

## Biyolojik Örneklerde Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kur'un Tayininde Nitrik Asit ve Bazı Ortam Düzenleyicilerin Etkisinin İncelenmesi

Ramazan Duman<sup>1</sup>, Selda Doğan<sup>2</sup>, F. Nazlı Dinçer Kaya<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Kriminal Polis Laboratuvarı, 07220, Antalya, Türkiye

<sup>2</sup>Mersin Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, 33169, Mersin, Türkiye

\*Yazı iletilen yazar e-posta: nazlidincer@gmail.com

Alın : 5 Mart 2012, Kabul: 26 Mart 2012

**Özet:** Bu çalışmada, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) ile biyolojik örneklerde kur'un tayininde nitrik asit ve bazı ortam düzenleyicilerin etkileri incelendi. Farklı nitrik asit derişimleri kullanılarak Pt + Pd, Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortamlarında piroliz ve atomlaşma sıcaklığı optimizasyonu çalışmaları yapıldı. % 10 HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortamı en uygun ortam olarak belirlendi. Yöntemin doğruluğu CRM BCR-397 insan sağı, NIST 2976 mide dokusu ve HIGH EP-H-1 içme suyu standart referans maddeleri ile kontrol edildi. Ölçülen değerlerin, sertifikasyon değerlerinden sapmasını göstermek için bağıl hata hesaplandı ve belirlenen ortamda üç standart referans madde için bağıl hata % 10'un altında bulundu. Belirlenen koşullarda kur'unun gözlemlenebilirlik sınırı (LOD) 0,67 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 2,01 µg/L olarak hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Kur'un tayini, ortam düzenleyici, elektrotermal atomik absorpsiyon, LOQ

## Investigation of Effect of Nitric Acid and Various Matrix Modifier on Determination of Lead in Biological Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy

**Abstract:** In this study, determination of lead in biological materials by electrothermal atomic absorption spectroscopy was investigated. Pyrolysis and atomization temperatures were optimized in Pt + Pd, Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mixtures using various nitric acid concentrations. % 10 HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mixtures was designated as the best conditions. The accuracy of the method was tested by certificated reference standard materials, CRM BCR-397 human hair, NIST 2976 mussel tissue and HIGH EP-H-1 drinking water. Relative errors were less than 10 % for all of the certificated reference standard materials. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were calculated as 0,67 µg/L and 2,01.

**Key words:** Lead determination, matrix modifier, electrothermal atomic absorption spectroscopy, LOQ

### 1. Giriş

Gelişen teknoloji ve beraberinde getirdiği endüstriyel faaliyetlerin, günümüzde daha modern bir yaşam sürmenin gerekliliği olarak görülmesine rağmen, toplum sağlığını tehdit eden çok ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu süreç, bir yandan daha iyi bir yaşam düzeyi sağlarken, öte yandan doğal dengenin bozulmasına, hava, su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Kimyasal çevre kirlenmelerinin neden olduğu çok sayıda hastalık insan ve toplum sağlığı için büyük risk oluşturmaktadır [1-3]. Söz konusu kimyasal kirlenmelerden biri de en toksik elementlerden biri olan, çevrede ve canlı organizmasında birikebilmesi nedeniyle birincil kirlenmelerden sayılan kurundur [1].

Kur unla kontamine olmu yiyecekler, içme-kullanma suları ve atmosfer, alkol, tütün ve kur unla sırlanmış çanak-çömlekler ve mesleki ko ullar nedeniyle insanda kolaylıkla biriken kur unun, enzimatik aktivite azalmasına, böbrek fonksiyonlarında ve santral sinir sisteminde bozulmalara yol açtı ı rapor edilmektedir [2,4]. Ayrıca bu metal EPA (The U.S. Environmental Protection Agency) tarafından yapılan sınıflandırmada olası B2 Grubu kanserojen maddeler arasında yer alır [5]. Çevreyi ve insan sa lı mı tehdit eden böylesi bir zehirin biyolojik olarak izlenmesi önemlidir. Do al materyaller içinde çok dü ük deri imlerde bulunan bu elementin ölçülebilmesi için günümüzde en çok kullanılan yöntem elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisidir (ETAAS) [5-12]. ETAAS, antimon, bizmut, kalay, indiyum ve kur un gibi uçucu elementleri nanogram seviyesinde ölçebilecek duyarlı a sahip, hızlı ve rutin analize uygulanabilen metodlardan birisidir. Ancak, uçucu elementler 300 °C'nin üzerinde buharla maya ba ladıklarından atomla ma sıcaklıklarında kütle kayıpları ve dolayısıyla analizlerde hatalar meydana gelebilmektedir. Bu nedenle tayin elementinin termal kararlılı mı kül etme sıcaklı na kadar artırarak ortamda giri im olu turan moleküllerin, radikallerin veya bile enlerin giderilmesini sa lamak ve atomla ma basama ında tayin elementinin kütle kaybını önlemek için ortam düzenleyiciler kullanılmaktadır [12-14].

Nitrik asit ise, atomik absorpsiyon spektroskopisiyle yapılan hemen her çalı mada örneklerin çözünürle tirilmesi gereklili i nedeniyle ortamda bulunabilen bir maddedir. Özellikle son yıllarda mikrodalga ile çözünürle tirme i lemleri çe itli üstünlükleri nedeniyle çok tercih edilmektedir. Bu i lemlerde en çok tercih edilen asit de nitrik asittir [15,16]. Analiz örne i veya ölçülecek element deri imi küçükse çözünürle tirilmi örne i her zaman seyreltmek mümkün olmayabilir ve ortamın nitrik asit deri imi yüksek olabilir. Bu da tayin elementi üzerinde olumlu veya olumsuz bir etkiye neden olabilir.

Bu bilgilere dayanılarak planlanan çalı mada biyolojik örneklerde ETAAS ile kur un tayini için farklı ortam düzenleyicilerin ve nitrik asit deri iminin etkisi incelendi. Belirlenen en uygun ko ullarda CRM BCR-397 insan saçı, NIST 2976 midye dokusu ve HIGH EP-H-1 içme suyu standart referans maddelerinde kur un tayin edilerek metodun do rulu u kontrol edildi.

## **2. Materyal ve Metot**

Deneylerde kullanılan analitik saflıkta kimyasal maddeler ticari olarak temin edildi. Çalı mada direnci  $18,2 \text{ M } /\text{cm}^{-1}$  olan deiyonize su kullanıldı. Ölçümler Perkin Elmer AAnalyst 600 model Zeeman etkili elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Örneklerin atomla tırıcıya enjeksiyonu için AS800 oto örnekleyici kullanıldı. CRM BCR-397 insan saçı ve NIST 2976 midye dokusu standart referans maddeleri CEM MARS 5 mikrodalga örnek çözücü sistemi kullanılarak çözünürle tirildi. Bütün deneysel çalı malar çizelge 1 ve çizelge 2'de verilen ko ullarda yapıldı.

**Çizelge 1.** Atomik absorpsiyon çalışmaları

Dalga boyu	283.3 nm
Lamba akımı	20 mA
Yarık aralığı	0.7 nm
Taşıyıcı Gaz	Argon
Örnek hacmi	20 µL

**Çizelge 2.** Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Sıcaklık Programı

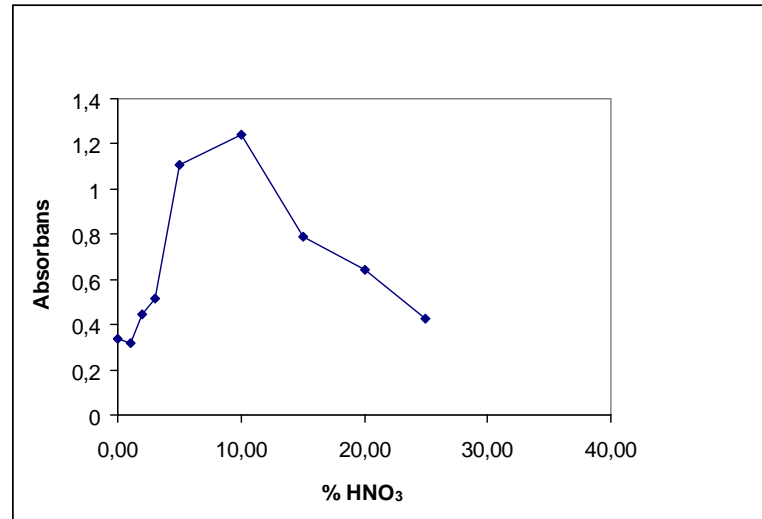
Basamak	Sıcaklık (°C)	Ramp (s)	Hold (s)	Gaz akımı (mL/dak.)
Kurutma-1	110	1	30	250
Kurutma-2	130	15	30	250
Piroliz	Değişken	10	20	250
Atomlama	Değişken	0	5	0
Temizleme	2450	1	3	250

Biyolojik örneklerde ETAAS ile kurun tayini için farklı ortam düzenleyicilerin ve nitrik asitin etkisinin incelendiği çalışmada, termal kararlılıklarını arttırmak ve atomlama sıcaklığında kütle kayıplarını önlemek için ortam düzenleyici olarak Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pt + Pd kullanıldı. Bu ortam düzenleyicilerle nitrik asitin farklı derinimlerinde piroliz sıcaklığı ve atomlama sıcaklığı optimizasyon çalışmaları yapılarak belirlenen koşullarda, standart referans maddelerde kurun tayin edilerek metodun doğruluğu kontrol edildi.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Nitrik Asit Deriniminin Etkisi

Ortamda bulunan nitrik asit miktarının etkisini incelemek üzere % 0, % 1, % 2, % 3, % 5, % 10, % 15, % 20 ve % 25 nitrik asit ortamında, 600 °C piroliz ve 1600 °C atomlama sıcaklığında 50 ng/mL kurunun absorbans değerleri ölçüldü. En yüksek absorbans değerinin % 10'luk nitrik asit ortamında elde edildiği gözlemlendi (ekil 1).

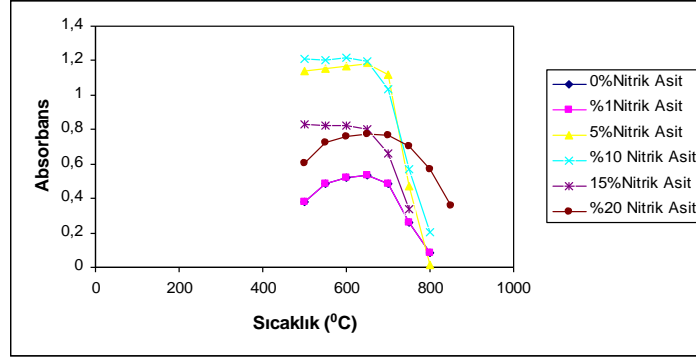


**ekil 1.** 50 ng/mL kurun üzerine nitrik asit deriniminin etkisi

### 3.2. Nitrik Asit Ortamında Optimizasyon

#### 3.2.1. Piroliz Sıcaklığı

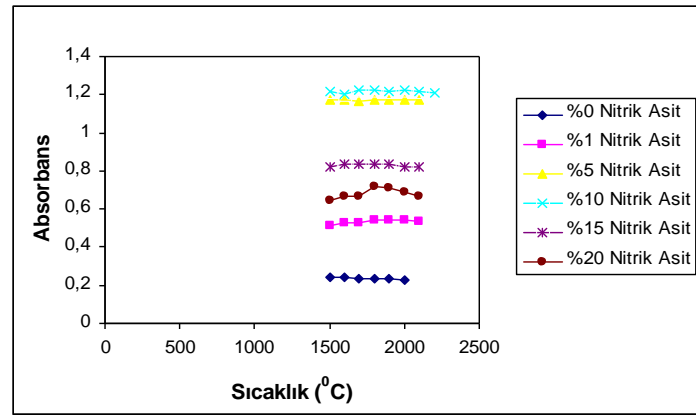
Atomlama sıcaklığının 1600 °C’de sabit tutulup, piroliz sıcaklığı değiştirilerek, yapılan çalışmada, nitrik asit ortamında başka bir ortam düzenleyicinin olmadığı koşullarda % 10 nitrik asit ortamında elde edilen absorpsiyon değerleri diğerlerinden daha yüksek gözlemlendi (ekil 2).



ekil 2. 50 ng/mL kurunun farklı nitrik asit derimlerinde 1600 °C atomlama sıcaklığında piroliz sıcaklığı etkileri

#### 3.2.2. Atomlama Sıcaklığı

Piroliz sıcaklığı 600 °C’de sabit tutularak atomlama sıcaklığı değiştirilerek, atomlama sıcaklığındaki değişim izlendi. Nitrik asit deriminin % 10 olduğu durumda en yüksek absorpsiyon değeri elde edildi (ekil 3).

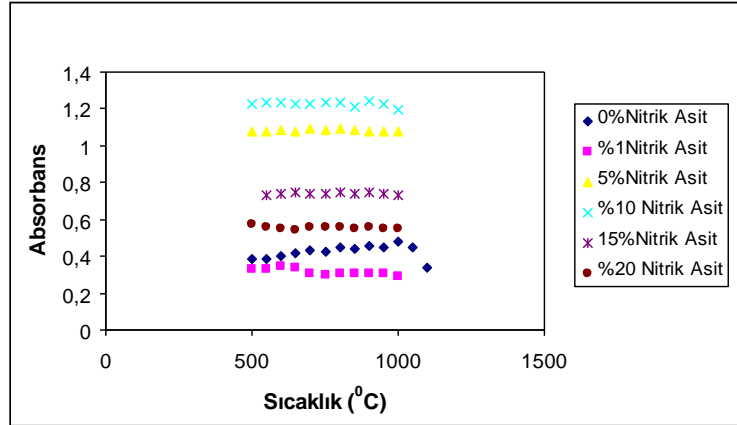


ekil 3. 50 ng/mL kurunun farklı nitrik asit derimlerinde 600 °C piroliz sıcaklığında atomlama sıcaklığı etkileri

### 3.3. Nitrik Asit ve $NH_4H_2PO_4 + Mg(NO_3)_2$ Ortamında Optimizasyon

#### 3.3.1 Piroliz Sıcaklığı

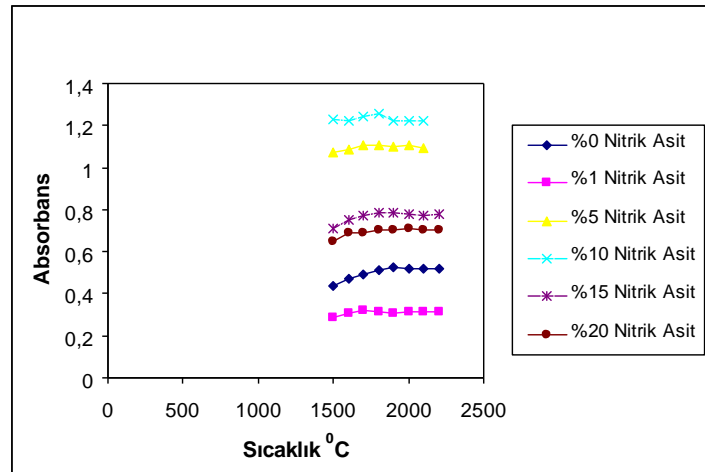
Atomlama sıcaklığı 1600 °C'de sabit tutularak piroliz sıcaklığı değiştirildi ve absorbanstaki değişimler izlendi. Farklı nitrik asit derişimlerinde yapılan ölçümler sonucunda % 10 nitrik asit ortamında elde edilen absorban değerleri diğerlerinden daha yüksek bulundu (ekil 4).



**ekil 4.** 50 ng/mL kurunun  $NH_4H_2PO_4 + Mg(NO_3)_2$  ortam düzenleyici eklenerek farklı nitrik asit derişimlerinde 1600°C atomlama sıcaklığında piroliz sıcaklığı değişimleri

#### 3.3.2. Atomlama Sıcaklığı

Piroliz sıcaklığı 900 °C'de sabit tutularak atomlama sıcaklığı değiştirildi ve atomlama sıcaklığındaki değişimler izlendi. Nitrik asit derişimi %10 olduğu durumda en yüksek absorban elde edildi, absorban değerinin 2200 °C atomlama sıcaklığına kadar hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendi (ekil 5).

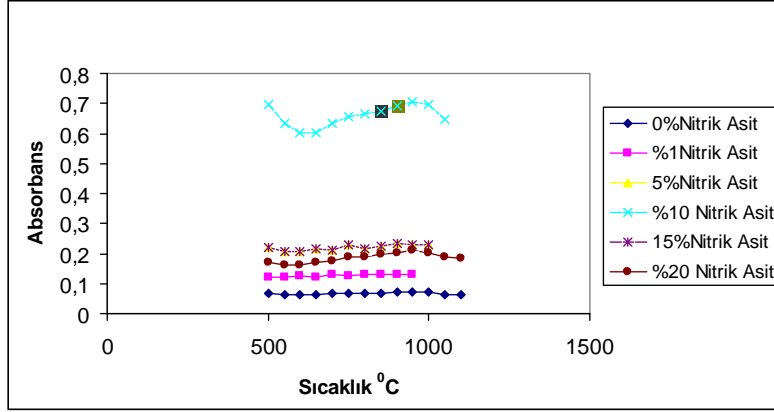


**ekil 5.** 50 ng/mL kurunun  $NH_4H_2PO_4 + Mg(NO_3)_2$  ortam düzenleyici eklenerek farklı nitrik asit derişimlerinde 900°C piroliz sıcaklığında atomlama sıcaklığı değişimleri

### 3.4. Nitrik Asit ve Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ortamında Optimizasyon

#### 3.4.1 Piroliz Sıcaklığı

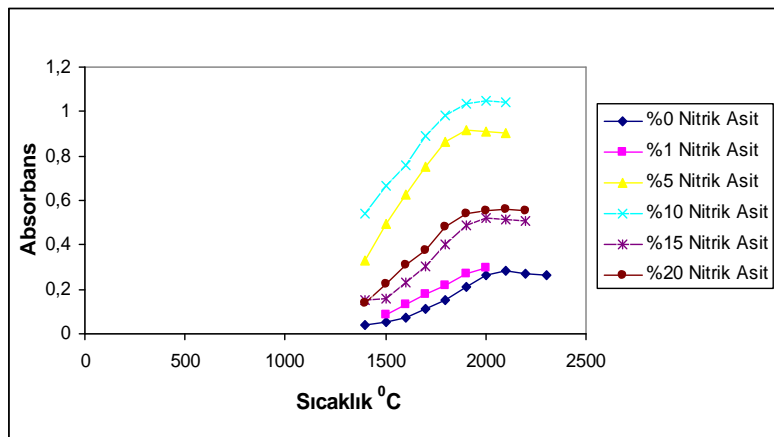
Atomlama sıcaklığı 1600 °C’de sabit tutularak piroliz sıcaklığı değiştirilerek absorbanstaki değişim izlendi. Değişik nitrik asit derimlerinde yapılan ölçümler sonucunda % 10 nitrik asit ortamında elde edilen absorban değerleri diğerlerinden daha yüksek bulundu ( ekil 6).



ekil 6. 50 ng/mL kurunun Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortam düzenleyici eklenerek farklı nitrik asit derimlerinde 1600°C atomlama sıcaklığında piroliz sıcaklığı etkileri

#### 3.4.2. Atomlama Sıcaklığı

Piroliz sıcaklığı 900 °C’de sabit tutularak atomlama sıcaklığı değiştirildi ve atomlama sıcaklığındaki değişim izlendi. Nitrik asit derimi %10 olduğu durumda en yüksek absorban elde edildi, absorban değerinin 2000 °C atomlama sıcaklığının oldukça üstünde hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendi ( ekil 7).

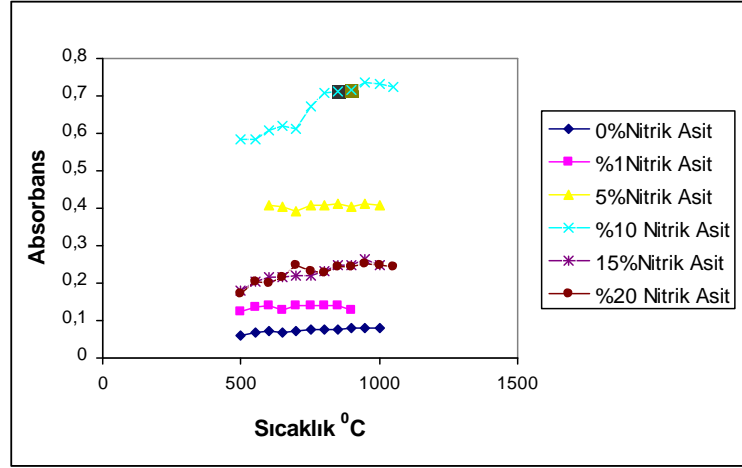


ekil 7. 50 ng/mL kurunun Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortam düzenleyici eklenerek farklı nitrik asit derimlerinde 900°C piroliz sıcaklığında atomlama sıcaklığı etkileri

### 3.5. Nitrik Asit ve Pt + Pd Ortamında Optimizasyon

#### 3.5.1 Piroliz Sıcaklığı

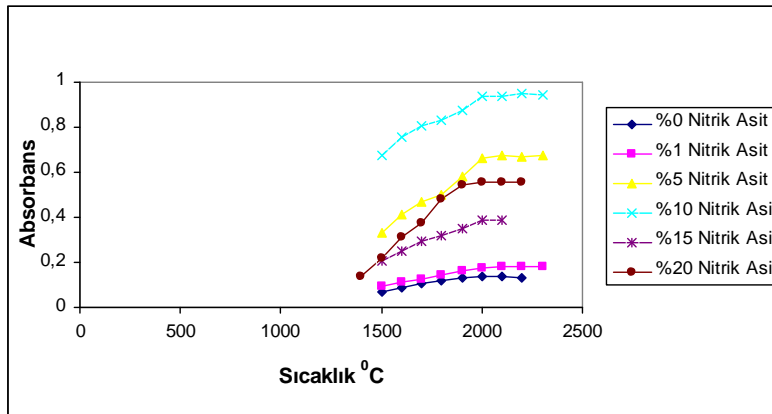
Atomlama sıcaklığı 1600 °C’de sabit tutularak piroliz sıcaklığı değiştirildi ve absorbanstaki değişim izlendi. Değişik nitrik asit derişimlerinde yapılan ölçümler sonucunda % 10 nitrik asit ortamında elde edilen absorban değerleri diğerlerinden daha yüksek bulundu (ekil 8). Ayrıca ekil 4’de gözlenene benzer şekilde 1000 °C civarına kadar absorbanda çarpıcı bir düşme gözlemlendi.



**ekil 8.** 50 ng/mL kurunun Pt + Pd ortam düzenleyici eklenerek farklı nitrik asit derişimlerinde 1600°C atomlama sıcaklığında piroliz sıcaklığı değişimleri

#### 3.5.2 Atomlama Sıcaklığı

Piroliz sıcaklığı 900 °C’de sabit tutularak atomlama sıcaklığı değiştirildi ve atomlama sıcaklığındaki değişim izlendi. Nitrik asit derişimi %10 olduğu durumda en yüksek absorbanda elde edildi, absorbanda değerinin 2000- 2200 °C atomlama sıcaklığı aralığında en yüksek olduğu gözlemlendi (ekil 9).



**ekil 9.** 50 ng/mL kurunun Pt + Pd ortam düzenleyici eklenerek farklı nitrik asit derişimlerinde 900°C piroliz sıcaklığında atomlama sıcaklığı değişimleri

### 3.6. Standart Referans Maddelerin Analizi

Çe itli ortam düzenleyiciler ve nitrik asitin farklı deri imlerinde yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu standart referans maddelerin (SRM) analizi için en uygun koşulların % 10 Nitrik Asit ve  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ortamı oldu una karar verildi ve standart referans maddelerin kur un deri imleri bu ortamda ölçüldü. Kar ıla tırma amacıyla di er ortam düzenleyicilerin bulundu u ko ullarda da SRM 'lerin kur un de erleri ölçülerek % hata hesaplandı.

#### 3.6.1. CRM BCR-397 İnsan Saçı Standart Referans Maddesinin Analizi

Belirlenen ko ullarda İnsan Saçı CRM BCR-397 standart referans maddesine ait kur un deri imi ve di er ortam düzenleyicilerle yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 3'de izlenmektedir.

**Çizelge 3.** CRM BCR-397 İnsan Saçı Standart Referans Maddesinin kur un deri imleri

Ortam Düzenleyici	Bulunan deri im ( $\mu\text{g/g}$ )*	Sertifika De eri ( $\mu\text{g/g}$ )	% Hata
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \%10 \text{HNO}_3$	32.2±0.30	33	2,4
<b>Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + %10 HNO<sub>3</sub></b>	27.2±0.92	33	17,6
<b>%10 HNO<sub>3</sub></b>	22.8±0.47	33	30,9
<b>Pt +Pd%10 + HNO<sub>3</sub></b>	28.6±0.19	33	13,3

\* Sonuçlar % 95 güven seviyesi ile 20 ölçümün ortalamasıdır (  $\bar{x} \pm t.s/ N$  )

#### 3.6.2. NIST 2976 Midye Dokusu Standart Referans Maddesinin Analizi

Belirlenen ko ullarda Midye Dokusu NIST 2976 standart referans maddesine ait kur un deri imi ve di er ortam düzenleyicilerle yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4' de verilmektedir.

**Çizelge 4.** NIST 2976 Midye Dokusu Standart Referans Maddesinin Kur un Deri imleri

Ortam Düzenleyici	Bulunan deri im ( $\text{mg/kg}$ )*	Sertifika De eri ( $\text{mg/kg}$ )	% Hata
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \%10 \text{HNO}_3$	1.15±0.09	1,19	3,4
<b>Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + %10 HNO<sub>3</sub></b>	1.07±0.1	1,19	10,1
<b>%10 HNO<sub>3</sub></b>	0.41±0.34	1,19	65,5
<b>Pt +Pd + %10 HNO<sub>3</sub></b>	0.78±0.16	1,19	34,4

\*Sonuçlar % 95 güven seviyesi ile 20 ölçümün ortalamasıdır (  $\bar{x} \pm t.s/ N$  )

#### 3.6.3. HIGH EP-H-1 Çeme Suyu Standart Referans Maddesinin Analizi

Belirlenen ko ullarda Çeme Suyu HIGH EP-H-1 Standart Referans Maddesine ait kur un deri imi ve di er ortam düzenleyicilerle yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 5'de verilmektedir.



**Çizelge 5.** HIGH EP-H-1 içme suyu Standart Referans Maddesinin kur un deri imleri

Ortam Düzenleyici	Bulunan deri im (mg/L)*	Sertifika De eri (mg/L)	% Hata
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \%10 \text{HNO}_3$	0.595±0.07	0.63	5,5
$\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \%10 \text{HNO}_3$	0.42±0.18	0,63	33,3
$\%10 \text{HNO}_3$	0.48±0.05	0.63	23,8
$\text{Pt} + \text{Pd}\% + 10 \text{HNO}_3$	0.46±0.43	0,63	27

\*Sonaçlar % 95 güven seviyesi ile 20 ölçümün ortalamasıdır (  $\bar{x} \pm \text{ts}/ N$  )

### 3.7 Gözlenebilme sınırı ve do rusal çalı ma aralı ı

Belirlenen ko ullarda kur unun gözlenebilme sınırı 0,67 µg/L, tayin sınırı 2,01 µg/L olarak hesaplandı. Ayrıca elde edilen kalibrasyon grafi inin denklemi  $y=0.003x+0,0002$ ,  $r = 0,997981$  ekinde idi ve 140 µg/L'ye kadar do rusal bir de i im gösterdi [17].

## 4. Tartı ma ve Sonuç

ETAAS, yüksek duyarlılıkta, hızlı, rutine uygulanabilir olması sebebiyle eser elementlerin tayininde yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir. Küçük örnek hacimleri ve viskoz sıvılarla da kolaylıkla çalı ılabilir olması da biyolojik, özellikle de klinik örneklerin analizi için ETAAS'nin avantajlı hale gelmesini sa lamaktadır. Ancak, kur un gibi uçucu elementler söz konusu oldu unda yüksek sıcaklıklarda buharla ıp ortamdan uzakla maları nedeniyle analizlerde hatalar olu abilir. Analiz elementi kayıplarını önlemek ve giri im yapan bile enleri ortamdan uzakla tırmak amacıyla analiz elementinin uçucu olmayan bile iklere çevrilmesi için ortam düzenleyici adı verilen maddeler eklenir [12,14,18]. Eklenen bu ortam düzenleyiciler analiz ko ullarının mutlaka belirlenmesini, piroliz ve atomla ma sıcaklıkları için optimizasyon çalı ması yapılmasını gerektirir. Özellikle biyolojik örnekler söz konusu oldu unda, karma ık matrikslerinden dolayı çe itli ortam düzenleyicilerle optimizasyon çalı maları daha da önem kazanır [19]. Bu çalı ma kapsamında da uçucu bir element olan kur unun biyolojik örneklerde ETAAS ile tayini için çe itli ortamlarda optimizasyonu yapıldı. Bunun için ortam düzenleyici olarak, % 10 HNO<sub>3</sub>, % 10 HNO<sub>3</sub> + Pt + Pd, % 10 HNO<sub>3</sub> + Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve % 10 HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanıldı.

Nitrik asit deri iminin seçilmesi özellikle önemliydi. Farklı nitrik asit deri imleri kullanılarak yapılan çalı malarda elde edilen veriler ( ekil 1-3) nitrik asit deri iminin ortamda % 10'dan daha az ve fazla oldu u durumlarda kur unun absorpsiyon sinyalinin azaldı mını gösterdi. Bu durum tüm ortamlar için aynı ekilde gözlemlendi (Sekil 4-9).

Uygun nitrik asit deri imi seçildikten sonra yukarıdaki ortamlarda piroliz ve atomla ma için en uygun sıcaklıklar ve ortam düzenleyici karı ımı olarak % 10HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> belirlendi. Belirlenen ko ullarda standart referans maddelerde kur un deri imleri tayin edildi. Aradaki farkı gözleyebilmek amacı ile ayrıca her bir referans madde için di er ortamlarda da kur un deri imi tayin edildi.

CRM BCR-397 insan saçında yapılan analizlerde % 10 HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortamında belgeli de ere göre hata oranı % 2,4 bulundu. Di er ortamlar için ise hata oranları % 10'un üzerinde idi (Çizelge 3).

NIST 2976 midye dokusunda yapılan analizlerde % 10 HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortamında belgeli de ere göre hata oranı % 3,4, di er ortamlar için ise hata oranları % 10'un üzerinde hesaplandı (Çizelge 4).

HIGH EP-H-1 içme suyunda yapılan analizlerde % 10 HNO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ortamında belgeli de ere göre hata oranı % 5,5 olarak hesaplandı. Di er ortamlar için ise hata oranları % 10'un üzerinde bulundu (Çizelge 5).

ETAAS'de kur un tayini için optimizasyon çalı maları ile belirlenen yöntemle elde edilen sonuçlar ve standart referans maddelerin belgeli de erlerine göre hesaplanan hata oranları tayin yönteminin do rulu unun oldukça iyi oldu unu gösterdi.

Çalı mada elde edilen bulgular, aynı zamanda ortamda bulunan nitrik asit miktarının analiz sonuçlarını do rudan etkiledi ini de açıkça gösterdi. Ancak nitrik asit tek ba ına ortam düzenleyici olarak iyi sonuç vermedi. Nitrik asit, atomik absorpsiyon spektroskopisiyle yapılan hemen her çalı mada örneklerin çözünürle tirilmesi gereklili i nedeniyle ortamda bulunabilen bir maddedir. Özellikle son yıllarda mikrodalga ile çözünürle tirme i lemleri çe itli üstünlükleri nedeniyle çok tercih edilmektedir. Bu i lemlerde de en çok tercih edilen asit nitrik asittir. Ortamda bulunan nitrik asit miktarı analiz örne inin miktarı ve ölçülecek elementin deri imi ile do rudan ili kilidir. Analiz örne i veya ölçülecek element deri imi küçükse çözünürle tirilmi örne i her zaman seyreltmek mümkün olmayabilir ve ortamın nitrik asit deri imi yüksek olabilir. Bu da tayin elementi üzerinde olumlu veya olumsuz bir etkiye neden olabilir.

Elde etti imiz bulgular nitrik asit ortamında çözünürle tirme yapılan her örnek ve analizi yapılan her element için en uygun nitrik asit deri imin seçilmesi gereklili ini ortaya koymaktadır. Bu çalı manın sonuçlarına göre, elektrotermal atomik absorpsiyonla yapılan çalı malarda analiz ko ullarının iyile tirilmesi çalı maları sadece ortam düzenleyiciler bakımından de il, aynı zamanda analiz örne inin hazırlanması a amasında kullanılan ve ortamda çok miktarda bulunan nitrik asit bakımından da yapılmalıdır.

### **Te ekkür**

Bu çalı ma Mersin Üniversitesi Bilimsel Ara tırma Projeleri Birimi tarafından, BAP-SBE-TEB (RD) 2007-1 kodlu tez projesi olarak desteklendi.

### **5. Kaynaklar**

- [1] Chen J., Xiao S., Wu X., Fang K., Liu W., 2005. Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Talanta*, 67: 992-996.
- [2] Dinçer Kaya F.N., Atakol O., Dinçer S.L., 2007. Comparison of hydride generation atomic absorption and electrothermal atomic absorption techniques for determination of lead in blood, *Trace Elements and Electrolytes*, 24 (1):19-23.

- [3] Sardans J., Montes F., Penuelas J., 2011. Electrothermal atomic absorption spectrometry to determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, and Pb in soils and sediments: A review and perspectives, *Soil & Sediment Contamination*, 20: 447-491.
- [4] Comitrea A.L.D., Reis B.F., 2005. Atomic flow procedure based on multicommutation exploiting liquid-liquid extraction for spectrophotometric lead determination in plant material, *Talanta*, 65: 846-852.
- [5] Naseri M.T., Hosseini M.R.M., Assadi Y., Kiani A., 2008. Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 75:56-62.
- [6] Biasino J., Domínguez J., Alvarado J., 2007. Hydrogen peroxide in basic media for whole blood sample dissolution for determination of its lead content by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 73:962-964.
- [7] Baysal A., Akman S., Calı ır F., 2008. A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex, *Journal of Hazardous Materials*, 158: 454-459.
- [8] Dias F.S., Walter N., dos Santos W.N.L., Costa A.C.S., Welz B., Vale M.G.R., Ferreira S.L.C., 2007. Application of multivariate techniques for optimization of direct method for determination of lead in naphtha and petroleum condensate by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 158: 321-326.
- [9] Sales A., Alvarez A., Areal M.R., Maldonado L., Marchisio P., Rodríguez M., Bedascarrasbure E., 2006. The effect of different propolis harvest methods on its lead contents determined by ETAAS and UV-visS, *Journal of Hazardous Materials*, (A137): 1352-1356.
- [10] Maranhão T.D, Borges D.L.G, da Veiga M.A.M.S., Curtius A.J., 2005. Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 60: 667- 672.
- [11] Sardans J., Montes F., Peñuelas J., 2010. Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 65: 97-112.
- [12] Acar O., 2001. Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers, *Talanta*, 55: 613-622.
- [13] Silbergeld E.K., Schwartz J., Mahaffey K., 1998. Lead and osteoporosis: mobilization of lead from bone in postmenopausal women, *Environmental Research*, 47(1):79-94.
- [14] Dobrowolski R., Adamczyk A., Otto M., 2010. Comparison of action of mixed permanent chemical modifiers for cadmium and lead determination in sediments and soils by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 82: 1325-1331.
- [15] Curros-Gontad B., Barciela-Alonso M.G., Buján-Villar M.D., Pena-Vázquez E., Herbello-Hermelo P., Bermejo-Barrera P., 2008. Study of a microwave digestion method for total arsenic determination in marine mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry: application to samples from the Ria de Arousa, *European Food Research and Technology*, 227:1165-1172.
- [16] Kazi T.G., Memon A.R., Afridi H.I., Jamali M.K., Arain M.B., Jalbani N., Sarfraz R.A., 2008. Determination of cadmium in whole blood and scalp hair samples of Pakistani male lung cancer patients by electrothermal atomic absorption spectrometer, *Science of The Total Environment*, 389: 270 - 276.
- [17] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., 2004. Fundamentals of Analytical Chemistry, *Thomson Brooks/Cole*, USA, p.214.
- [18] Acar O., Ilim M., Kiliç Z., Türker A.R., 2008. Cadmium, lead, copper and manganese determination in human deciduous teeth by electrothermal atomic absorption spectrometry using a lanthanum, palladium and citric acid mixture as chemical modifier, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88 (12): 869-878.
- [19] Ajtony Z., Szoboszlai N., Suskó E.K., György P.M.K., Bencs L., 2008. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content, *Talanta*, 76: 627-634.