerinde Sb için % 20 Sn için ise % 30 lara varan düşük sinyaller okunmaktadır. Standart çözelti sinyalinin başlangıçtaki absorbans değerine ulaşması için kuvars tüp atomlaştırıcının en az 5 dakika alevde bekletilerek orijinal sinyale ulaşıp ulaşılmadığının kontrol edilmesi gerekmektedir. W-sarmal atomlaştırıcılarda atom hücresinde W yüzeyinin dışında girişim yapan türlerin tuzaklanmasına uygun sıcaklıklara ısınan bir yüzey olmadığından ya da, tuzaklanmış türler var ise bunların salınmasına neden olacak sıcaklıklara ulaşılmadığından yüksek derişimlerde interferant varlığında dahi kalıcı girişim etkisi gözlenmemektedir.

Girişim etkilerinin değerlendirilmesinde interferent/analit oranının mı yoksa girişim yapan türün kütlesinin mi referans alınacağı literatürlerde halen tartışma konusudur. Bu konuya açıklık getirmek amacıyla W-sarmal tuzaklı düzenek ile Sb'nin As sinyaline etkisi 60 s tuzak süresi kullanıldığı durumda interferant/analit oranı sabit tutulmak şartıyla 0.5 ng/ml ve 2.0 ng/ml arsenik derişimleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 39'da gösterildiği gibi girişimler İnt/Analit oranından bağımsız olarak girişim yapan türün derişiminden etkilenmektedir. Aynı verileri kullanarak normalize edilmiş absorbans sinyaline karşı atomlaştırıcıya taşınan interferant kütlesinin grafiği Şekil 40'ta gösterilmiştir. Interferant kütlesi temel alındığında 0.5 ng/ml ve 2.0 ng/ml analit (arsenik) derişimleri için girişim etkisinin benzer olduğu görülmektedir.

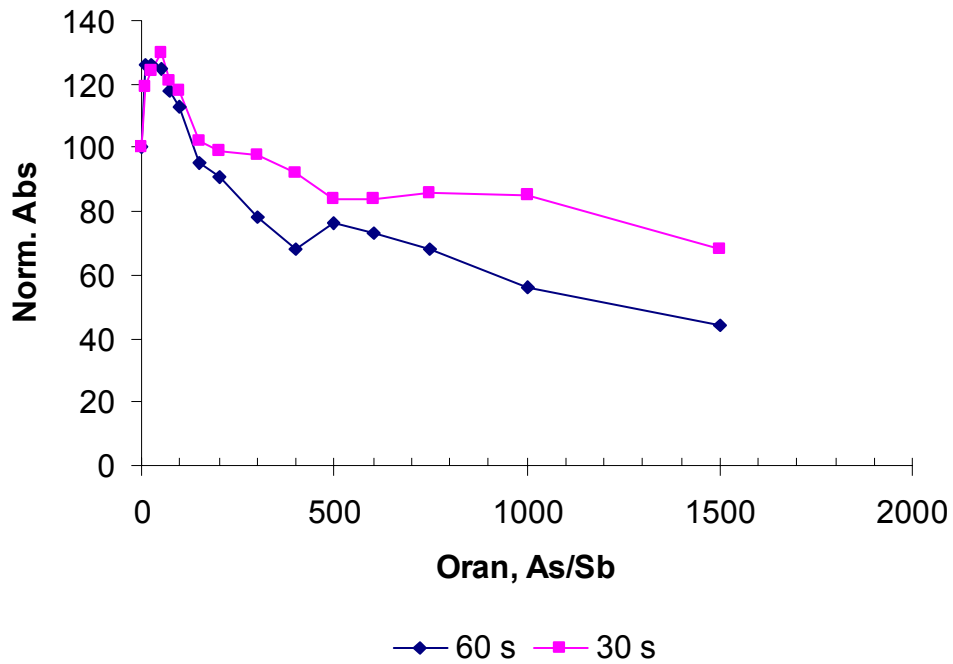


Şekil 39. Antimonun 0.5 ng/ml ve 2.0 ng/ml derişimindeki As sinyaline etkisi, tuzak süresi 60s



Şekil 40. Tuzak yüzeyinde toplanan Sb kütlesinin 0.5 ng/ml ve 2.0 ng/ml derişimindeki As sinyaline etkisi, Tuzak süresi 60 s

Benzer şekilde interferant/analit oranı sabit tutularak tuzak süresi uzatılarak arsenik'in 1.0 ng/ml derişimindeki Sb sinyaline etkisi 30 s ve 60 s tuzak süreleri için karşılaştırıldı. Şekil 41'de görüldüğü gibi 60 s tuzak süresi kullanıldığında atomlaştırıcıya taşınan interferant miktarı arttığından girişim etkisi artmaktadır.



Şekil 41. Farklı tuzak süreleri kullanılarak 1.0 ng/ml Sb sinyaline As'nin etkisi

Bu deneylerin sonucunda girişimlerde atomlaştırıcıya taşınan interferant kütlesinin etkili olduğu, girişimin interferant/analit oranından veya analit derişiminden bağımsız olduğu söylenebilir. Tuzaklama yöntemlerinin sağladığı duyarlılık artışı numunenin seyreltilmesine olanak sağladığından atomlaştırıcıya taşınan interferant miktarı azalmaktadır.

Sertifikalı Referans Madde (CRM) TMDA-61 kullanılarak geliştirilen yöntemin doğruluğu incelenmiş ve As, Sb, Sn elementleri için elde edilen sonuçlar sertifika değerleri ile kıyaslandığında %95 olasılıkla aralarında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak ır kaplı W-sarmal'ın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılması ile As, Sb ve Sn elementleri için duyarlı, hızlı ve ekonomik bir yöntem geliştirilmiş ve hidrür oluşturan diğeri elementlerin girişim etkilerinin kuvars T-tp atomlaştırıcıya kıyasla daha az olduğu gözlenmiştir.

6. ÖZET

Arsenik, antimon ve kalayın tungsten sarmalda tuzaklanarak hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ile tayini ve girişim çalışmaları

Sürekli akış hidrür oluşturma sistemi Ir kaplı W-sarmal atomlaştırıcı ile birleştirilerek W-sarmal'ın ölçüm yerinde tuzak yüzeyi olarak kullanılması sonucu As, Sb ve Sn elementleri için duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. W-sarmal yüzeyinin Ir ile kaplanması As, Sb ve Sn tayininde tuzak verimliliğini arttırmış olup yapılan kaplama önemli duyarlılık kaybı olmadan yaklaşık olarak 200 ölçüm için kullanılabilir. Geliştirilen yöntemde 60 s tuzak süresi kullanıldığında (numune hacmi 6 ml) As, Sb, Sn elementleri için gözlenebilme sınırları (3σ) sırasıyla; 30 pg/ml, 28 pg/ml ve 65 pg/ml'dir. Optimum koşullar belirlendikten sonra üç ayrı atomlaştırma şekli (W-sarmal tuzak, W-sarmal on-line atomlaştırma ve kuvars tüp atomlaştırıcı) ile hidrür oluşturan bazı elementlerin girişim çalışmaları yapıldı ve sonuçlar karşılaştırıldı. Yöntemin doğruluğunu denemek için TMDA 61 (NIWR) ve Waste Water EU-L-1 (SCP) adlı sertifikalı referans maddeler kullanıldı ve hesaplanan değerler ile sertifika değerleri arasında %95 güven aralığında anlamlı bir fark olmadığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler

Hidrür Oluşturma, Arsenik, Antimon, Kalay, W-sarmal, ölçüm yerinde tuzak

7. SUMMARY

Hydride generation atomic absorption spectrometric determination of arsenic, antimony and tin by *in situ* trapping of their hydride on tungsten coil and interference studies

A sensitive method was developed by continuous flow hydride generation manifold coupled to a Ir coated tungsten coil atomizer for *in situ* trapping of As, Sb, Sn hydride. Coating the W-coil surface by Ir significantly enhances the trapping efficiencies for As, Sb and Sn and the coating was stable at least 200 firings without any sensitivity loss. When 60s trapping period was used (sample volume is 6 ml) LOD (3σ) values for As, Sb, Sn were found as 30 pg/ml, 28 pg/ml and 65 pg/ml, respectively. After the analytical conditions have been optimized, the interferences of some hydride forming elements were studied using three atomization modes (W-coil *in situ* trap, W-coil on-line atomization, quartz tube atomizer) were compared. In order to test the accuracy of the method certified water standard reference materials TMDA 61 (NIWR) and Waste Water EU-L-1 (SCP) were analyzed and the results were found in good agreement with the certified values at 95% confidence level.

Keywords

Hydride generation, Arsenic, Antimony, Tin, W-coil, In situ trap

8. KAYNAKLAR

- 1.** Vural, N.: Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:73, Ankara, 1996, 504-579
- 2.** Tsalev DL, Vapor Generation or electrothermal atomic absorption spectrometry?-Both!, Spectrochim. Acta Part B 2000, 55, 917-933
- 3.** Holak W, Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrometry, Anal. Chem., 1969, 41, 1712-1713
- 4.** Moor C, Lam JWH, Sturgeon RE, A novel introduction system for hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry: determination of selenium in biological materials, J. Anal. At. Spectrom., 2000, 15, 143-149
- 5.** Sturgeon RE, Liu J, Boyko VJ, Luong VT, Determination of copper in environmental matrices following vapor generation, Anal. Chem., 1996, 68, 1883-1887
- 6.** Tao GH, Sturgeon RE, Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP-AES, Spectrochim. Acta Part B, 1999, 54, 481-489
- 7.** Luna AS, Sturgeon RE, De Campos RC, Chemical vapor generation: Atomic absorption by Ag, Au, Cu, and Zn following reduction of aqua ions with sodium tetrahydroborate(III), Anal. Chem., 2000, 72, 3523-3531
- 8.** Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE, Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals, Analyst, 2001, 126, 1833-1837
- 9.** Tsalev D.L., Hyphenated vapor generation atomic absorption spectrometric techniques, J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14, 147-162
- 10.** Dedina, J., Tsalev, D. L.: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Willey, Chichester, UK. (1995)
- 11.** Kan, KT, An automated method for the determination of As and Sb , Anal. Lett., 1973, 6, 603- 611
- 12.** Aström O, Flow injection analysis for determination of Bi by AAS with HG, Analytical Chemistry, 1982, 54, 190- 193
- 13.** Nakahara, T.: Applications of HG techniques in AA, AF and Plasmas AES, Prog. Anal. At. Spectrosc., 1983, 6, 163- 223
- 14.** Chu, R.C., Barron G.P., Baumgarner, P.A.W., As determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless AA spectrometric technique, Analytical Chemistry, 1972, 44, 1476-1479

- 15.** Thompson, K.C., Thomerson, D.R.: AA studies on the determination of Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te and Sn by utilizing the generation of covalent hydrides, *Analyst*, 1974, 99, 595- 601
- 16.** Welz B, Sperling M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 1999
- 17.** Knudson KJ, Christian GD, Flameless AA determination of volatile hydrides using cold trap collection, *Anal. Lett.*, 1973, 6, 1039-1054
- 18.** Dedina J, Frech W, Lundberg E, Cedergren A, Atomization of Se hydride in the GF J. *Anal. At. Spectrom.*, 1998, 4, 143-148
- 19.** Dittrich K, Mandry R, Investigations into the improvement of the analytical application of the hydride technique in AAS by matrix modification and GF atomization. Part I Analytical results, *Analyst*, 1986, 111, 269-275
- 20.** Krivan V, Petrick K, Hydride generation AAS performed at 1800-2300°C atomization temperature using a graphite-furnace, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, 336, 480-483
- 21.** Lide, DR, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th edition, CRC pres, Boca Raton, 1994
- 22.** Hou X, Levine KE, Salido A, Jones BT, Ezer M, Elwood S, Simeonsson JB, Tungsten coil devices in atomic spectrometry: Absorption, fluorescence, emission, *Analytical Science*, 2001, 17, 175-180
- 23.** Hou X, Jones BT, Tungsten devices in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, 57, 659-688
- 24.** Donega, HM, Burgess TE, Atomic absorption analysis by flameless atomization in a controlled atmosphere, *Anal. Chem.*, 1970, 42, 1521-1524
- 25.** Williams M., Piepmeier EP, Commercial tungsten filament atomizer for analytical spectrometry, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 1342-1344
- 26.** Reid RD, Piepmeier EP, Horizontal tungsten coil atomizer and integrated absorbance readout for atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 1976, 48, 338-341
- 27.** Cantle JE, West TS, Ultramicro atomic absorption spectroscopy with a tungsten-filament atom-reservoir, *Talanta*, 1973, 20, 459-467
- 28.** Suzuki M, Ohta K, Atomic emission spectrometry with metal microtube atomization, *Anal. Chem.* 1985, 57, 26-29
- 29.** Ohta K, Itoh S, Mizuno T, Electrothermal atomic emission spectrometric determination of lithium with a metal-tube atomizer and a matrix modifier, *Talanta*, 1991, 38, 325-328

- 30.** Ljung P, Nystrom E, Axner O, Frech W, Detection of titanium in electrothermal atomizers by laser-induced fluorescence. 2. Investigation of various types of atomizers, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, 52, 703-716
- 31.** Dittrich K, Berndt H, Boekaert JAC, Schaldach G, Tlög G, Comparative study of injection into a pneumatic nebulizer and tungsten coil electrothermal vaporization for the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 1988, 3, 1105-1110
- 32.** Sing RLA, Salin ED, Introduction of liquid samples into the inductively coupled plasma by direct insertion on a wire loop, *Anal. Chem.*, 1989, 61, 163-169
- 33.** Tsukahara R, Kuboto M, Some characteristics of inductively coupled plasma mass-spectrometry with sample introduction by tungsten furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta Part B*, 1990, 45, 779-787
- 34.** Shibata N, Fudagawa N, Kuboto M, Electrothermal vaporization using a tungsten furnace for the determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Anal. Chem.* 1991, 63, 636-640
- 35.** Berndt H, Schaldach G, Simple low-cost tungsten-coil atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, 3, 709-712
- 36.** Püschel P, Formanek Z, Hlavac R, Kolišova D, Sychra V, Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 3: Some new developments in design and performance of a tungsten-tube atomizer, *Anal. Chim. Acta*, 1981, 127, 109-120
- 37.** Slavin V, Manning DC, Carnrick GR, The stabilized temperature platform furnace, *At. Spectrosc.*, 1981, 2, 137-143
- 38.** Hou X, Yang Z, Jones BT, Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using iridium as a permanent chemical modifier, *Spectrochim. Acta Part B.*, 2001, 56, 203-214
- 39.** Krakovska E, Tungsten atomizer - the theory of atomization reactions, *Spectrochim. Acta Part B.*, 1997, 52, 1327-1332
- 40.** Krakovska E, Remeteiova D, Tungsten atomizer - theory of atomization mechanism of some volatile analytes, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, 366, 127-131
- 41.** Dedina J, Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism of selenium hydride atomization and fate of free atoms, *Spectrochim. Acta Part B* 1992, 47, 689-700

- 42.** Welz B, Melcher M, Investigations on atomization mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell 1. Gas-phase and surface effects - decomposition and atomization of arsine, *Analyst*, 1983, 108, 213-224
- 43.** Dedina J., Tsalev, D. L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, UK. (1995), 51-90
- 44.** Fang Z., *Flow injection separation and preconcentration*, Weinheim; New York, 1993
- 45.** Brandenberger H, Improvement of the sensitivity of atomic absorption analysis by means of flames atomization, *Chimia*, 1968, 22, 449-452
- 46.** Lund W, Larsen BV, Application of electro deposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry. Part I: The determination of cadmium with a tungsten filament, *Anal. Chim. Acta*, 1974, 70, 299-310
- 47.** Lund W, Larsen BV, Application of electro deposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry. Part II: The determination of cadmium in sea water, *Anal. Chim. Acta*, 1974, 72, 57-62
- 48.** Barbosa Jr F, Krug FJ, Lima EC, Online coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of lead in natural waters, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, 54, 1155-1166
- 49.** Drasch D, Meyer LM, Kauert K, Application of the furnace atomic-absorption method for the detection of arsenic in biological samples by means of the hydride technique, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1980, 304, 141-142
- 50.** Matusiewicz H, Sturgeon RE, Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, 51, 377-397
- 51.** Tsalev DL, D'ulivo A, Lampugnani L, Di Marco M, Zamboni R, Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry Part 2. Hydride generation and collection, and behavior of some organoelement species, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, 11, 979-988
- 52.** Sturgeon RE, Willie SN, Sproule GI, Robinson PT, Berman SS, Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption, *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, 44, 667-682
- 53.** Wojciechowski M, Piascik M, Bulska E, Noble metal modifiers for antimony determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in biological samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 99-101

- 54.** Haug OH, Liao YP, Investigation of the automated determination of As, Sb and Bi by flow injection hydride generation using in situ trapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 356, 435-444
- 55.** Docekal B, Marek P, Investigation of in situ trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomizer, *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, 16, 831-837
- 56.** Barbosa F, de Souza SS, Krug FJ, In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 382-388
- 57.** Cankur O, Ertas N, Ataman OY, Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 603-609
- 58.** Cankur O, Ataman OY, Chemical vapor generation of Cd and on-line preconcentration on a resistively heated W-coil prior to determination by atomic absorption spectrometry using an unheated quartz absorption cell, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 791-799
- 59.** Hou X, Jones BT, *Encyclopedia of analytical chemistry: Instrumentation and applications*, ed RA Meyers, 2000, John Wiley&Sons Ltd., 9468-9485
- 60.** Belarra MA, Resano M, Vanhaecke F, Moens L, Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *TrAc*, 2002, 21, 828-839
- 61.** Majidi V, Xu N, Smith RG, Electrothermal vaporization, part 1: Gas phase chemistry- Review, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, 17, 3-35
- 62.** Martin-Esteban A, Slowikowski B, Electrothermal vaporization- Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination in solid samples, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2003, 33, 43-55
- 63.** Krivan V, Barth P, Schnürer-Patschan C, An electrothermal atomic absorption spectrometer using semiconductor diode lasers and tungsten coil atomizer: Design and first applications, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 3525-3532
- 64.** Barth P, Krivan V, Electrothermal vaporization inductively-coupled plasma-atomic emission spectrometric technique using a tungsten coil furnace and slurry sampling, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9, 773-777
- 65.** Barth P, Hauptkorn S, Krivan V, Improved slurry sampling electrothermal vaporization system using a tungsten coil for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 1351-1358

- 66.** Dedina, J., Tsalev, D. L.: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Wiley, Chichester, UK. (1995), 91-117
- 67.** Dulivo A, Lampugnani L, Zamboni R, Combined electrothermally heated quartz tube flame atomizer for the hydride generation nondispersive atomic fluorescence determination of selenium, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, 5, 225-229
- 68.** Lajunen LHJ, Merkkiniemi T, Hayrynen H, Influence of volatile hydride-forming elements on antimony determination by atomic-absorption spectrometry with hydride-generation, *Talanta*, 1984, 31 709-713
- 69.** Narasaki H, Ikeda M, Automated-determination of arsenic and selenium by atomic-absorption spectrometry with hydride generation, *Anal. Chem*, 1984, 56, 2059-2063
- 70.** Welz B, Melcher M, Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium, and tin in metallurgical samples using the hydride AA technique.1. Analysis of low-alloy steels, *Spectrochim. Acta Part B*, 1981, 36, 439-462
- 71.** Welz B, Melcher M, Mutual interactions of elements in the hydride technique in atomic-absorption spectrometry.1. Influence of selenium on arsenic determination, *Anal. Chim. Acta*, 1981, 131, 17-25
- 72.** Welz B, Melcher M., Mechanisms of transition-metal interferences in hydride generation atomic-absorption spectrometry. 1. Influence of cobalt, copper, iron and nickel on selenium determination, *Analyst*, 1984, 109, 569-572
- 73.** McIntosh S, Li Z, Carnrick GR, et al., The determination of tin in steel samples by flow-injection hydride generation atomic-absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, 47, 897-906
- 74.** Pierce FD, Brown HR, Comparison of inorganic interferences in AAS determination of As and Se, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1417-1422
- 75.** Zhuang MZ, Barnes RM, Determination of trace-elements in serum using inductively coupled plasma atomic spectroscopy with hydride generation and chelating resin preconcentration, *App. Spec*, 1984, 38, 635-644
- 76.** Smith AE, Interferences in the determination of elements that form volatile hydrides with Na borohydride using AA spectrophotometry and the Ar-H flame, *Analyst*, 1975, 100, 300-306
- 77.** Pierce FD, Brown HR, Inorganic interference study of automated As and Se determination with AAS, *Anal. Chem.*, 1976, 48, 693-695
- 78.** Kirkbright GF, Taddia M., Application of masking agents in minimizing interferences from some metal ions in the determination of arsenic by atomic absorption spectrometry with the hydride generation technique, *Anal. Chim. Acta*, 1978, 100, 145-150

- 79.** Dulivo A, Lampugnani L, Zamboni R, Interference studies in the hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of selenium using signal shape-analysis by a convolution technique, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, 47, 619-631
- 80.** Welz B, Schubert-Jacobs M, Mechanisms of transition-metal interferences in hydride generation atomic-absorption spectrometry .4. Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, 1, 23-27
- 81.** Yersel M, Erdem A, Eroğlu AE, Shahwan T, Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric generation, *Anal. Chim. Acta*, 2005, 534, 293-300
- 82.** Dedina, J., Tsalev, D. L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, UK. (1995), 113
- 83.** Dittrich K, Mandry R, Investigations into the improvement of the analytical application of the hydride technique in atomic-absorption spectrometry by matrix modification and graphite-furnace atomization .2. Matrix interferences in the gaseous-phase of hydride atomic-absorption spectrometry, *Analyst*, 1986, 111, 277-280
- 84.** Sturgeon RE, Willie SN, Berman SS, Hydride generation-graphite furnace atomic-absorption spectrometry - new prospects, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1986, 323, 788-792
- 85.** Zhang L, Ni ZM, Shan XQ, In situ concentration of metallic hydrides in a graphite-furnace coated with palladium, *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, 44, 339-346
- 86.** Zhang L, Ni ZM, Shan XQ, In situ concentration of metallic hydride in a graphite-furnace coated with palladium determination of bismuth, germanium and tellurium, *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, 44, 751-758
- 87.** An Y, Willie SN, Sturgeon RE, Flow-injection hydride generation determination of arsenic with in situ concentration in a graphite-furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, 47, 1403-1410
- 88.** Zhang L, McIntosh S, Carnrick GR, Slavin W , Hydride generation flow-injection using graphite-furnace detection - emphasis on determination of tin, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, 47, 701-709
- 89.** Sinemus HW, Kleiner J, Stabel HH, Radziuk B, Combination of flow-injection hydride generation and sequestration on a graphite tube for the automated-determination of antimony in potable and surface waters, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7, 433-437

- 90.** Garavaglia R, HGAAS Sb and Se determination in sea water with in situ concentration in a Pd coated GF, XXVII Colloquium Spectroscopium Internationale, June 9-14, 1991, Bergen, Norway, Abstract C-PO-57
- 91.** Menemenlioğlu İ, Korkmaz D, Ataman OY, Determination of antimony by using a quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, 62, 40-47
- 92.** Niedzielski P, Siepak M, Determination of Sb(III) and Sb(V) in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping in a graphite tube, *Anal. Let.*, 2003, 36, 971-986
- 93.** Sturgeon RE, Willie SN, Berman SS, Hydride generation atomic-absorption determination of antimony in seawater with in situ concentration in a graphite-furnace, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 2311-2314
- 94.** Krejci P, Docekal B, Hrusovska Z, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3: Investigation of collection of antimony and bismuth hydrides on a molybdenum-foil strip, *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, 61, 444-449
- 95.** Korkmaz D, Dedina J, Ataman OY, Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multi atomizer for atomic absorption spectrometry *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19, 255-259
- 96.** Sturgeon RE, Willie SN, Berman SS, Hydride generation atomic-absorption determination of arsenic in marine-sediments, tissues and sea-water with in situ concentration in a graphite-furnace, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, 1, 115-118
- 97.** Shuttler IL, Feuerstein M, Schlemmer G, Long-term stability of a mixed palladium iridium trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7, 1299-1301
- 98.** Garbos S, Walcerz M, Bulska E, Hulanicki A, Simultaneous determination of Se and As by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte concentration in a graphite furnace coated with zirconium, *Spectrochim. Acta Part B*, 1995, 50, 1669-1677
- 99.** Sturgeon RE, Willie SN, Sproule GI, Berman SS, Sorption and atomization of metallic hydrides in a graphite-furnace, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, 2, 719-722
- 100.** Matusiewicz H, Sturgeon RE, Berman SS, In situ hydride generation preconcentration of arsenic in a graphite-furnace with sample vaporization into a microwave induced plasma for emission-spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1990, 45, 209-214

- 101.** Bermejo-Barrera P, Moreda-Pineiro J, Moreda-Pineiro A, Bermejo-Barrera A, Selective medium reactions for the 'arsenic(III)', 'arsenic(V)', dimethylarsonic acid and monomethylarsonic acid determination in waters by hydride generation on-line electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on Zr-coated graphite tubes, *Anal. Chim. Acta*, 1998, 374, 231-240
- 102.** Niedzielski P, Siepak M, Speciation analysis of inorganic form of arsenic in ground water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in situ trapping in graphite tube, *Central European Journal of Chemistry*, 2005, 3, 82-94
- 103.** Matusiewicz H, Mroczkowska M, Hydride generation from slurry samples after ultrasonication and ozonation for the direct determination of trace amounts of As(III) and total inorganic arsenic by their in situ trapping followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 751-761
- 104.** Yang LL, Zhang DQ, In situ preconcentration and determination of trace arsenic in botanical samples by hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry with Pd–Zr as chemical modifier, *Anal. Chim. Acta*, 2003, 491 91-97
- 105.** Petrov PT, Serafimovski I, Stafilov T, Tsalev DL, Flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometric determination of toxicologically relevant arsenic in urine, *Talanta*, 2006, 69, 1112-1117
- 106.** Weber G, The importance of tin in the environment and its determination at trace levels, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1985, 321, 217-224
- 107.** Castillo JR, Martinez C, Tomas R, Mir JM, Methods for the preparation of sodium tetrahydroborate(III) solution in the determination of tin by hydride generation atomic-absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, 3, 595-596
- 108.** Zhe-ming N, Heng-bin H, Ang L, Bin H, Fu-zheng X, Determination of tributyltin and inorganic Sn in sea-water by solvent extraction and HGETAAS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 6, 385-387
- 109.** Welz B, Schubertjacob M, Evaluation of a flow-injection system and optimization of parameters for hydride generation atomic-absorption spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 1991, 12, 91-104
- 110.** Sturman BT, Development of a continuous-flow hydride and mercury-vapor generation accessory for atomic-absorption spectrophotometry, *App. Spec.*, 1985, 39, 48-56
- 111.** Hermann HO, Yiping L, Automated determination of tin by hydride generation using in situ trapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta. Part B*, 1995, 50, 1311-1324

- 112.** Doidge PS, Sturman BT, Rettberg TM, Hydride generation atomic-absorption spectrometry with in situ pre-concentration in a graphite-furnace in the presence of palladium, J. Anal. At. Spectrom., 1989, 4, 251-255
- 113.** Ohta K, Su SY, Electrothermal atomic-absorption spectrometry with improved tungsten tube atomizer, Analytical Chemistry, 1987, 59, 539-540
- 114.** Ivanova E, Havesov I, Berndt H, Schaldach G, ET-AAS determination of traces of As, Sb and Sn in pure gold after matrix separation with hydrazine, Fresenius J. Anal. Chem., 1990, 336, 320-321

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı : Orkun
Soyadı : Alp
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara, 1977

Eğitimi:

Yüksek Lisans

Gazi üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya ABD 2004

Lisans

Gazi Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi 2000

Lise

TED Ankara Koleji 1995

Yabancı Dil:

İngilizce