

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

750780

SIVI GIDA ÖRNEKLERİNDE METAL TÜRLEMESİ

Gökçe KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
150180

ELAZIĞ- 2004

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

SIVI GIDA ÖRNEKLERİNDE METAL TÜRLEMESİ

Gökçe KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP Proje No : 960)

ELAZIĞ- 2004

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

**SIVI GIDA ÖRNEKLERİNDE METAL
TÜRLEMESİ**

Gökçe KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu İle Başarılı/
Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof.Dr. Mehmet YAMAN

Üye:

Doç. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ

Üye:

Yrd. Doç. Dr. Erdal ÖBEK

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü yönetim Kurulu'nun ..06../ ..08... / 2006 tarih ve

2006-32/33 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SIVI GIDA ÖRNEKLERİNDE METAL

TÜRLMESİ

Gökçe KAYA

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2004, Sayfa:55

Bu çalışmada, bir örnekteki Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonlarının bulunması için bir metot geliştirilmesi amaçlandı. Bunun için, Fe^{+2} 1-(2-Piridil azo)-2-naftol (PAN) ile kompleksleştirilip kloroform fazına ekstrakte edilirken Fe^{+3} sulu fazda bırakıldı.

Fe^{+2} veriminin maksimum ve Fe^{+3} veriminin minimum sağlamak için etkili olan parametreler optimize edildi. Optimum şartlar ; pH= 1; 50 mg PAN; 20 dakika karıştırma süresi ve 8 ml kloroform şeklinde bulundu. Geliştirilen metot dünyada sudan sonra en fazla içilen çay, kola, meyve suyu ve ülkemizde önemli bir sıvı gıda olan pekmezdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} miktarlarının tayinine uygulandı.

Bulunan sonuçlardan Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonlarının en yüksek pekmezde bulunduğu ve pekmezi sırasıyla çay, vişne suyu ve kola izlediği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Demir, 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN), spesiasyon (türleme), çözücü ekstraksiyonu, sıvı gıda.

ABSTRACT

Master Thesis

METAL SPECIATION IN THE LIQUID FOOD SAMPLES

Gökçe KAYA

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2004, Page: 55

In this study, the development of a method for determination of Fe^{+2} and Fe^{+3} concentrations in a matrix was proposed. For this purpose, Fe^{+2} was complexed by 1-(2-Pyridyl azo)-2-naphthol (PAN) and extracted to chloroform phase while Fe^{+3} remains in aqueous phase. The parameters that affect to be maximum of the recovery of Fe^{+2} and to be of minimum of the recovery of Fe^{+3} were optimized. Optimum conditions were obtained as $\text{pH} = 1$, 50 mg 1-(2- Pyridyl azo)-2-naphthol (PAN), stirring time of 20 minute and chloroform volume of 8 ml. The developed method was applied to the determination of Fe^{+2} and Fe^{+3} in beverages such as tea, cola and fruit juice which most consumed in world after drinking water and pekmez that is important beverages in Turkey.

From the results obtained, the most high Fe^{+2} and Fe^{+3} concentrations were found in pekmez and respectively tea, fruit juice and cola.

Keywords: Iron, 1-(2- Pyridyl azo)-2- naphthol (PAN) ,speciation, solvent extraction, tea , cola , fruit juice, pekmez.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya beni yönlendiren, çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve anlayışını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün olanaklarından yararlanmamı sağlayan bölüm başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında kimyasal madde ve malzemelerin temininde kolaylık sağlayan Abdurrahman ÖKSÜZ'e ve cam malzemelerin işlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Bekir ÇINAR'a ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen sayın Ersin KILIÇ'a da teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLOLAR LİSTESİ.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
EKLERİN LİSTESİ.....	IX
KISALTMA VE SEMBOLLER.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Kimyasal Türleme ve Önemi	2
2.1.1 Önemi ve Uygulamalar.....	2
2.1.2. Kimyasal Türleme için Uygulanan Analiz Metotlar.....	4
2.1.3. Demirin Biyolojik Rolü ve Demir Absorpsiyonu.....	5
2.2. Örnek Çözme Teknikleri.....	6
2.2.1.Yükseltgeyici Proseslerle Çözme.....	7
2.2.2.Kuru çözme (dry-ashing)	7
2.2.3. Yaş Çözme (Wet ashing)	7
2.2.4. Sadece Seyreltmeyle Örneklerin Analize Hazırlanması.....	8
2.2.5. Fotooksidasyonla Çözme.....	8
2.2.6.Kapalı sistemde Çözme.....	8
2.2.7.Yükseltgenme Basamağında Değişme Olmaksızın Çözme.....	9
2.2.7.1.HCl ile Çözme.....	9
2.2.7.1.1. İnorganik Matrikslerde HCl'in Kullanılması.....	10
2.2.7.1.2. Organik Matrikslerde HCl'in Kullanılması.....	10

3. SPEKTROSKOPİK ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	11
3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması	11
3.2. Atomik Spektroskopi	11
3.3. Absorpsiyonun Esasları	13
3.4. Alev Spektroskopisinin Türleri	15
3.4.1. Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon Hat Genişlikleri	15
3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	15
3.5.1. Atomik Spektroskopisinin Düzenegi	16
3.5.2. Işık Kaynağı	18
3.5.3. Atomlaştırıcı	18
3.5.3.1. Alevli atomlaştırıcı	19
3.5.3.1.1. Alevde Atomlaşma Mekanizması ve Kimyasal Tepkimeler	19
3.5.5. Monokromatör ve Filtreler	20
3.5.6. Dedektör ve Göstergeler	20
3.6. Atomik Soğurum Spektroskopisinde Girişimler	21
3.6.1. Fiziksel Girişimler	21
3.6.2. Kimyasal Girişimler	21
3.6.3. İyonlaşma Girişimleri	22
3.6.4. Spektral Girişim	23
3.7. AAS' de Nicel Analiz.....	23
3.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	23
3.7.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	24
3.7.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometre Uygulamaları ve Bazı Terimler....	24
3.7.3.1. Gözlenebilme Sınırları.....	24
3.7.3.2. Doğruluk.....	25
3.7.3.3. Kesinlik.....	26
3.7.3.4. Standart Sapma.....	26

3.7.3.5. Ortalama Değerin Güvenirliği.....	26
3.7.3.6. Duyarlılık.....	26
3.7.3.7. Tayin Sınırı Ve Dinamik Aralık.....	27
3.7.3.8. Sinyal/Gürültü Oranı.....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	28
4.2. Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanması	28
4.2.1. Fe^{+2} Stok Çözeltisi.....	28
4.2.2. Fe^{+3} Stok Çözeltisi.....	29
4.2.3. KI (Potasyum İyodür).....	29
4.2.4. Sodyum Tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$).....	29
4.2.5. $Na_2P_2O_7$ (Sodyum Pirofosfat).....	29
4.2.4. 1-(2-piridil azo) – 2 – naftol (PAN).....	29
4.3.Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması.....	29
4.4. Solvent Ekstraksiyonu ile Önderiştirme Ve Ayırma İşlemi	29
4.5. Optimum Ekstraksiyon Parametrelerinin Bulunması	30
4.6. İçecek Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	32
4.7. Kör Değerin Tayini.....	32
5. DENEY SONUÇLARI.....	33
5.1. Verim Üzerine pH'ın Etkisi.....	33
5.2. Verim Üzerine Diğer Parametrelerin Etkisi.....	33
5.3. Optimize Edilen Metodun İçeceklerdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} Tayinine Uygulanması....	36
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	38
7. KAYNAKLAR.....	40
8. EKLER	42
ÖZGEÇMİŞ	45

TABLÖLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması	12
Tablo 3.2. Bazı Elementlerin N_i/N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi	14
Tablo 4.1. Fe İçin Alevli AAS ile İlgili Parametreler	28
Tablo 5.1. Çalışılan İçeceklerdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} Konsantrasyonları	37



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması	11
Şekil 3.2. Atom Rezonans Hat Soğurumu.....	17
Şekil 3.3. Atomik Soğurum Spektrometresinin Düzenegi	17
Şekil 3.4. Alevli AAS'de Örnek Çözeltilinin Atomlaştırıcıya Kadar İzlediği Yol	19
Şekil 4.1. Fe^{+2} ve Fe^{+3} için kalibrasyon (çalışma) eğrileri	30
Şekil 4.2. Ekstraksiyon için İşlem Basamakları.....	31
Şekil 4.3. 25-300 ppb Fe^{+2} Çözeltilerinin Kalibrasyon Grafiği.....	32
Şekil 5.1. Fe^{+2} ve Fe^{+3} Verimi Üzerine pH'ın Etkisi	33
Şekil 5.2. Fe^{+2} ve Fe^{+3} verimi Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi	34
Şekil 5.3. Optimum Ligand (PAN) Miktarının Tayini.....	35
Şekil 5.4. Optimum Kloroform Hacminin Tayin Grafiği.....	35

EKLERİN LİSTESİ

Ek 1: Çayda Fe⁺² Tayinine İlişkin Ayrıntılar.....42

Ek 2: Pekmezdeki Fe⁺² Tayinine İlişkin Ayrıntılar.....43

Ek 3: Vişne suyunda Fe⁺² Tayinine İlişkin Ayrıntılar.....44



KISALTMA VE SEMBOLLER

°A	:Angstrom
EDTA	:Etilen Diamin Tetra Asetikası.
HPLC	:Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi.
ASV	:Anodik Sıyırma Voltametrısı
CSV	:Katodik Sıyırma Voltametrısı
AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ET-AAS	:Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
gr	:Gram
ml	:Mililitre
mA	:Miliamper
µl	:Mikrolitre
nm	:Nanometre
PAN	: 1-(2- Piridil azo)- 2 - naftol
UV	: Ultraviyole
M	: Molar
mg	: Miligram

1. GİRİŞ

Demir çoğu enzimde bir kofaktör olup, oksijen taşınması ve elektron transferi için gerekli bir elementtir. Bununla beraber; demirin yükseltgenme aktivitesinden dolayı potansiyel olarak toksiktir ve bu nedenle vücut örneklerindeki demir konsantrasyonları sık sık kontrol edilmelidir. Fakat demire olan ilgi onun toksikliğinden ziyade onun gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Günde bir insanın alması gereken demir miktarı 10-15 mg'dır. Sağlıklı bir kişinin plazmasında bütün demir; demir (III) olarak transferrin ile bağlı iken dokularda ferrihidrat yapısında bulunmaktadır [1]. Demir (II) tuzlarının demir (III) tuzlarından daha iyi absorplandığı belirtilmiş olup bu durum demir (II) tuzlarının daha büyük çözünürlüklerine bağlanmaktadır. Diğer bir ifade ile demirin kısmi absorpsiyonu veya biyoyararlılığı onun yükseltgenme basamağıyla ilgilidir. Hem yapısında olan ve Hem yapısında olmayan demirin mukozal alınması ayrı mekanizma ve yollarla olur. Hem demiri spesifik bir hem alıcısına bağlıdır ve yüksüz porfirin halkası şeklinde mukozal hücrelere girer[2]. İlave olarak; hem demiri absorpsiyonu diyet bileşenlerinden bağıl olarak etkilenmemektedir. Heme bağlı olmayan demir ise membranlardan taşınmadan önce ferri redüktaz veya askorbat tarafından demir (II) formuna indirgenmesi gerektiği kabul edilmektedir. Askorbik asit demir ile çözünür monomerik kompleksler oluşturur ve demirin polimerleşmesini önler. Hem dışı demirin absorpsiyonunu arttıran diğer faktörler sitrik asit ve laktik asit gibi organik asitler ve sistin içeren peptitlerdir. Sitrik asit askorbik asitten daha fazla diyalize müsait (zardan geçebilen)'tir [3]. Diğer taraftan fitat, fosfat, alkil grupları içeren polifenoller, oksalik asit, kazein, fosfo protein, albumin ve kalsiyum, bakır, çinko ve mangan gibi mineraller kısmi demir absorpsiyonunu azaltırlar[2 - 4]. Bütün bunlara bağlı olarak insan sütündeki kısmi demir absorpsiyonunun hayvan sütü veya çeşitli bebek mamalarından önemli derecede daha iyi olduğu belirtilmiştir. Ayrıca gıdaların renginin gelişmesinde demirin yükseltgeme – indirgeme etkileşimleriyle ilgili olarak rol oynadığı belirtilmiştir[5 - 6].

Bütün bu nedenlerle gıda örneklerindeki toplam demir içeriğinden ziyade +2 ve +3 basamağındaki Demir konsantrasyonlarının tayini daha önemlidir. Çeşitli örneklerdeki demir türlerinin tayini için spesifik ligandlarla kompleksleştirme ve spektrofotometrik tayin [7 – 8], voltametri [9], adsorpsiyonla önderiştirme / ayırma, çözücü ekstraksiyonundan sonra Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanma (AAS) [10] gibi teknikler kullanılmaktadır. Pehkonen [9] farklı yükseltgenme basamağındaki demirin tayini için kullanılan metotları özetlemiştir.

Bu çalışmada Demir (II) ve Demir (III)' ün tayini için çözücü ekstraksiyonundan sonra Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) kullanılarak pratik, hızlı ve güvenilir bir metot geliştirilmesi amaçlandı. Ekstraksiyonda ligand olarak 1-(2-pridilazo)-2-naftol (PAN), çözücü olarak kloroformun en uygun olduğu görüldü. Geliştirilen metot dünyada sudan sonra en çok tüketilen içecek olan çay, meyve suyu ve kola gibi ve Türkiye'de önemli bir sıvı gıda olan pekmez gibi içeceklerdeki Demir (II) ve Demir (III) tayinlerine uygulandı.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Kimyasal Türleme (Spesiasyon)

2.1.1. Önemi ve uygulamaları

Toplam metal konsantrasyonlarının yanısıra, bir örnekteki ağır metallerin kimyasal formları ve bağlanma şekilleri; onların hareketliliği (mobility), biyolojik rolü (bioavailability) ve eko-toksikliğinin değerlendirilebilmesi için çok önemlidir. Spesifik kimyasal türlerin tayini genellikle zor ve zaman alıcıdır. Türkçe' de türleme olarak kullanılan spesiasyonun geniş bir tanımında, kimyasal türler; onların fonksiyonlarıyla belirtilmektedir. Örneğin, bitkilerin alabileceği kimyasal formlar, yer değiştirebilen katyonlar veya labile türler (kolaylıkla yükseltgenen veya indirgenen) gibi. Türleme bir örnekteki elementin belirli fizikokimyasal formlarının konsantrasyonunun tayini olarak ta tanımlanır. Ayrıca bazı elementler birden fazla yükseltgenme basamağında bulunabilmektedirler. Bir elementin taşınması veya toksik özelliği onun yükseltgenme basamağı veya onun çözünmüş haldeki komplekslerinin (hidratlaşmış serbest metal iyonları ve çözünebilen lipid kompleksleri metallerin en toksik formlarıdır) varolmasına büyük oranda bağlıdır. Bu nedenle bir elementin bir örnekteki toplam konsantrasyonunun tayini yararlı ise de türlerinin tayinlerinin yapılabileceği analitik şemaların geliştirilmesi analitik kimyacılar için önemli bir görev kabul edilmektedir.

Türleme (speciation) aşağıda açıklandığı gibi 4 grupta incelenebilir.

- 1-Biyolojik sistemlerde türleme
- 2-Toksikolojide türleme
- 3-Jeokimyasal türleme
- 4-Beslenmede türleme

Biyolojik bilimlerde spesiasyon; bir elementin gıda, bağırsak içeriği ve vücut dokularında bulunduğu kimyasal formları belirlemek için uygulanan prosesler olarak tanımlanır. Elementin değeriği ve diğeri elementlerle kararlı veya kararsız komplekslerinin varlığı bu kapsama girer. Bağırsakta element absorpsiyonunun şekli ve ardından vücutta hareketi elementin kimyasal formuna bağlıdır. Türleme (Spesiasyon) bilgisi bir elementin nasıl metabolize olduğunu öngörmek ve yorumlamak için kullanılabilir. Metallo enzim gibi eser elementlerin gerekli türlerinin çoğu diyetle farklı formlarda bulunabilen elementin biyotransformasyonuyla organizmada oluşur. Bu nedenle gıdadaki toplam element içeriği elementin yeterliliği hakkında bilgi verir. Ancak bunun aksi örnekler de vardır. Uzun yıllar Se sadece Se-glutasyon peroksidaz enzimi şeklinde gerekli bileşen olarak biliniyordu. Bu nedenle enzim düzeyi veya toplam Se ölçülerek hastalıklar ve Se metabolizması ilişkileri araştırılıyordu. Sonraları önemli fonksiyonları olan birkaç selenoproteinin daha bulunduğu tesbit edildi.

Eser elementlerin toksikolojisinde ilgilenilen element türlerinin çoğu küçük moleküllerdir. Çok sayıda metalin oluşturabildiği organometalik bileşiklerin toksik etkileri bu elementlerin inorganik formlarından veya makromolekül yapısındaki büyük moleküllerden daha fazladır.

Organometalik bileşikler kan-beyin baryerini kolaylıkla geçip merkezi sinir sistemini bozmaktadırlar. Metil civa, trietil-Sn ve tetraetil-Pb gibi. Pb ve Sn organometalik türleri şeklinde çevreye deşarj olurken Hg inorganik formda çevreye atılır. İnorganik civa insan bağırsakları tarafından absorplanmadığından ciddi çevre kirleticisi olarak değeriendirilmemektedir. Ancak inorganik civa doğal su gibi polar ortamda veya biyolojik matrikslerde mikro organizmalar tarafından metil-Hg ya dönüştürölür. Doğal sularda bu toksik form balıklara geçer ve birikerek deriştirilir.

As zehirlenme derecesini belirlemek için genellikle idrarda As tayini yapılır. Toksik inorganik As bileşikleri alındıktan sonra organizmada dimetil-As'e dönüştürerek idrarla atılır. Halbuki deniz ürünlerinde As Arsenobetain formunda bulunup organizmada dönüştürme uğramadan dışarı atılır. Bu nedenle bu toksik değildir. İdrarda ölçölün toplam As miktarı toksikliği hakkında yanıltıcı sonuçlar verir.

Gerekli element olarak sınıflandırılan kromun biyolojik etkisi onun yükseltgenme basamağına bağlıdır. +6 değeriikli krom toksik hatta bazı bileşikleri karsinojen özelliklere sahipken +3 değeriikli krom biyokimyasal olarak aktiftir (yararlıdır). Cr+6 hücreye girdikten sonra elektronlarını vererek ve serbest radikal oluşumuna katkıda bulunarak hücre zehiri ve gen zehiri etkisi gösterir.

2.1.2. Kimyasal Türleme için uygulanan Analiz metodları

Bu amaçla uygulanan analiz metodları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- 1- Seçici ekstraksiyon
- 2- Ardışık (Sequential) Ekstraksiyon
- 3- Kromatografik Metodlar
- 4- Elektroanalitik metodlar

Seçici ekstraksiyon: Toprak veya sediment (tortu, posa) gibi katılardan türlerin bozulmadan ayrılıp çözeltiye geçmesini sağlayan ekstraksiyon reaktiflerinin kullanılması

Ardışık (Sequential) Ekstraksiyon: Seçici ekstraksiyon reaktiflerinin çok azı spesifik bir fraksiyonu çözdüğünden (örneğin 0.1 M EDTA hem organik bağlı hem de karbonat fazındaki eser elementleri ekstrakte eder) elde edilen sonuçların güvenilirliği sınırlıdır. Bu sınırlamaları azaltmak için ardışık ekstraksiyon uygulanmıştır.

Kromatografik Metotlardan Gaz Kromatografisi: Uygulanan sıcaklıkta uçucu ve kararlı olan türler bu metotla tayinleri yapılmıştır. As' in metil tiyo glikonat; tetra, tri ve di alkil kurşun bileşikler gibi. Sıvı Kromatografisinde ise uçucu olmayan , bağlı olarak molekül ağı. büyük olan bileşikler için uygundur. Kolon dolgu maddesi olarak C₁₈ bağlanmış silikajel, iyon değiştirici reçine ve gözenekli jel ve reçineler kullanılır. Bu grupta yer alan HPLC ile yapılan speciation çalışmalarında iyon değiştirme özelliğine sahip dolgu kolonlar daha yaygındır.

HPLC nin speciation uygulamalarında dedektör olarak atomik absorpsiyon, emisyon ve kütle spektrometreleri gibi spektroskopik cihazlar kullanılmaktadır.

Elektroanalitik metodlar: Potansiyometri ve voltametri bu amaçla kullanılan metodlardır. İyon seçici elektrot ve referans elektrot arasında ölçülen potansiyelin iyon konsantrasyonuyla doğrusal olarak değiştiği potansiyometride duyarlık kötü olup 1.10^{-6} - 1.10^{-7} M civarındadır. Matrikste bulunabilecek diğer bazı iyonların girişim yapması da bu metodun diğer bir dezavantajıdır. Voltametride ise ASV, CSV gibi uygulamalarından ASV speciation çalışmaları için daha yaygın kullanılmaktadır. ASV nin duyarlılığı en iyi olup doğal sularda ppb nin altındadır. Kullanılan farklı çalışma elektrotlarından asılı civa damla elektrodu daha çok tercih edilmektedir.

Voltametrimin önemli uygulamalarından birisi sulu çözeltilerde aktif ve labile metallerin tayinidir. Metal türlerinin labilesi onların toksikliğiyle yakından ilgilidir.

Doğal sularda bazı türlerin elektrokimyasal labilitesi ve toksikliği aşağıdadır.

<u>Metal türleri</u>	<u>Toksikliği</u>	<u>Elektrokimyasal labilitesi</u>
As ^{III}	yüksek	yüksek
As ^V	düşük	düşük
Cr ^{III}	düşük	düşük
Cr ^{VI}	yüksek	yüksek
Tl ^I	yüksek	yüksek
Tl ^{III}	düşük	düşük
Cu ⁺²	yüksek	yüksek
CuCl ₂	yüksek	yüksek
CuCO ₃	düşük	yüksek

2.1.3. Demirin Biyolojik Rolü ve Demir Absorpsiyonu

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

Fe absorpsiyonunu etkileyen faktörler şunlardır[2].

Arttıranlar

Süt dışındaki hayvansal protein

C vitamini, sitrik ve laktik asitler
Sistin içeren peptitler

Vücutta Fe eksikliği ve hamilelik

Azaltanlar

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

Oksalat (Ispanak ve çikolatada var),
Alkil grubu içeren poli fenoller (Çayda tannik asit, kahvede fenolik asit)
Ca, Cu, Zn, Mn,
Kazein (sütte var)
Albumin (yumurta akında var)

Fe fazlalığı

Heme Fe inin %15-35 i, Heme dışı Fe inin %1-20 si absorplanır.

Sütten ve süt temelli mamalardan demirin kısmi absorpsiyonu yetişkin ve bebekler üzerindeki çeşitli çalışmalarda araştırılmıştır. Bu çalışmaların tamamında insan sütündeki kısmi demir absorpsiyonu sığır sütü ve çeşitli bebek mamalarındakinden önemli derecede daha iyi olduğu görülmüştür. Yetişkinlerde; insan sütündeki demirin kısmi absorpsiyonu %15, %19 veya %48 olduğu gözlenmiştir. İnsan sütünün aksine bebek mamaları ve özellikle sığır sütünden demirin kısmi absorpsiyonu daha az olduğu belirtilmiştir. Yetişkinlerde sığır sütünden yararlanabilme yüzdesi %4, %9 ve %19,5 arasında değişmektedir. Sığır sütünden demirin daha düşük kısmi absorpsiyonunun bir nedeni büyük bir ihtimalle sığır sütünün büyük kalsiyum içeriğidir. Çünkü insan sütüne kalsiyum ilavesinin demir absorpsiyonunu %39,1'den en az %21,3'e önemli oranda azalttığı gösterilmiştir. Demirin kısmi absorpsiyonu üzerine kalsiyumun bu inhibitör etkisi (engelleme etkisi) katı gıdalarda da ispatlanmıştır. Buğdaydan demirin kısmi absorpsiyonunun; kalsiyum miktarının artmasıyla azaldığı belirtilmiştir[3].

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

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

2.2. Örnek Çözme Teknikleri

AAS ile çözelti halindeki örneklerin absorpsiyon değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak gıdaların çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla gıda örneklerine uygulanabilen metodlar şöyle özetlenebilir [11].

2.2.1.Yükseltgeyici Proseslerle Çözme

Kuru çözme (dry-ashing), yaş çözme (wet-ashing), açık sistemde çözme ve kapalı sistemde çözme şeklinde sınıflandırılabilen bu teknikler aşağıda anlatılmıştır. Özellikle organik matrikslerdeki metal analizleri için uygulanması kolay olan bu metotlar kullanılır[12].

2.2.2.Kuru çözme (dry-ashing)

450-550 °C deki bir fırında örnek ısıtılarak beyaz kül elde edilir. Kül örnekleri HNO_3 , HCl , veya $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ karışımında eğer gerekirse kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözelti analiz edilir. Bu metod basit olması, örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması ve daha az çözücü kullanılmasına bağlı olarak daha az kirlenme riski gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra külleme süresince bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi dezavantajlara sahiptir. Kayıplar çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyinde adsorpsiyondan da kaynaklanabilir.

2.2.3. Yaş Çözme (Wet ashing)

Kuru çözmedeki buharlaşma ve adsorpsiyon kayıplarının olmadığı bu yöntemde örnekler geri soğutucu takılmış atmosfere açık bir destilasyon balonuna konur. Çözücü olarak HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ karışımı veya bunların karışımları kullanılır. Yaş çözme metodunda sıcaklık 200 °C nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı mineraller haricinde yoktur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler ve örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gereği gibi dezavantajlar söz konusudur. Derişik çözeltiğinde ve sıcakta iyi bir yükseltgen olan HClO_4 in kullanıldığı çözünürleştirmelerde HClO_4 in patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurumasına müsaade edilmemelidir. Pyrex cam, teflon ve platin kullanılan kapları oluşturur.

Kuru ve yaş çözme tekniklerinin karşılaştırılması

Kuru Çözme

Daha yüksek sıcaklık-daha çok buharlaşma ve tutulma kayıpları
Örnek doğasına daha çok duyarlı
Daha az dikkat gerekir
Daha küçük kör değer
Daha büyük örnekle çalışılabilir

Yaş Çözme

Daha düşük sıcaklık-daha az buharlaşma ve tutulma kayıpları
Örnek doğasına daha az duyarlı
Daha büyük dikkat gerekir
Daha büyük kör değer
Daha büyük örneğe uygun değil

2.2.4. Sadece Seyreltmeyle Örneklerin Analize Hazırlanması

İnsan gıdalarının önemli bileşenlerinden olan süt gibi sıvılar uygun seyreltici maddelerle seyreltilerek AAS ile direk analiz edilebilir. Bu amaçla saf su, 0.1 M HNO₃, 0.1 M HCl gibi seyreltik asitler, Triton X-100 veya %1 lik sodyum lauryl sülfat gibi ıslatıcı (wetting) reaktifler veya %0.1 lik histidin gibi kelatlayıcılar kullanılabilir. Alevsiz AAS de HNO₃ ve HCl atomlaşma basamağını olumsuz etkileyebilir.

2.2.5. Fotooksidasyonla Çözme

Organik bileşikler ultraviyole ışınlarıyla etkileşme sonucu kısmen veya tamamen bozundurulabilir. Radyasyon kaynağı olarak ışıma yapan civa veya ksenon ark lambasının kullanıldığı bu düzenekte örnek lambanın etrafını saracak şekilde dizayn yapılmıştır. Biraz civa veya Fe(III) ilavesiyle ışığın absorplanması artırılabilir. Biraz H₂O₂ ilavesiyle de yükseltgenme reaksiyonları hızlandırılabilir. Daha çok içme ve deniz suyundaki organik bileşiklerin bozundurulması amacıyla kullanılan bumetotta gerekli süre örnek ve cihaza bağlı olarak birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişir.

2.2.6. Kapalı Sistemde (Yüksek basınç altında) Çözme

Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını önlemek için teflon bombalarda yaş çözme metodunda kullanılan çözücüler kullanılarak etüvde 100 °C civarındaki sıcaklıklarda

örnek çözünürleştirilir. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanmış teflon bombalar mikrodalga fırına yerleştirilip daha hızlı bir sürede çözünürleştirme sağlanmaktadır.

2.2.7. Yükseltgenme Basamağında Değişme Olmaksızın Çözme

- a. Kompleksleştirici reaktifler veya iyon değiştiricilerin yardımıyla çözme .
- b. Hidroflorik asitle çözme.
- c. Florür füzyonuyla(eritişyle) çözme.
- d. HCl , HBr , HI ile çözme.
- e. NH_4Cl – Br, I ile ısıtma ile çözme.
- f. H_2SO_4 ile yükseltgenme olmaksızın çözme.
- g. Hidrojen Sülfat (HSO_4^-) veya piro Sülfatla çözme.
- h. Borik asit , Bortrioksit (B_2O_3) veya Boratlarla eritiş.($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
- ı. Enzimlerle çözme.
- i. Alkali metal hidroksitlerle veya karbonatlarının çözeltileriyle NH_4^+ , Hidrazin, ve organik bazlarla açık sistemde çözme.
- j. Alkali Metal nitratları ile eritiş.
- k. Alkali metal karbonatları ile eritiş.

2.2.7.1. HCl ile Çözme

HCl- H_2O karışımı 109.7 °C' de kaynayan, ağırlıkça %20.4'lük (w/w) HCl bir azeotropdur. Fakat ticari derişik asit %36-38'lidir. Derişik HCl'nin çeşitli konsantrasyonlar için yoğunluk ve kaynama noktası değerleri çeşitli kaynaklarda bulunabilir.

Oldukça saf HCl'in hazırlanması kuvars veya politetrafloro etilen kaplarda izotermal destilasyonla (izopiastik destilasyon) yapılır. Artık olarak kalan eser elementlerin konsantrasyonları kullanılan saflaştırma metotlarına bağlıdır[11].

HCl; sulu çözeltilerde çok sayıda metal iyonlar ile klorür komplekslerini oluşturur. Bu metallere Hg^{+2} , Ta^{+3} ve Au^{+3} klorürleri özellikle kararlıdır. Fe^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} , Sn^{+4} ve diğer metal kompleksleri oldukça büyük asit konsantrasyonlarında oluşur. Bir miktar çözünebilir PbCl_2 ve oldukça az çözünen AgCl , HgCl ve TiCl hariç, metal klorürleri suda kolaylıkla çözünmektedir. Bu genelleme yüksek asit konsantrasyonlarında her zaman geçerli değildir. Örneğin Na ve Al'un klorürleri böyle şartlar altında çok çözünmemektedir. Ayrıca

Mangandioksit, potasyum permanganat ve persülfat gibi kuvvetli yükseltgenlerle asitteki klorür iyonları Cl_2 'ye yükseltgenir.

HCl asiti ile çalışmak için cam, porselen, kuvars, platin veya plastik kaplar kullanılır. HCl; porselen veya cama az zarar verdiği için çok amaçlı kullanılır. Ancak yüksek sıcaklıklarda camların çözündüğü anlaşılmıştır.

2.2.7.1.1. İnorganik Matrislerde HCl' in Kullanılması

HCl gazının yüksek sıcaklıklarda örnekler üzerine gönderilmesi BaSO_4 ' ın analizi için kullanılan bir metottan başka pek pratik bulunmamıştır. Birçok karbonat, oksit, hidroksit, fosfat, borat ve çeşitli sülfidler sulu HCl ile çözülür. HCl'in çözme gücünü arttırmak için bazen kompleksleştirici bir reaktif ilave edilebilir. As^{+3} , Sb^{+3} , Ge^{+2} , Se^{+2} , ün klorürleri HCl çözeltilerinden kolaylıkla kaybolurlar. Özellikle ısıtma varsa Hg^{+2} , Sn^{+4} , Re^{+7} , nin klorürleride kaybolurlar[11].

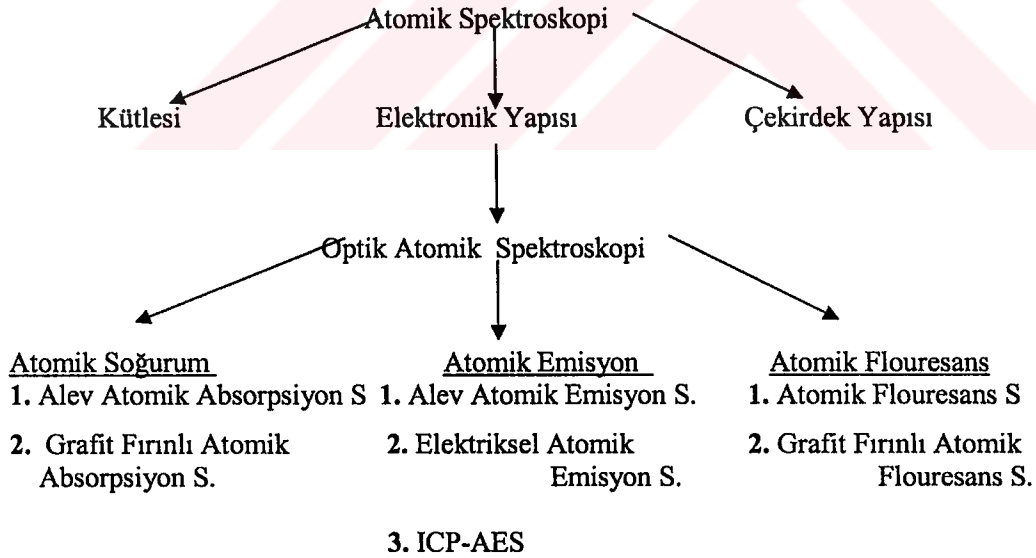
2.2.7.1.2. Organik Matrislerde HCl'nin Kullanılması

Suda amin veya alkaloid gibi temel bileşikler çözme için HCl sık sık kullanılır. HCl; Cu, Fe, Zn, Sn ve As gibi metal iyonlarının kan, serum, plazma gibi biyolojik sıvılardan veya yenilebilir yağlardan ayrılmasını temin eder.

3. SPEKTROSKOPİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayılım (Emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem “Spektroskopi” olarak tanımlanır [13]. Kütle Spektroskopisini de Spektroskopi içinde göstermek için Spektroskopi terimi: yüklü veya yüksüz bir temel taneciğin madde ile etkileşmesini ve bu etkileşme sonucundaki olayları inceleyen bilim dalı olarak da tanımlanmıştır [14]. Madde safken, elementlerde yapı taşları atom, bileşiklerde molekül olduğundan, Spektroskopiye de “Atomik” ve “Moleküler” olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Şekil 3.1. de atomik spektroskopinin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması

3.2. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X ışını morötesi veya görünür bölge ışınının soğurma ve yayılımı ilkesine dayanır. Morötesi veya

görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği oluşturan moleküller, bir işlemle bozunarak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği birkaç Å° dur. Bu dalga boylarından her birine, atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenemez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 3.1 atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir [13]. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir. Genellikle, duyarlıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir.

Tablo 3.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon Kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arki	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Kıvılcım Spektroskop.	Elektrik kıvılcımı	Kıvılcımdaki örnek	Örnek elektroda konur.
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Atomik Floresans	Alev	Bozunma lambası	Örn. Çöz. aleve püs.
X ışınlan Floresans	Gerekmez	X ışınlan tüpü	Örn. x ışınlar. tut.
Soğurma yöntemleri			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Alevsiz soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıt. yüz. püs.
X ışınları Soğurma	Gerekmez	X ışınları tüpü	Örnek x ışın. tutulur

3.3. Absorpsiyonun Esasları

Atomik absorpsiyon spektrumunun ilk temel prensipleri 1860 gibi çok uzun yıllar önce saptanmıştır [15]. Daha sonra Walsh [16], tarafından ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Bundan böyle laboratuarlarda bir çok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltideki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir [17].

Kuantum mekanik kuramına göre $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından soğurulursa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji ise

$$E_i - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

eşitliği ile verilmektedir [18]. Burada;

E_i = Uyarılmış seviyedeki enerji

E_0 = Temel seviyedeki enerjisi

h = Plank sabiti

ν = Fotonun frekansı

c = Işık hızı

λ = Fotonun dalga boyu

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

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

eşitliği ile verilmektedir.

I = Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_0 = Gelen ışık şiddeti

k_ν = ν frekanstaki soğurma katsayısı

l = Soğurma ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafın logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = 0.4343 \cdot k_v \cdot l \quad (3)$$

şeklini alır.

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

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

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

$$N_i = N_0 \cdot \left(\frac{g_i}{g_0}\right) \cdot e^{-E_i/k \cdot T} \quad (4)$$

Burada;

N_i = Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 = Temel seviyedeki atom sayısı

g_i = i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 = Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i = i seviyedeki uyarma enerjisi

k = Boltzman sabiti

(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atom sayısı, T 'ye ve E 'ye bağlıdır. Tablo 3.2. de bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir [18].

Tablo 3.2. Bazı Elementlerin N_i/N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi

	Hat ($\text{\AA}$)	G_i/g_0	$E_i(\text{eV})$	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1,46	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2,93	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2,11	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5,80	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

3.4. Alev Spektroskopisinin Türleri

Alevin sıcaklığı, tek atomlu taneciklerin küçük bir oranının daha üst elektronik seviyelere (enerji seviyelerine) uyarılması açısından önemlidir. Uyarılan tanecikler daha büyük enerji seviyelerinden temel seviyeye dönmesi, atomik yayınım özelliklerini ve o da alev spektroskopisi temelini oluşturur. Burada hatların dalga boyu nitel analiz, hatların şiddeti ise nicel analizin temelini oluşturur. Alevde, uyarılmamış atomların oranı daha fazla ise, atomik soğurum analizi uygulanır. Alev yayınında olduğu gibi, soğurum hatlarının dalga boyu örneğin nitel bileşimini aydınlatır. Çözelti spektrofotometresindeki gibi genellikle bir hattın soğurumu, soğurum yapan türün derişimi ile orantılıdır.

3.4.1. Atomik Absorpsiyon ve Atomik Emisyon Hat Genişlikleri

Bir atomik soğurum veya atomik yayınım doruğunun normal hat genişliği 10^{-5} nm civarındadır. Bununla beraber 0.002 ile 0.005 mm arasında gözlenen genişliklere neden olan 2 etki vardır. Doppler genişlemesi, soğurum veya yayınım yapan taneciklerin alıcıya göre hızlı hareketlerinden doğar. Alıcıdan uzaklaşan bu atomların hattı oldukça genişler ve bu genişleme Doppler etkisi olarak bilinir. Biraz daha uzun dalga boyları soğurulur veya yayımlanır. Alıcıya doğru hareket eden atomlarda tersi olur. Yani kısa dalga boylarına kaymalar söz konusudur. Basınç Genişlemesi olarak bilinen ikincisi, atomlar arasındaki çarpışmalar dolayısıyla gözlenen genişlemedir. Atomların çarpışmaları üst enerji seviyelerindeki küçük değişmelere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkilerin her ikisi de, sıcaklığın yükselmesiyle artar. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla genişleme gözlenir.

3.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

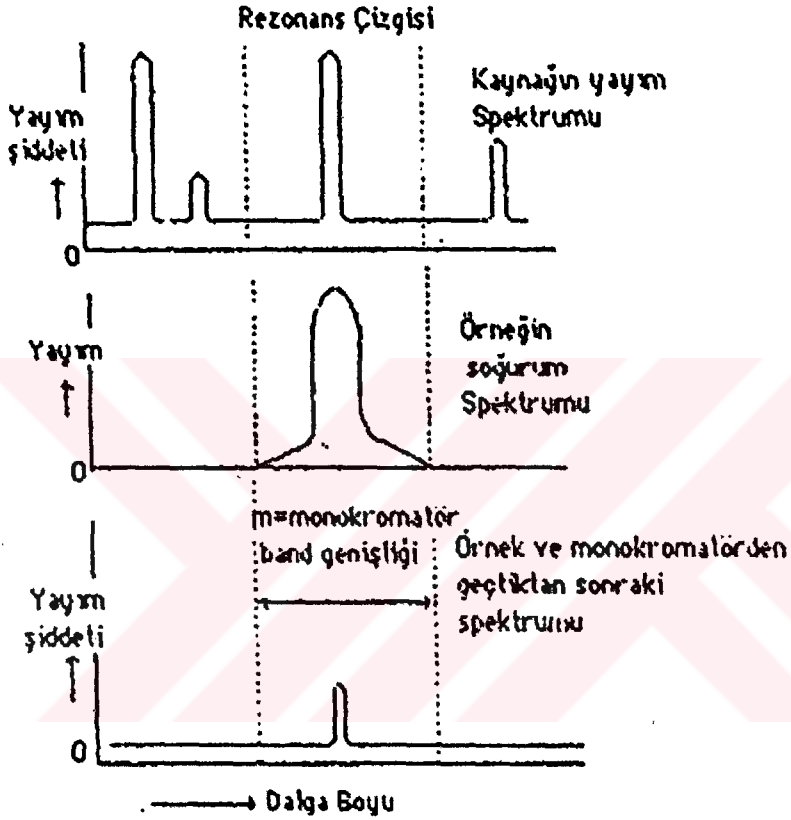
Atom buharı, tamamen karakteristik elektronik geçişlere karşılık gelen enerjili ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden geçişler oldukça zayıftır ve gözlenmezler. Sonuç olarak alevli atomik soğurum spektrumu rezonans hatlardan oluşur. Bu hatlar temel düzeyden, üst düzeye geçişin neticesinde elde edilirler.

Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olduğundan dolayı, buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifikdir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışınım için gerekli olduğunda soğurum doruğunun kaynağa göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiçbir monokromatör atomik soğurum hattı kadar (0.002-0.005 nm) dar ışını yayamaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışık kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kesri soğurulur ve bağıl soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanarak giderilir. Örnek olarak Na'un soğurum hattı 589.6 nm' dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerine dönmeleri ile karakteristik ışın yayarlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır (Doppler genişlemesinin minimuma düşürülmesi için alevde, daha düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır). Yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Şekil 3.2.).

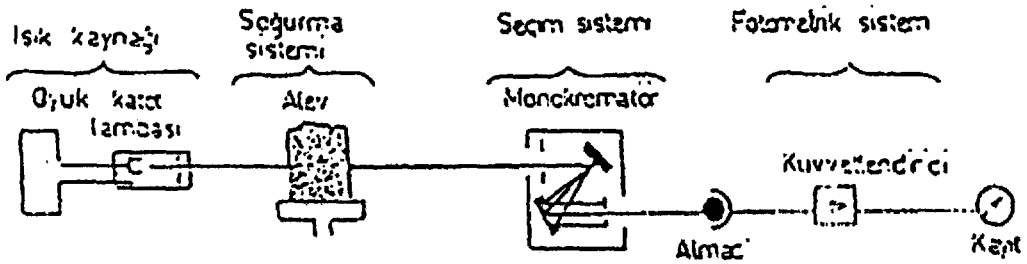
Analizde kullanılan ışın, soğurulacak dalga boyunda ve soğurum doruğunda ölçüm yapmaya uygun olmalıdır. Bu durumda, duyarlık artar ve Beer yasasına daha çok uyum sağlanır. Analiz edilen her bir element için kendisine ait lamba kullanılır. Bu güçlüğü gidermek için çok büyük ayırma gücüne sahip monokromatör ile sürekli kaynak kullanarak veya başka bir seçenek yüksek sıcaklıktaki alev içerisinde tayin edilen elementin bir bileşenini göndererek hat kaynağı elde etme denemeleri yapılmıştır. Bu seçeneklerin hiçbirisi her bir element için özel lamba kullanılması kadar tatmin edici sonuç vermemiştir.

3.5.1. Atomik Spektroskopisinin Düzeneği

Atomik absorpsiyon (soğurum) ölçümleri için gerekli olan aletin kısımları Şekil. 3.3.'de görülmektedir. Bunlar; ışık kaynağı, atomlaştırmacı, monokromatör ve filtreler, dedektör (alıcı) ve gösterge olmak üzere 5 ana kısımdan oluşur.



Şekil 3.2. Atom Rezonans Hat Soğurumu



Şekil 3.3. Atomik Soğurma Spektrometresinin Düzenegi

3.5.2. Işık Kaynağı

Amacımıza uygun kullanılacak ışık kaynağı monokromatik, yeterli emisyon şiddetinde ve emisyon şiddeti uzun süre kararlı olan ışık üretecek özelliklere sahip olmalıdır. Oyuk katod lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları bu özelliklere sahip ışık üretirler ise de yaygın kullanım alanı bulan oyuk katod lambalarıdır. Oyuk katod lambalarında analiz edilecek elementi içeren oyuk silindirik bir katod ile nikel veya tungstenden yapılmış bir anot 1-5 mmHg basıncında Ne veya Ar gibi bir inert gazla doldurulmuş bir cam tüp içerisine yerleştirilmiştir. Yaklaşık 500 V luk bir elektrik potansiyeli anot ve katod arasına uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece oluşan iyon ve elektronlar katoddaki metal atomlarını kopararak uyarılmasını sağlarlar. Uyarılan atomlar temel seviyeye dönerken karakteristik dalga boyunda ışın yayarlar. Bu lambalar genellikle tek bir elementin absorplayacağı ışınları üretecek şekilde üretilmektedirler. Yöntemin önemli bir dezavantajı olarak sayılan her element analizi için ayrı bir lamba kullanılması gereğini ortadan kaldırmak için çok elementli lambalar geliştirilmiştir. Ancak özellikle katodunda üçten fazla element içeren lambalarda emisyon şiddetinin azalması sonucu duyarlılığının azaldığı gözlenmiştir.

3.5.3. Atomlaştırıcı

Örnekteki molekül ve iyonlardan analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturan atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere iki grupta incelenebilir.

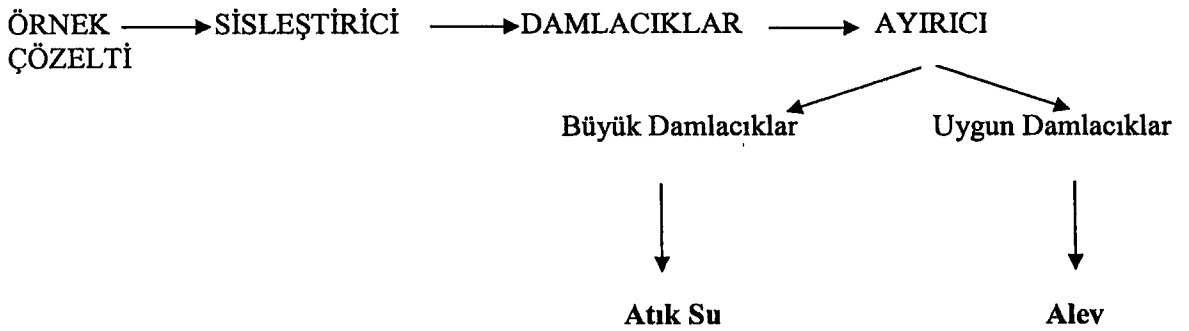
3.5.3.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Ön karıştırılmalı ve ön karıştırmasız şeklinde iki türlü tasarımlanan alevli atomlaştırıcılardan ön karıştırılmalı olanlar daha fazla kullanım alanı bulmaktadırlar. Çünkü önkarıştırmasız türlerinde çözeltinin tamamı alev ortamına taşındığından hem alevin sıcaklığı düşmekte hem de gürültü sinyalinin büyümesine neden olmaktadır. Ayrıca zemin sinyali de önkarıştırılmalıdan daha büyük gözlenmektedir.

Alevli AAS $\mu\text{g/ml}$ veya mg/L düzeyindeki eser elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılırken ultraeser olarak adlandırılabilen ng/ml veya $\mu\text{g/L}$ düzeydeki eser elementlerin tayini için elektrotermal AAS (ET-AAS) kullanılmaktadır. Hangisinin kullanılmasına ilişkin şu hususlar önerilmektedir. Eğer bir örnek her iki metodla da analizlenebilmekte ise basitliği, hızlılığı ve daha az girişimlerden dolayı alevli AAS nin kullanılması tercih edilmelidir. Alevsiz AAS analiz elementinin örnekteki konsantrasyonu alevli AAS nin duyarlılığının altında ise veya analizlenecek örnek hacmi çok az olması halinde tercih edilmelidir. Birçok element için alevli AAS ile tayin edilebilen konsantrasyonların 100 kez daha küçük konsantrasyonları ETAAS ile analizlenebilir. Bununla birlikte ETAAS tekniği çok pahalı, yavaş, girişimlere müsait ve uzman kullanıcı gerektirmesi gibi dezavantajlara sahiptir.

3.5.3.1.1. Alevde atomlaşma mekanizması ve kimyasal tepkimeler

Atomlaşma, kimyasal bağların yüksek sıcaklıkta bozularak serbest atomlar oluşturma olayıdır. Örnek çözelti sisleştirci vasıtasıyla uygun damlacıklar halinde alev bölgesine ulaşır. Örnek çözeltisinin, ilk olarak çözücüsü uçar, katı hale geçer, erir ve atomik buhar haline geçer. Atomik buhar haline dönüşen element ışığı soğurur. Şekil 3.4. de Alevli AAS'de örnek çözeltinin buharlaştırıcıya kadar izlediği yol gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Alevli AAS 'de Örnek Çözeltisinin Atomlaştırıcıya Kadar İzlediği Yol

3.5.5. Monokromatör ve Filtreler

Monokromatör; analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlarından ayıran optik düzeneğdir. Filtreler ise; belli dalga boyunda elektromagnetik dalgayı geçiren diğerlerini soğuran organik veya inorganik maddelerdir. Atomik soğurma aleti, ölçüm için seçilen hattın girişim yapan veya analiz duyarlılığını düşürebilen diğer hatlardan ayırabilecek yetenekte olmalıdır. Görünür bölgede geniş aralıklarla yer alan sadece birkaç rezonans hattına sahip olan alkali metallerin bir kısmı için cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilen, üst üste yerleştirilmiş filtreler sahip cihaz ticari olarak bulunmaktadır. Bu tür alet her element için ayrı bir filtre ve ışık kaynağı kullanılır. 22 element için tatmin edici sonuçlar elde edildiği iddia edilmektedir. Bununla beraber birçok cihazda iyi kaliteli morötesi ve görünür bölge monokromatörü bulunmaktadır.

3.5.6. Dedektör ve Göstergeler

Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektör denir. Bir AAS için alıcı - gösterge bölümleri esas itibari ile morötesi ve görünür bölge çözelti spektrofotometreleri ile aynıdır. Genellikle ışın enerjisini ölçülebilir elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Düşük ışık gücünü ölçmek için fotoçoğaltıcı tüp alelade bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Şekil 3.6.'da böyle bir alet şematik olarak gösterilmiştir. Katot yüzeyi foto tüpüne çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrodlar da ihtiva eder. Dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 voltta tutulur ve bunun bir sonucu olarak elektronlar ona doğru hızlandırılır. Dinoda çarpan her bir fotoelektron birkaç yeni elektronun yayılmasına neden olur. Bunlar dinod 1'den 90 volt daha pozitif olan dinod 2'ye hızlandırılır. Bundan başka yüzeye çarpan her elektron birkaç elektron daha çıkarır. Bu işlem zamanla 9 defa daha tekrar edilir. Foton başına 10^6 ile 10^7 elektron üretilmiş olur. Bu elektron bulutu en sonunda anotta toplanır. Çoğaltılmış olan akım bir R direncinden geçtikten sonra daha fazla büyütülüp ölçülebilir. Fotoçoğaltıcı tüpler kuvvetli ışına maruz kalırlarsa zarar görürler. Bu nedenle bu cihazlar düşük ışık akımının ölçülmesinde kullanılır. Performanslarındaki belli değişimlerden kaçınmak için tüpler ışık geçirmeyen muhafazalarda saklanmalı ve kısa süre de olsa ışıkla teması önlenmelidir. İşaret ettiğimiz elektronik sistem kaynaktan modüle edilen enerji

ile alevden sürekli gelen enerjiyi birbirinden ayıracak kapasitede olmalıdır. Soğurum veya geçirgenlik ölçümüne dayalı, hem sıfırlamayı hem de soğurumu doğrudan okuyan metreler kullanılır. Bazı cihazlar dijital okumalıdır.

3.6. Atomik Soğurum Spektrometresinde Girişimler

Analizlerde yanlışlığa sebep olan elementlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler nedenlerine göre fiziksel, kimyasal, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beşe ayrılır.

3.6.1. Fiziksel Girişimler

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Örnek çözeltisinin viskozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisi ile aynı değil ise atom oluşum hızları farklılık gösterir. Genellikle alevli atomlaştırıcılarda gözlenen girişimlerin nedeni, analiz çözeltisinden ve standart çözeltiden oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olması dolayısıyla yanıcı ve yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. Matriks girişimleri önlemek için çözelti seyreltilir veya viskoz sıvılar için yüzey gerilimi azaltıcı (örneğin, Triton X-100) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltilere de konmalıdır.

Grafit atomlaştırıcıda, çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu esnasında gözlenir. Kullanılan otomatik mikropipet veya otomatik enjektörlerde bir miktar çözeltinin kalmasına neden olur. Yüzey gerilimi arttırıcı türü maddelerin eklenmesiyle bu etki ortadan kaldırılır.

3.6.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan anyon, katyon veya radikallerden biri veya birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor bileşikler oluşturmasıdır.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler veya oksit radikalleri, hidroksitler veya hidroksit radikalleri, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişim sonucu olarak, 30 kadar metalik element hava / asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturdıklarından tayin edilemezler (lantanitler, alüminyum, silisyum, bor v.b.).

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa kimyasal girişimler kimyasal olarak giderilir. Bu yöntemlerden biri, girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir. İkinci yöntem, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır. Üçüncü yöntem, tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler başlıca, uçucu bir bileşik oluşumu ve kararlı bir bileşik oluşumundan kaynaklanır.

Grafit fırının kületme basamağında organik matriksi parçalayabilmek için bazen yüksek sıcaklıklar kullanılabilir. Bu da analiz elementinin kaybına neden olur. Bu kayıplar kületme sıcaklığı uygulandığında örneğin veya matriks elemanları ve çözücüler nedeni ile uçucu bir bileşik haline gelmesinden kaynaklanır.

Uçucu element oluşumunu engellemek için çözücü olarak halojen asitler yerine oksitleyici asitler tercih edilir. Oluşan asitler kületme basamağında madde kaybına neden olmayacağı gibi atomlaşma basamağının başlarında da kolayca parçalanabilirler. Kül etme basamağındaki kayıpları engellemek için, örneğin daha zor atomlaşan, daha kararlı bir bileşiği oluşturarak ve matriks örnek elementinden daha uçucu bir hale getirilerek giderilir. Paladyum ve diğer platin grubu elementlerin As, Te, Hg, Tl, Pb ile daha kararlı bir yapı oluşturarak kületme basamağındaki kayıpları azalttığı gösterilmiştir.

3.6.3. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin, alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem

elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk iyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise;



dengeğini, alevde aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmaktadır. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır.

3.6.4. Spektral Girişim

Spektral girişim, analiz elementinin hattının örnekte bulunan diğer elementin rezonans veya başka bir hattıyla çakışmasından kaynaklanır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenden dolayı spektral girişim olabilir. Eğer, katodu uygun olmayan element bileşiminden yapılmış çok elementli bir lamba kullanılırsa, incelenen elementle beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir veya yine çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa birden fazla elementin rezonans hattı alıcıya düşebilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

3.7. AAS'de Nicel Analiz

3.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

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

3.7.2. Standart ilave Yönteminin Kullanılması

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

3.7.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometri Uygulamaları ve Bazı Analitik Terimler

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

3.7.3.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 2.8'in ikinci ve üçüncü sütunları, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilen elementlerin bir çoğu için gözlenebilme sınırları hakkında bilgi oluşturur. Karşılaştırma amacıyla diğer atomik yöntemlerin çoğu için de gözlenebilme sınırları verilmiştir. Belirtilen değerler arasındaki küçük farklar önemli değildir. Şöyle ki, büyüklüğün mertebesi 2-3 katı aşarsa önemli olur.

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

Tablo 2.8. Bazı Elementlerin Gözlenebilme Sınırları(ng/ml)[20]

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

3.7.3.2. Doğruluk

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

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

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

$$B. H. = 100 \times (\text{bulunan değer} - \text{gerçek değer}) / \text{gerçek değer}$$

3.7.3.3. Kesinlik

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

3.7.3.4. Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma şu eşitlikle verilir.

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

3.7.3.5. Ortalama Değerin Güvenilirliği

Genel olarak laboratuvar koşullarında sonuçlar az sayıda analiz yapılarak değerlendirilir. Bu durumda elde edilen ortalama değer gerçek değerden farklı olabilir. Verilen sonuç değerinin hangi güvenilirlik seviyesinde ve verilen hata sınırları içerisinde kabul edilebileceğinin belirtilmesi gerekir. Güvenilirlik sınırları % kaç olasılıkla, verilen ortalama değer belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi %95'dir. Ve buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S$ 'dir.

3.7.3.6. Duyarlılık

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

3.7.3.7. Tayin Sınırı ve Dinamik Aralık

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

3.7.3.8. Sinyal/Gürültü Oranı

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

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Bu çalışmada ATI UNICAM 929 Model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), tekli ATI UNICAM oyuk katot lambası ile birlikte kullanılmıştır. Analiz edilen elementlerin AAS ile ilgili parametreleri Tablo 4.1de verilmiştir.

Kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır:

- pH Metre (SCHOTT)
- Manyetik Karıştırıcı (Velp-Scientificia)
- Santrifüj (Hettich EBA III)
- Elektronik Terazı (Gec-Avery)
- Etüv (Membert)
- Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balon joje, ayırma hunisi v.s. cam malzeme.

Tablo 4.1. Fe İçin Alevli AAS İle İlgili Parametreler

	Fe
Analiz Hattı (nm)	248.3
Oyuk Katot Lambası Akımı (mA)	10
Kullanılan Alev	Hava / Asetilen
Yarık Genişliği (nm)	0.2

4.2. Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanması

4.2.1. Fe^{+2} Stok Çözeltisi : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, kat. No: 3791)' nun uygun miktarı 0.2 M HCL' de çözülüp litreye tamamlanarak 1000 ppm Fe^{+2} çözeltisi hazırlandı. Bu 1000 ppm'lik stok çözeltiden de 0.25 ppm, 0.5 ppm 1.0, 1.5 ve 2.0 ppm'lik standart çözeltiler hazırlandı.

4.2.2. Fe^{+3} Stok Çözeltisi: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Merck, kat. No: 3775)'nun uygun miktarı 0.2 M HCL'de çözülüp litreye tamamlanarak 1000 ppm Fe^{+3} çözeltileri hazırlandı. Bu 1000 ppm'lik stok çözeltilerden de 0.25ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm ve 2 ppm'lik çözeltiler hazırlandı.

4.2.3. Potasyum İyodür (KI): 25 ml lik zenginleştirilecek çözeltide 0.3 M olacak şekilde katı KI eklendi.

4.2.4. Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) : Sodyum Tiyosülfatın 0.05 gr 25 ml'lik (0.0081 M) çözeltileri hazırlandı.

4.2.5. Sodyum Pirofosfat ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$): 25ml lik zenginleştirilecek çözeltide 0.3 M olacak şekilde katı sodyum pirofosfat eklendi.

4.2.6. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) : 0.05 gr PAN 50 ml etil alkolde çözülerek %0.1

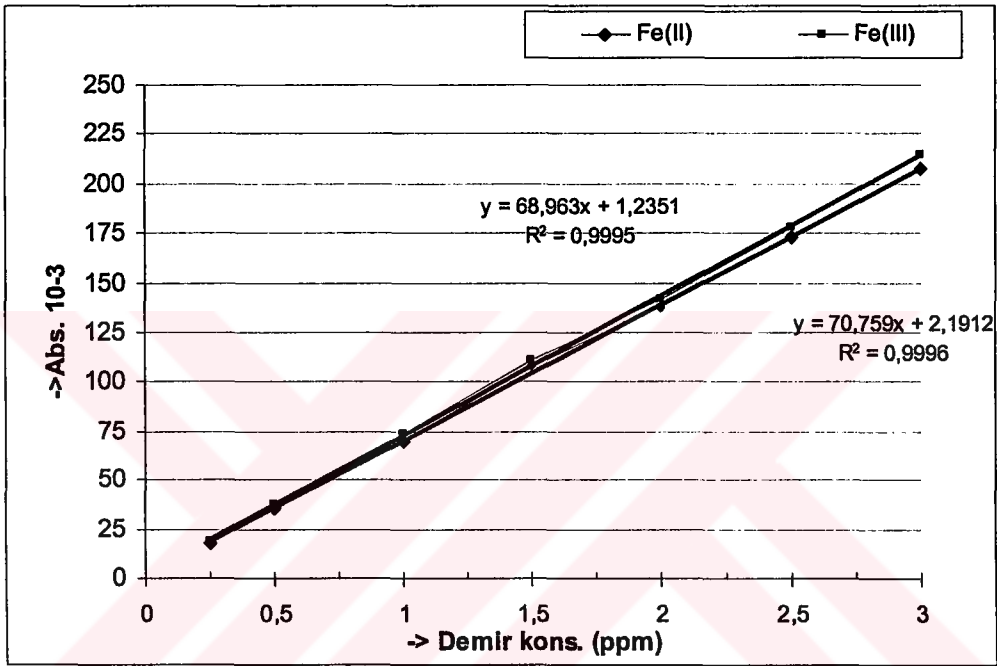
4. 3. Kalibrasyon (Çalışma) Grafiklerinin Oluşturulması

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)' de okunan absorbansların derişime dönüştürülmesi için Fe^{+2} ve Fe^{+3} için farklı derişimlerdeki çözeltileri kullanarak Şekil 4.1'deki çalışma grafikleri elde edildi. Şekil 4.2' de görüleceği gibi ekstrakte edilen Fe^{+2} kompleksinin parçalanması için derişik HNO_3 ile kuruluğa kadar ısıtma basamağında Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e yükseltgendiği açıktır. Bu nedenle bütün absorbansların derişime dönüştürülmesinde Fe^{+3} , e ait çalışma eğrisi kullanıldı.

4.4. Solvent Ekstraksiyonuyla Önderiştirme ve Ayırma İşlemi

Ön çalışma amacıyla komplekleştirici olarak 1,10 fenantrolin, oksim, kupferron , 4-(2-piridilazo) rezorsinol (PAR) ve 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) pH ayarlaması olmaksızın kullanıldı. Şekil 4.2.'deki işlem basamakları izlenerek standart Fe^{+2} organik faza önderiştirilirken Fe^{+3} sulu fazda bırakıldı. Organik ekstraksiyon için organik çözücü olarak metil izobütül keton (MIBK) ve kloroform kullanıldı.

Ekstraksiyon için Şekil 4.2.'deki işlemler aynı derişimdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} çözeltilerinin 25 ml'lerine uygulandı.



Şekil 4. 1. Fe^{+2} ve Fe^{+3} İçin Çalışma (Kalibrasyon) Eğrileri

4. 5. Optimum Ekstraksiyon Parametrelerinin Bulunması

Fe^{+2} için maksimum verimin ve Fe^{+3} için minimum verimin (veya sıfıra yakın) elde edildiği şartlar optimum şart olarak tanımlandı.

Fe^{+2} veriminin maksimum olduğu ve Fe^{+3} veriminin 0'a yakın (veya minimum) olduğu pH optimum pH olarak seçildi. Optimum pH'ın bulunması için; Fe^{+2} ve Fe^{+3} çözeltileri pH 0,5 ile 5 arasındaki pH'lara ayarlanıp Şekil 4.2' deki işlem basamakları uygulandı. pH ayarlaması için seyreltik HCl ve seyreltik NaOH çözeltileri kullanıldı.

Optimum karıştırma süresinin tayini için ; yukarıda tayin edilen optimum pH ' ta süre dışındaki parametreler aynı seçilerek farklı sürelerde karıştırma işlemi uygulandı. Fe^{+2} için maksimum verimin ve Fe^{+3} için minimum verimin elde edildiği karıştırma süresi optimum süre

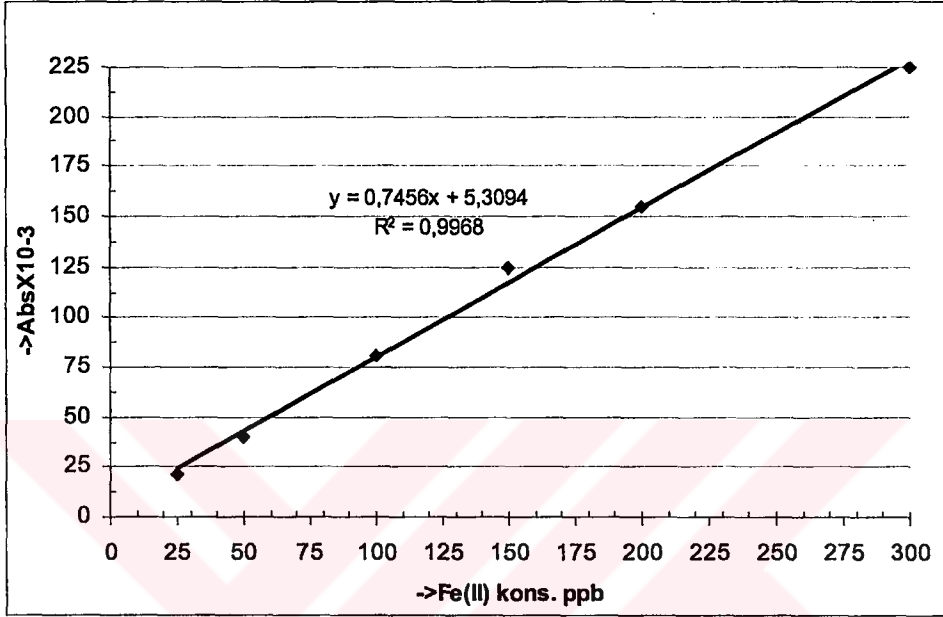
olarak alındı. Benzer şekilde farklı ligand miktarları ve farklı kloroform hacimleri ile de çalışılarak optimum değerler bulundu.

Matriks bileşenleri gerek ligandla (PAN) kompleks oluşturmak ; gerekse diğer analitik basamaklarda interferans etkisi gösterebildiğinden bu bileşenlerin etkisinin araştırılması önemlidir. Bu çalışmada analizlenen içeceklerin bileşimine benzer matriks bileşenleri aşağıdaki konsantrasyonlarda olacak şekilde bütün Fe^{+2} ve Fe^{+3} çözeltilerine eklendi. Ca : 50ppm ; Mg :20 ppm ; Zn 10 ppm ; Mn : 5 ppm ; Al : 10 ppm. Bu çözeltiler model çözeltiler olarak adlandırıldı.

Optimize edilen parametreler kullanılarak 25-300 ppb Fe^{+2} çözeltilerinin ekstraksiyonuna uygulandı. Elde edilen veriler kullanılarak çizilen çalışma grafiği Şekil 4.3.' te verilmiştir.

1. Ekstakte edilecek çözelti (25 ml)
- ↓
2. Ligand çözeltisi, 0,5 ml (%0.1'lik)
- ↓
3. 15 dakika bekleme (Kompleksin oluşması için)
- ↓
4. pH Ayarlaması
- ↓
5. 8 ml kloroform
- ↓
6. 20dakika karıştırma
- ↓
7. Ayırma hunisinde ayırma
- ↓
8. Organik fazın uçurulması
- ↓
9. 4 ml derişik HNO_3 eklenip uçurulması
- ↓
10. 2 ml 1M HNO_3 ekleme ve Santrifüjleme
- ↓
11. AAS'de absorbens ölçülmesi

Şekil 4. 2. Ekstraksiyon İçin İşlem Basamakları Şeması



Şekil 4.3. 25-300 ppb Fe^{+2} Çözeltilerinin Ekstraksiyondan Sonraki Kalibrasyon Grafiği.

4.6. İçecek Örneklerinin Analize Hazırlanması

Bu amaçla marketten alınan 2 gr çay örneği 150 ml kaynar su ilavesiyle 5 dakika demlendi. Literatürde [18] 5 dakikadan sonra çaydan suya ekstraksiyonun oldukça azaldığı belirtilmiştir. Bu şekilde demlenmiş çaydan 25 ml alınarak Şekil 4.2.'deki optimize edilmiş ekstraksiyon şeması uygulandı. Böylece çay demindeki Fe^{+2} konsantrasyonu bulundu. Fe^{+3} konsantrasyonu tayini için aynı çayın 25 ml'sine Sodyum Tiyosülfat'tan 0.0081 M eklendi. İndirgenmenin tamamlanması için iyice karıştırıldı. Diğer içeceklerden ; ticari olarak satılan vişne suyu 8 kez seyreltilerek ve pekmez ise 100 kez seyreltilerek kola ise direk alınarak çay örneğinde anlatılan işlemler uygulandı.

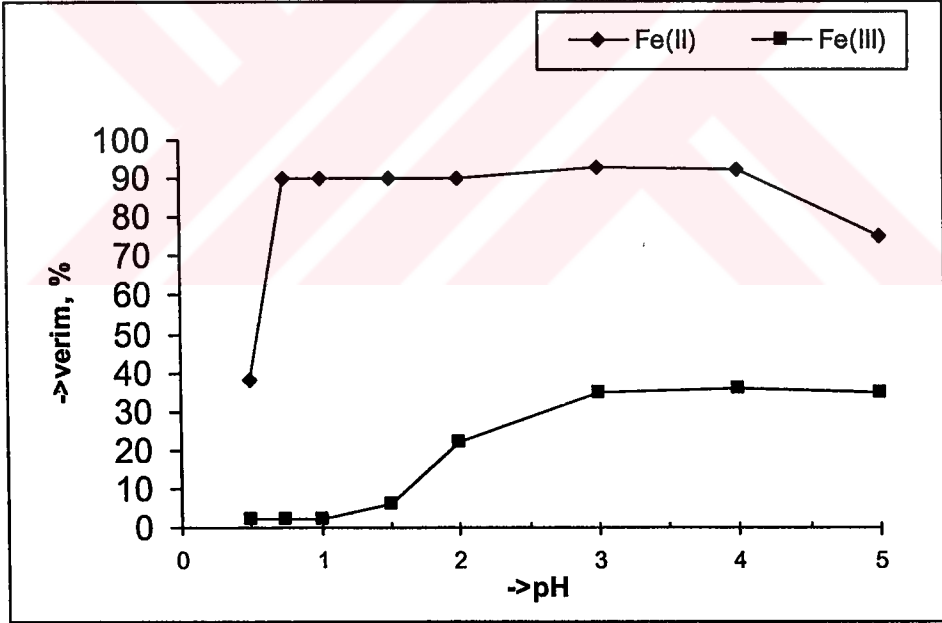
4.7. Kör Değerin Tayini

Hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} içermeyen 25 ml'lik destile su örneğine Şekil 4.2.'deki işlem basamakları uygulandı. Böylece kullanılan tüm reaktiflerden gelebilecek kirliliklerin etkisi belirlendi. Bu şekilde AAS' de okunan absorbans değeri standart demir çözeltileri ve sıvı gıda örnekleri için okunan absorbans değerlerinden çıkarıldı.

5. DENEY SONUÇLARI

5.1. Verim Üzerine pH'ın Etkisi

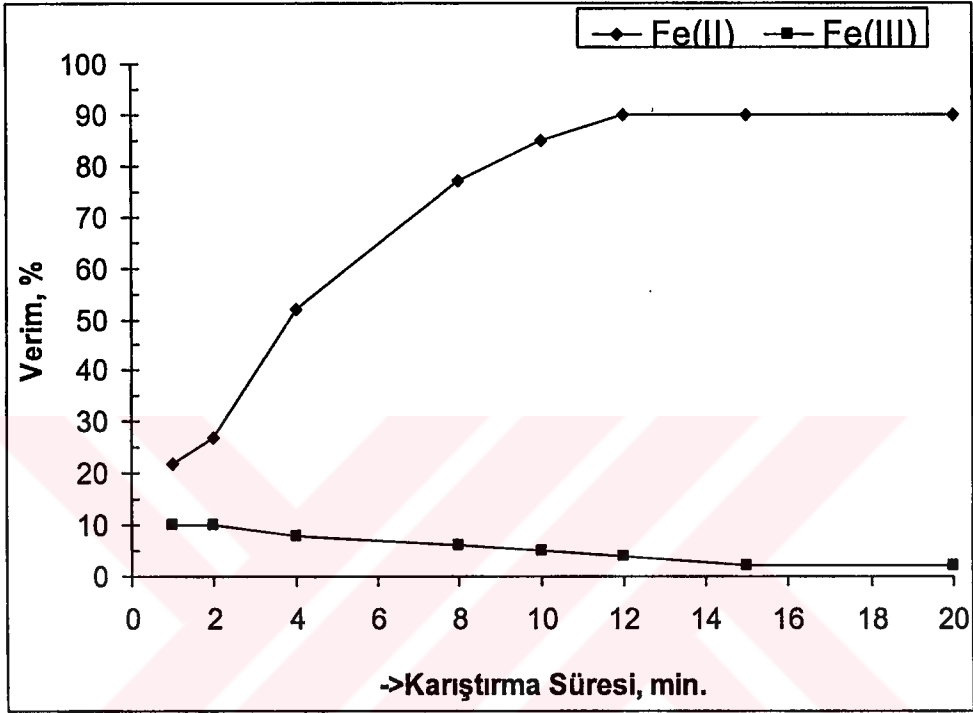
Çeşitli pH'larda yapılan ekstraksiyon işlemleri ile Fe^{+2} ve Fe^{+3} için bulunan verimler Şekil 5.1.'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH=0.7 ile 4.0 arasında Fe^{+2} için maksimum verim elde edilmiştir; ancak pH= 1.5 ve daha büyük pH'larda Fe^{+3} içinde verim yüksek bulunmuştur. Böylece Fe^{+2} için maksimum verim ve Fe^{+3} için minimum verim elde edildiği optimum pH olarak pH= 1 alındı.



Şekil 5.1. Fe^{+2} ve Fe^{+3} Verimi Üzerine pH'ın Etkisi (%)

5.2. Verim Üzerine Diğer Parametrelerin Etkisi

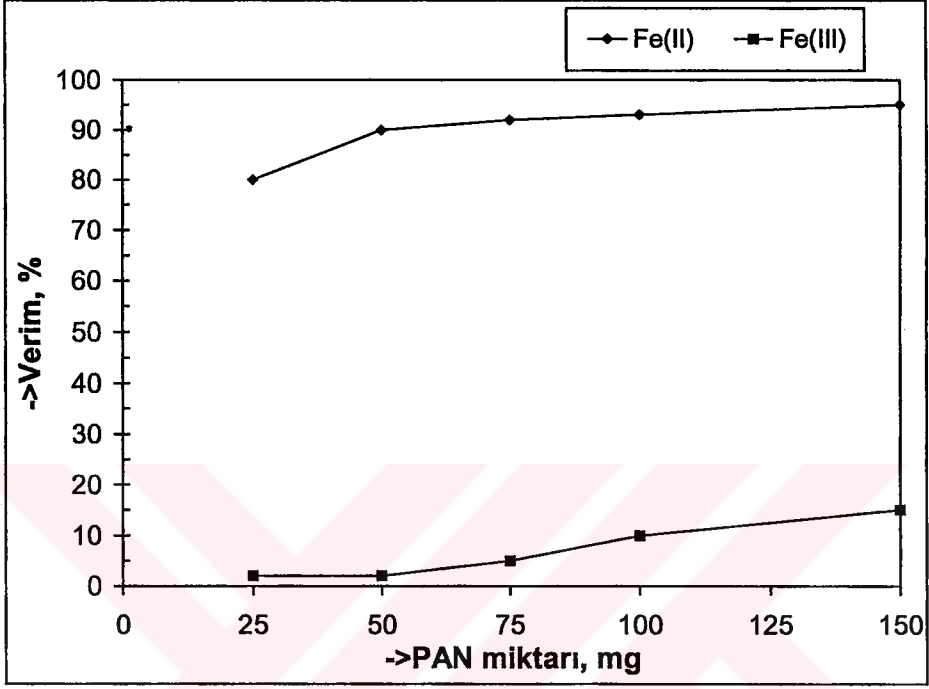
Fe^{+2} ve Fe^{+3} verimi üzerine karıştırma süresinin etkisinin tayini için yapılan çalışmalar ile ilgili elde edilen veriler Şekil 5.2.de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 12 dakika karıştırma süresinde Fe^{+2} verimi maksimum düzeye çıkmaktadır. 10 dakika ve üzerindeki karıştırma sürelerinde Fe^{+3} 'ün veriminin az da olsa azaldığı görülmektedir. Bu nedenle karıştırma süresi olarak 20 dakika alındı.



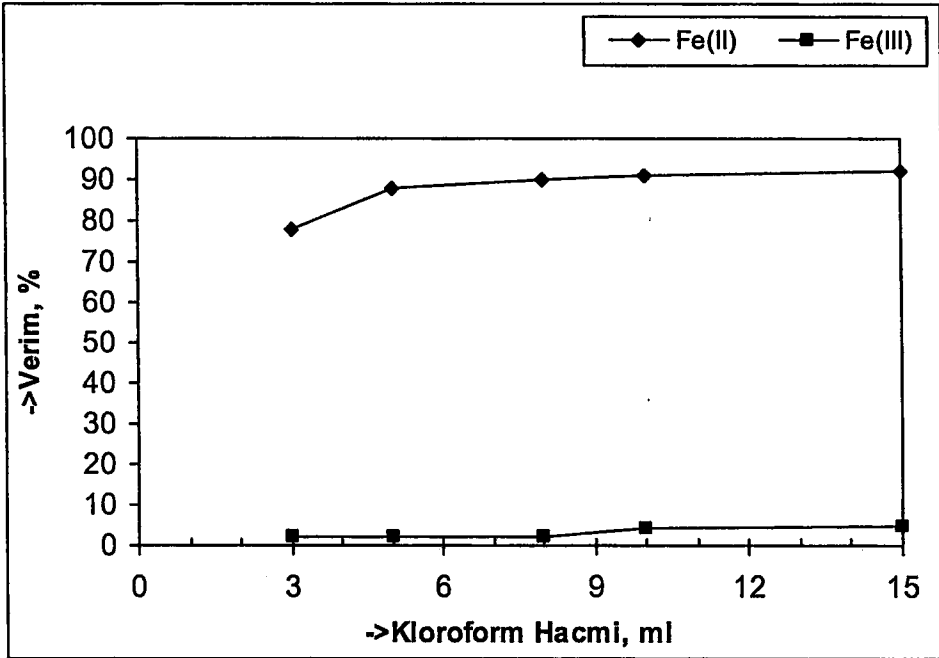
Şekil 5.2. Fe^{+2} ve Fe^{+3} Verimi Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi.

Optimum ligand (PAN) miktarının tayini için yapılan çalışmalarda da elde edilen veriler Şekil 5.3.' da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi PAN miktarının artmasıyla Fe^{+2} verimi arttığı gibi Fe^{+3} verimi de 75 mg'dan sonra artmaktadır. Bu nedenle 50 mg PAN optimum değer olarak alındı.

Optimum kloroform hacminin tayini için yapılan çalışmalarda elde edilen veriler Şekil 5.4.' de verilmiştir. Sonuç olarak ; pH= 1; 20 dakika karıştırma süresi ; 50 mg PAN ve 8 ml kloroform bir örnekteki Fe^{+2} konsantrasyonunun tayini için optimum değer olarak alındı.



Şekil 5. 3. Fe^{+2} ve Fe^{+3} Verimleri Üzerine PAN Miktarının Etkisi.



Şekil 5. 4. Fe^{+2} ve Fe^{+3} Verimleri Üzerine Kloroform Hacminin Etkisi.

Fe^{+3} konsantrasyonunun tayini için örnek; bir indirgeyici reaktif kullanılarak indirgendir. Bu amaçla pirofosfat, SnCl_2 (Kalay II klorür) ve Na –tiyosülfat denendi. Pirofosfat ve SnCl_2 (Kalay II Klorür) kullanıldığında hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} verimlerinin azaldığı gözlemlendi. Sodyum Tiyosülfat ise çalışmanın amacına uygun olduğu görüldü. Fazla (1gr/25 ml , 0.16 M) Sodyum Tiyosülfat kullanıldığında sarımsı çökelek görüldü ve böyle durumlarda verimin de düştüğü gözlemlendi. Ancak düşük miktarlarda (0.05 gr/25 ml , 0.0081 M) kullanıldığında çökelek gözlenmediği gibi Fe^{+2} veriminin de arttığı görüldü. Bu durumun Sodyum Tiyosülfattaki Sülfürün elementel Kükürde indirgenmesinden kaynaklandığı şeklinde değerlendirilebilir.

5.3. Optimize Edilen Metodun İçeceklerdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} Tayinine Uygulanması

Ülkemizde ve dünyanın çoğu yerinde sudan sonra en çok içilen içecek olan çay, meyve suyu , kola ve ülkemizdeki tüketimi azımsanmayacak kadar büyük olan pekmezdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} tayini optimize ettiğimiz bu metot kullanılarak yapıldı.

Bölüm 4.6’da anlatıldığı şekilde hazırlanan örneklere Şekil 4.2.’deki işlem basamakları uygulandı.Böylece Fe^{+2} konsantrasyonu bulundu. Fe^{+3} konsantrasyonu tayini için aynı örneklerin 25 ml’sine Sodyum Tiyosülfattan 0.0081 M olacak şekilde eklendi.İndirgemenin tamamlanması için iyice karıştırıldı. Bu şekilde bulunan demir toplam demir olarak alındı. Fe^{+2} ile olan farkı Fe^{+3} olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar tablo 5.1.’ de verildi.

Tablo 5. 1. Çalışılan İçeceklerde Bulunan Fe^{+2} ve Fe^{+3} Konsantrasyonları (ppm).

İÇECEK	Fe^{+2}	Fe^{+3}	Toplam Fe
ÇAY	6.0 ± 0.5	1.5 ± 0.2	7.5 ± 0.6
VİŞNE SUYU	0.7 ± 0.06	0.16 ± 0.02	0.86 ± 0.07
PEKMEZ	19 ± 1.5	9.6 ± 0.8	28.6 ± 2.4
KOLA	0.15 ± 0.02	< 0.025	0.15 ± 0.02

Sonuçlardan da görüleceği gibi çalışılan örneklerden en büyük Fe^{+2} konsantrasyonu pekmezde vardır. Yine pekmezde hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} konsantrasyonları en büyüktür. Pekmezden sonra hem toplam demir; hem de Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonları çayda en çok vardır. ayı ise sırasıyla vişne suyu ve kola izlemektedir.



6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; standart çözeltiler kullanılarak Fe^{+2} yi zenginleştirerek organik faza ekstrakte eden, Fe^{+3} ü sulu fazda bırakan bir zenginleştirme / ayırma metodu geliştirildi. pH 1.0'de Fe^{+2} ,nin %90 civarında verimle ekstrakte edildiği ve Fe^{+3} ün bu pH' ta %5 civarında ekstrakte olduğu gözlemlendi. Optimize şartlar pH=1; 50 mg 1-(2-Pridil azo)-2-naftol (PAN); 20 dakika karıştırma süresi ve 8 ml kloroform olarak belirlendi. Bu optimize şartlar kullanılarak çay, vişne suyu, kola ve pekmezdeki Fe^{+2} konsantrasyonları bulundu. Fe^{+3} konsantrasyonu için aynı içecek örneklerine sodyum tiyosülfat eklenerek Fe^{+2} Fe^{+3} e indirgendi. Böylece bulunan toplam demirden Fe^{+2} çıkarılarak Fe^{+3} hesaplandı. Çay örneğinde tiyosülfatın ilavesiyle daha düşük absorbans okundu. Bunun tiyosülfat ve çaydaki indirgenebilen türler arasındaki etkileşmeden kaynaklandığı düşünüldü. Bu nedenle çaydaki toplam demir; fazla örnek ve küçük dem hacmi kullanılarak direkt absorbans ölçümlerinden hesaplandı ve toplam demirden Fe^{+2} miktarı çıkarılarak Fe^{+3} konsantrasyonu bulundu.

Tablo 5.1.'den de görüleceği gibi çalışılan örneklerden Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonu en yüksek olan pekmezdır. Hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} konsantrasyonunun büyüklüğü bakımından çay ikinci sıradadır. Ondan sonra Fe^{+2} , Fe^{+3} konsantrasyonları ve toplam demir en çok sırasıyla vişne suyu ve kolada vardır. Hem yapısında olmayan demir türlerinden, organizma tarafından en iyi absorplanan ve biyoyararlılığı daha iyi olan Fe^{+2} 'dir. Bu nedenle pekmezin çok iyi bir demir kaynağı olduğu söylenebilir.

Ekstaksiyon basamaklarında girişim yapabilecek major bileşen olarak bulunan metallerin etkisi de değerlendirildi. Çayda diğer metallere göre yüksek düzeyde bulunan [20] Mangan ve Alüminyumdan Alüminyumun PAN' la kompleks yapmadığı bilinmektedir [21]. Manganın ise bazik bölgede PAN' la kompleks oluşturduğu belirtilmiştir [21]. Bütün bunların ışığında ve model çözeltilerde adı geçen matrix bileşenlerinin bulunması interferans etkilerini minimuma düşürülmüştür.

Ekstaksiyon işleminde Fe^{+2} için kör değer 25 ppb olarak ve standart sapması 3 ppb olarak hesaplandı. Bu nedenle kör değerın standart sapmasının 3 katı olarak tanımlanan tayin

sınırı 9 ppb olarak hesaplandı. Toplam ekstraksiyon işlemi için 100 ppb Fe^{+2} derişiminde ölçülen bağıl standart sapma %7 olarak bulundu.

Sonuçların doğruluğunun tespiti için çalışılan içecekler 50-200 ppb aralığında bilinen miktarlarda Fe^{+2} eklenip ekstraksiyon işlemi uygulandıktan sonra verim hesaplandı. Bulunan sonuçlardan verimin %90 civarında olduğu görüldü. Özellikle zenginleştirme çalışmalarında eğer tekrarlanabilir ise %90'lık verim yeterli görülmektedir [22-33].

Ayrıca AAS ile eser analizlerde bağıl standart sapma %10 dan küçük olmalıdır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi içecek örneklerimiz için bulduğumuz bağıl standart sapma %10 dan küçüktür.



KAYNAKLAR

- [1] D . M. Templetton ,2003, Anal. Bioanal. Chem. 375, 1062.
- [2] S . J. Fairweather – Tait ,1999, Fresenius J. Anal. Chem. 363, 536.
- [3] C. Ekmekcioğlu ,2000, Nahrung 44 (6), 390.
- [4] W. Mertz. , Trace elements in human and animal nutrition , Vol. 1 -2.
- [5] R.I. Mellican ,2003, J.J. Li , M. Mehanso and S.S. Nielsen , J. Agricul. Food Chem. 51(8) , 2304.
- [6] E. Matuschek and U. Svanberg n,2002, J. Food Sci. 67 (1), 42.
- [7] M. A. Akl ,2003, Microchem. J. 75, 199.
- [8] L. Xia , Y. Wu , Z. Jiang , S.Li and B. Hu ,2003, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 83 (11), 953.
- [9] S. Pehkonen ,1995, Analyst 120, 2655.
- [10] K. Nakagawa , K. Haraquchi , T. Ogata ,1998, Anal. Sci . 14 (2), 317.
- [11] Bock , R. ,1979 , A Handbook of Decomposiyion methods in Analytical Chemistry , International Textbook Company , Glasgow.
- [12] S. Bakırdere, Yük. Lis.Tezi. , 2003 ,İ. Akdeniz , Dok. Tezi ,2004, E. Yığmatepe Yük. Lis. Tezi.
- [13] Skoog , D. A. and West , D. M. ,1975 , Atomic Spectroscopy , Rundame Metals of Analytical Chemistry , Third Edition , Newyork.
- [14] Pamuk H.Ö., Spektroskopi 88 (yan okulu) notları 1988, Trabzon, Karedeniz T.Ü.
- [15] Elwell , W. T. , 1975 , Atomic Absorption Spectrophotometry , Vol. 6 , 53 , England.
- [16] Walsh , A. , Shelton , J. P. , Russel , B . J. , 1957 , Spectrochimica Acta , B. , 317.
- [17] Thomson , K. C. And Reynolds , R. S. , 1978 , Atomic Absorption Fluorensence and Plane Emission Spectroscopy , Second Edition , England.
- [18] Kunç. Ş. , 1986 , Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Enstrümentasyon ve Teknik , Spektroskopi Kış Okulu , D. 3, Malatya.
- [19] Odegar , K. E. ,1997, JAAS , 12 , 403-
- [20] Liu R. ,1995, Analyst , 119-120.
- [21] Anıl, KD., 1970, Solvent extraction of metals, Newyork.
- [22] Yaman M, 1996, Münferit proje, F. Ü. Araştırma Fonu, FÜNAF 82 nolu proje.
- [23] Gülelgül A. ,1996, Yüksek Lisans tezi, F.Ü. fen Bilimleri Ens. Elazığ.
- [24] Yaman M., 1998, TÜBİTAK Araştırma altyapısını Destekleme Programı, TBAG-AY/108 nolu proje.
- [25] Halim Avcı, 2003, Doktora tezi, F.Ü. fen Bilimleri Ens. Elazığ.
- [26] Ergül Yığmatepe, 2003, Yüksek Lisans tezi, F.Ü. fen Bilimleri Ens. Elazığ.
- [27] GUCER, S. and YAMAN, M.,1992, J. Anal. At. Spectrom., Vol.7, 179.

- [28] YAMAN, M. and GUCER, S.,1994, Fresenius J. Anal. Chem., vol. 350, 504
- [29] YAMAN, M. and GUCER, S.,1995, Analyst, January , Vol. 120, 101
- [30] YAMAN, M. and GUCER, 1995, Analusis, 23, 168
- [31] YAMAN, M.,1997, Chem. Anal. (Warsaw), 42, 79
- [32] YAMAN, M., 1998, Mikrochim. Acta,, 129(1-2), 115
- [33] YAMAN, M.and GUCER, S.,1998, Ann. Chim. (Rome) (Annali Di Chimica), 88(7-8), 555



Ek 1. Çayda Fe⁺² tayinine ilişkin ayrıntılar. (2 gr çay 150 ml kaynar suda demlendikten sonra ekstrakte edildi ve 2ml lik son hacme alındı.)

Ekstraksiyon için Alınan Çay (ml)	Absorbans	Grafikten okunan konsantrasyon (ppb)	Çayda Fe ⁺²
25	0.065	77	5.8
25	0.070	84	6.3
25	0.067	80	6.0

$\overline{X}=6.0$

$S=0.25$

Bağıl Standart Sapma=%4.2

Ek 2. Pekmezdeki Fe⁺² tayinine ilişkin ayrıntılar.

Örnek Ağırlığı(gr)	Son Hacim (ml)	Estraksiyon için Alınan Hacim(ml)	Absorbans	Grafikten Okunan konsantrasyon(ppb)	Pekmezde Fe ⁺²
1.2500	125	25	0.145	177	17.7
1.2170	125	25	0.150	185	19.0
1.2310	125	25	0.160	200	20.3

$\bar{X}=19$

$S=1.3$

Bağıl Standart Sapma=%6.8

Ek 3. Vişne Suyunda Fe⁺² Tayinine ilişkin Ayrıntılar.

Örnek Miktarı(ml)	Son Hacim(ml)	Ekstraksiyon için alınan hacim(ml)	Absorbans	Grafikten okunan konsantrasyon(ppb)	Vişne Suyunda Fe ⁺²
12.5	100	25	0.066	79	0.63
12.5	100	25	0.074	90	0.72
12.5	100	25	0.075	94	0.75

$\bar{X}=0.70$

$S=0.06$

Bağıl Standart Sapma=%8.9

ÖZGEÇMİŞ

28. 04. 1980 yılında Elazığ merkezde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ merkezde tamamladıktan sonra 1998 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek öğrenimime başladım. 2002 yılında bu bölümden mezun oldum. Yine 2002 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında (Analitik Kimya) yüksek lisansa başladım, halen yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.

