



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIŞ ARTIKLARINDA ET-AAS İLE ANTİMON
ANALİZİ VE GÖZLENEN ANALİTİK PROBLEMLER

NEVRA FİDAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2009



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIŞ ARTIKLARINDA ET-AAS İLE ANTIMON
ANALİZİ VE GÖZLENEN ANALİTİK PROBLEMLER

NEVRA FİDAN

Yrd.Doc.Dr.Belgin İZGİ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2009

II

II

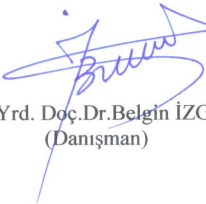
T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIŞ ARTIKLARINDA ET-AAS İLE ANTİMON
ANALİZİ VE GÖZLENEN ANALİTİK PROBLEMLER

NEVRA FİDAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 24/03/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr. Belgin İZGİ
(Danışman)



Prof. Dr. Şeref GÜÇER



Yrd. Doç. Dr. Serap ÇELİKLER

ÖZET

Atış artıklarında; eser elementlerin tayini, şüpheli veya mağdurun belirlenmesi konusunda aydınlatıcı bilgi vermektedir. Bu amaçla, antimon analizi atış artıklarındaki belirleyici özelliğinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Fişeğin yapısında veya ortamda bulunabilen metal ve diğer bileşikler antimon tayinini olumsuz yönde etkileyebilir. Çalışmada, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile antimon analizinde kül etme ve atomlaşma basamakları için 700 °C ve 1800 °C sıcaklıkların tespit edildiği en uygun fırın sıcaklık programı oluşturulmuştur. Optimum koşullarda IUPAC kurallarına göre tayin sınırı (LOD) ve tayin miktarı (LOQ) sırasıyla 0.4 ng mL⁻¹ ve 1.3 ng mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, kurşun, baryum, gümüş, klor, sülfat ve fosfat gibi element ve iyonlardan gelebilecek olası girişim etkileri, bu iyonları içeren sentetik modelleme çözeltisi üzerinden incelendi. Atış artıkları (GSR) analizlerinde matriks düzenleyici olarak yaygın olarak paladyum, bakır, nikel, askorbik asit, amonyum dihidrojen fosfat kullanılmasına rağmen, %5'lik (m/v) borik asit ilk kez denenmiştir. Sentetik modelleme çözeltisi içerisinde, antimona ait atomik sinyal üzerinden % 70-88 oranında geri kazanım etkisi göstermiştir. Örnek hazırlama açısından kullanılan asit ve asit karışımlarının da antimona ait atomik sinyal üzerinde etkileri incelenmiştir. Örnek alma açısından kriminal laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan svap metodu uygulanmış olup, % 8'lik HNO₃ ile % 80-101 arasında geri kazanım verimi gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antimon, ET-AAS, Zeeman zemin düzeltmesi, Girişim, Atış artıkları.

ABSTRACT

The determination of trace elements in gunshot residues (GSR) gives very useful information to find the suspect and the victim. Antimony analysis is more often used for this purpose because of its traceability in GSR. Some contaminants from the environmental and gun may negatively influence the antimony signal. In this study, optimum furnace temperature program was found for antimony analysis with ET-AAS which determines 700 °C and 1800 °C for ashing and atomization step respectively. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) are calculated at optimum conditions as 0.4 µg L⁻¹ and 1.3 µg L⁻¹ with respect to IUPAC rules. Interfering effects which may come from elements and ions such as sodium, potassium, calcium, iron, lead, barium, silver, chloride, sulfate and phosphate was investigated above the artificial modeling solution including these ions. Although palladium (Pd), copper (Cu), nickel (Ni), ascorbic acid (C₆H₈O₆), ammonium dihydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄) are mostly used as a matrix modifier for GSR analysis, 5 % (m/v) of boric acid was used for the first time. It has showed 70-88 % recovery effect above the atomic signal belong to antimony in artificial modeling solution. With regard to sample preparation, effect of acid and acid mixture was investigated on the atomic signal belongs to antimony. With regard to sample collection, swabbing method, which is generally used in criminal laboratories, was applied and recovery efficiency was seen between 80-101 % with 8 % HNO₃.

Key words: Antimony, ET-AAS, Zeeman correction, Interference, gunshot residues

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|--------------|
| TEZ ONAY SAYFASI | II |
| ÖZET | III |
| ABSTRACT | IV |
| İÇİNDEKİLER | V |
| KISALTMALAR DİZİNİ | VIII |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | IX |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | X |
| SİMGELER DİZİNİ | XI |
| | |
| GİRİŞ | 1 |
| 1. GENEL BİLGİLER | 3 |
| 1.1. Silahlar | 3 |
| 1.1.1 Fişğin Yapısı | 4 |
| 1.1.2 Atış artıkları | 4 |
| 1.1.3. Neden Antimon? | 5 |
| 1.2. Atış Artıklarını Toplama Metotları | 5 |
| 1.2.1. Parafin ile çekme | 5 |
| 1.2.2. Polivinil alkol(PVA) ile çekme | 6 |
| 1.2.3. Svap alma | 6 |
| 1.2.4. Çözeltiye daldırma | 6 |
| 1.2.5. Yapışkan yüzey (flaster bant) üzerine transfer etme | 7 |
| 1.2.6. Çelik diskle toplama | 7 |
| 1.3. Atış Artıklarının Analitik Cihazlarla Belirlenmesi | 7 |
| 1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi | 9 |
| 1.4.1. Beer-Lambert Yasası | 9 |
| 1.4.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi | 10 |
| 1.4.2.1. Işık Kaynakları | 10 |
| a) Oyuk Katot Lambası | 10 |

| | |
|---|----|
| b) Elektrotsuz Boşalım Lambaları | 11 |
| 1.4.2.2. Atomlaştırıcılar | 12 |
| a) Alevli Atomlaştırıcılar | 12 |
| b)Elektrotermal Isıtmalı Atomlaştırıcılar | 13 |
| 1.5. AAS Girişim Etkileri | 16 |
| 1.5.1. Fiziksel Girişimler | 16 |
| 1.5.2. Kimyasal Girişimler | 17 |
| 1.5.2.1. Kimyasal girişimlerin giderilmesi | 17 |
| 1.5.3. Spektral Girişimler | 18 |
| 1.5.3.1. Sürekli ışık kaynağı (D ₂ - Döteryum) zemin düzeltme metodu | 19 |
| 1.5.3.2. Zeeman Etkisi | 20 |
| 1.5.3.3. Smith Hieftje zemin düzeltme | 22 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM | 23 |
| 2.1. Materyal | 23 |
| 2.1.1. Çalışmada Kullanılan Aletler | 23 |
| 2.1.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) | 23 |
| 2.1.1.2. Çalkalayıcı | 24 |
| 2.1.1.3. Karıştırıcı | 24 |
| 2.1.1.4. Terazî | 24 |
| 2.1.1.5. Mikropipet | 24 |
| 2.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler | 24 |
| 2.1.2.1. Kimyasallar | 24 |
| a)Analitik Saflıktaki Kimyasallar | 24 |
| b)Sarf Malzemeler | 25 |
| 2.1.2.2. Çözeltiler | 25 |
| 2.2. Örnek Hazırlama | 26 |
| 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI | 27 |
| 3.1. En Uygun Çalışma Koşulları | 27 |
| 3.2. Girişim Etkisi | 29 |
| 3.2.1. Asit ve asit karışımları | 29 |
| 3.2.2. Çevre kaynaklı kirlilikler | 30 |
| 3.2.3. Matriks düzenleyici ile girişim etkisinin giderilmesi | 33 |

| | |
|--------------------|----|
| 4. UYGULAMA | 35 |
| 5. SONUÇ | 37 |
| KAYNAKLAR | 39 |
| TEŞEKKÜR | 41 |
| ÖZGEÇMİŞ | 42 |

KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---------------|---|
| A | Absorbans |
| ET-AAS | Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi |
| EtOH | Etil Alkol |
| G | Gauss |
| GSR | Atış artıkları |
| LOD | Tayin sınırı |
| LOQ | Tayin miktarı |
| mg/L | Miligram / Litre |
| NAA | Nötron Aktivasyon Analizi |
| ng/mL | Nanogram / Mililitre |
| OKL | Oyuk Katot Lambası |
| ppm | Milyonda bir kısım derişim (mg L ⁻¹) |
| PVA | Polivinil alkol |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|-------------------------|--|----|
| Çizelge 1.4.2.2. | Alev spektroskopide, yanıcı gazlar, yükseltgenler ve ulaşılan sıcaklıklar | 13 |
| Çizelge 3.1.1. | Sb için optimum sıcaklık programı | 29 |
| Çizelge 3.2.3. | Matriks düzenleyicilerle Sb % geri dönüşüm | 34 |
| Çizelge 4.1. | Tek atış sonrası çeşitli örnek alma yöntemleriyle sağ ve sol el iç ve dış kısımlarında Sb konsantrasyonu | 35 |
| Çizelge 4.2. | En küçük konsantrasyonlar için Q_{deneysel} değerleri | 36 |
| Çizelge 4.3. | En büyük konsantrasyonlar için Q_{deneysel} değerleri | 37 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 1.1. | Silahın Yapısı | 3 |
| Şekil 1.1.1. | Fişegin Yapısı | 4 |
| Şekil 1.4.1. | Işığın bir örnek tarafından absorplanması | 10 |
| Şekil 1.4.2. | Atomik absorpsiyon spektrometresi bileşenleri | 10 |
| Şekil 1.4.2.1. | Oyuk katot lambası | 11 |
| Şekil 1.4.2.3. | Grafit tüp | 14 |
| Şekil 1.4.2.4. | Atomlaştırma fırın sıcaklık programı basamakları | 15 |
| Şekil 1.5.3.1. | C ₂ bantlarına ait spektrum | 19 |
| Şekil 1.5.3.2. | CN emisyon bantlarına ait spektrum | 20 |
| Şekil 1.5.3.1.1. | Döteryum zemin düzeltme prensibi | 21 |
| Şekil 1.5.3.2.1.a. | Zeeman zemin düzeltme prensibi | 22 |
| Şekil 1.5.3.2.1.b. | Manyetik alan olmadığında toplam absorbands ölçümü | 22 |
| Şekil 1.5.3.3. | Smith Heiftje zemin düzeltme prensibi | 23 |
| Şekil 2.1.1.1. | Analizlerde kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresi | 24 |
| Şekil 3.1.1. | Antimona ait sıcaklık profili | 28 |
| Şekil 3.1.2. | Kalibrasyon eğrisi | 29 |
| Şekil 3.2.1. | Antimon yüzde geri kazanımına asit karışımı etkisi | 30 |
| Şekil 3.2.2.1. | Geri kazanım değişimleri | 31 |
| Şekil 3.2.2.2. | Geri kazanım değişimleri | 32 |
| Şekil 3.2.3. | Absorbans üzerinde matriks çözeltisi etkisi | 33 |

SIMGELER DIZINI

| | |
|------------------------------------|------------------|
| Pb | Kurşun |
| Ba | Baryum |
| Sb | Antimon |
| Ag | Gümüş |
| Ca | Kalsiyum |
| Fe | Demir |
| D₂ | Döteryum |
| HNO₃ | Nitrik asit |
| HCl | Hidroklorik asit |
| H₃PO₄ | Fosforik asit |
| H₂SO₄ | Sülfürik asit |
| H₃BO₃ | Borik asit |
| NaNO₃ | Sodyum nitrat |
| KNO₃ | Potasyum nitrat |

GİRİŞ

Ateşli silahlarda; fişek kapsülleri içinde bulunan dolgu maddesi, kurşun stefinat, baryum nitrat ve antimon sülfür karışımı olarak kullanılmaktadır. Fişek infilak ettiğinde oluşan toz bulutu içerisinde metal partikülleri, yanmış ve yanmamış barut artıkları kovan çıkış deliğine en yakın bölgelerde adsorbe olmaktadır.(Akbaş 1994) Bu maddeler, atış artıkları (GSR) olarak isimlendirilmektedir. Atış artıkları, ateş eden şahsın özellikle işaret parmağı, başparmak gerisine ve avuç içine bulaşmaktadır. Eser elementlerin belirlenmesi silahı ateşleyen ya da silaha temas eden şahıs/shahıslar hakkında önemli ve yararlı bilgiler vermektedir (Tatlıcı ve ark.2006). Söz konusu atış artıkları yüksek oranda kurşun, baryum ve antimon elementleri yanında eser miktarda klor, demir, potasyum, sodyum, fosfor ve ayrıca nitroguanidin, nitrogliserin, 2,4-dinitrotoluen gibi bazı organik bileşikleri içerebilmektedir. (Garofano ve ark.1999)

Eser elementlerin, nitrat ve nitrit iyonlarının tespiti için kimyasal testler ve çeşitli analiz metodları kullanılmaktadır. Eller üzerinde nitrat tespiti için kullanılan kimyasal testler, dermal nitrat veya parafin testi olarak bilinmektedir. 1933 yılında kullanılmaya başlanan parafin testine göre, elin yüzeyi sıcak parafinle kaplanmaktadır. Kaplanan parafin soğuduktan sonra bir kalıp halinde çıkartılarak, kalıbın elle temas eden iç yüzeyi üzerinde kimyasal testler uygulanmaktadır. Parafin testi, oksitleyicilerin, gübre, ilaç, tırnak cilası, üre gibi maddelerle de pozitif reaksiyon vermesi nedeniyle tercih edilmemektedir. Antimon, baryum ve kurşun tayini için parafin testinden daha hassas yöntemlerle analizler gerçekleştirilmektedir. (Ramolo ve Margot 2001).

Nötron aktivasyon analizi (NAA) 1962’li yıllarda atış artıklarında, antimon ve baryum tayini için kullanılmaya başlamıştır (Ramolo ve Margot 2001). Bu tekniğin sınırlayıcı yönü, nötron kaynağı için bir nükleer reaktör kullanılmasının gerekliliğidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) 1971’li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinin (ET-AAS) geliştirilmesiyle atış artıklarının analizinde AAS ve NAA analizlerine göre daha etkin olarak kullanım alanı bulmuştur.

Son yıllarda kriminal laboratuvarları tarafından yaygın olarak kullanım alanı bulan “bantla çekme” (tape-lifting) yöntemi örnek alma amaçlı kullanılmaktadır. Bu metot ile atış yapan

kişinin ellerinden, 5x5 cm ebatlarındaki flaster bantlarla (yapıştırıp çekme yöntemiyle) atış artıkları toplanmaktadır. Flaster bantlar asit çözeltisinde çözülerek çözelti ortamına aktarıldıktan sonra ET-AAS ile analizlenmektedir. Atış artıklarının, seyreltik asitle ıslatılmış pamuklu çubuklarla süpürme/sıyırma (svablama) yoluyla ya da ellerin seyreltik asit içine daldırılarak da toplanmasının olası olduğu literatürde de bildirilmektedir. (Ramolo ve Margot 2001).

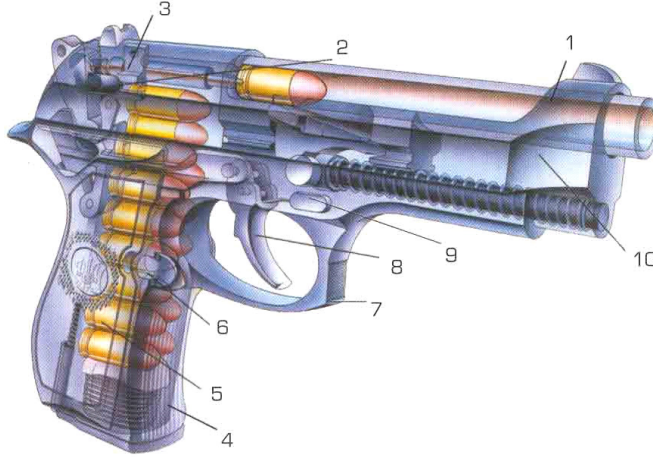
Son yıllarda taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile de atış artıklarının dağılımı konusunda bilgi edinilebilmektedir. Yapışkan özellikli materyaller (stablar) üzerine aktarılan atış artıkları elektron bombardımanına tutulmaktadır. Elektronlar enerjilerinin bir kısmını mevcut elementlere aktarmaktadır. X ışını analizörlü SEM tekniğinde, tek bir taneciğin yapısı hakkında bilgi verilebilmektedir. (Ramolo ve Margot 2001). Direkt örnek üzerinden analiz yapılmasına olanak sağladığı için çözelti ortamından analiz yapan tekniklerine göre hassasiyeti yüksek sonuçlar vermektedir. Fakat analiz süresinin uzun olması ve sistemin maliyetinin yüksek olması nedeniyle atış artıklarının analizlenmesinde rutin laboratuvarlar açısından kullanımı sınırlıdır.

Metaller, fişek kapsülünde hassas patlayıcı olarak bulunduğu için, atış artıklarında metal analizi önemini korumaktadır. Son derece hassas teknikler kullanılmasına rağmen, çevreden gelebilecek ve örneklemeden kaynaklanabilecek kimyasal girişimler antimon analizini etkilemektedir. Çalışmamızda en uygun koşulların belirlenmesi ve girişime sebep olabilecek parametrelerin örneğin sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, kurşun, baryum, gümüş, klor, sülfat ve fosfat gibi element ve iyon formlarının azaltılması ya da giderilmesi açısından matriks düzenleyici olarak bazı tuzların çözeltileri araştırıldı. Örnek hazırlama basamağından gelebilecek girişim etkilerini azaltmak amacıyla, çözelti ortamına aktarmak için kullanılan asit ya da asit karışımları, karıştırma süresinin etkisi için optimizasyon gerçekleştirildi. Belirlenen en uygun çalışma koşulları altında, gerçek örnekleme yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Silahlar

Silah; uzaktan ya da yakından, canlıları öldürebilen, yaralayan, etkisiz bırakan, cansızları parçalayan, yok eden araç ve aletlerin genel isimlendirmesidir. Ateşli silahlar; fişek adı verilen özel bir şekle ve yapıya sahip olan maddeleri kovan içerisinde bulunan, barutun yanması sonucu oluşan barut gazının basıncıyla ileri doğru namlu içerisinde geçerek fırlatan silahlar olarak tanımlanmaktadır. Genel ve basit olarak ateşli silahın bileşenleri Şekil 1.1.1. de gösterilmiştir.

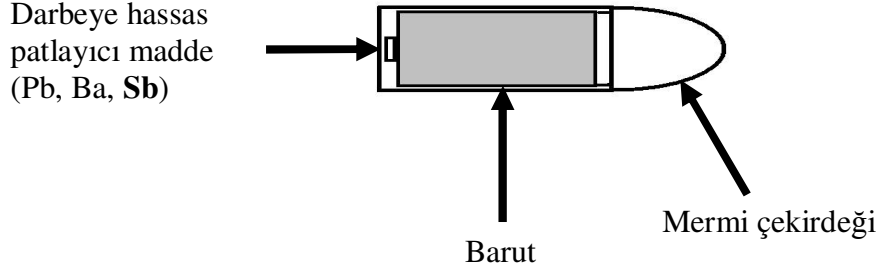


Şekil 1.1.1. Silahın Yapısı

(1-Namlu, 2-Horoz, 3-Ateşleme iğnesi, 4 Şarjör, 5-Fişek, 6-Kabza, 7-Tetik koruma çerçevesi, 8-Tetik, 9-Tutma parçası (çerçeve), 10-Kızak takımı)

1.1.1.Fişeğin yapısı

Fişek (Şekil 1.1.1.); kovan, barut, kapsül ve çekirdekten oluşan ve ateşli silahlarda kullanılan bir cephanedir.



Şekil 1.1.2. Fişeğin Yapısı

Fişek kapsülü içerisinde bulunan üç ana bileşen, ateşleme için önemli rol oynamaktadır. **Başlatıcı** olarak kurşun stefinat, keskin vuruş ve darbe tetiklemesi ile ateşleme iğnesinin fişek kapsülü ile temasını sağlamaktadır. **Oksitleyici** madde olarak baryum nitrat, yakıtın yanması için gerekli oksijeni sağlamaktadır. **Yakıt** olarak kullanılan antimon sülfür, yüksel yanma hızına sahip olması nedeniyle, mermi çekirdeğini fırlatan barutu ateşlemektedir.

1.1.2. Atış artıkları

Silahın tetiği çekildiğinde, fişek kapsülü üzerine düşen ateşleme iğnesi kapsül içerisindeki patlayıcı maddeyi patlatmaktadır. Oluşan alev yardımı ile fişek kovanında bulunan barut ateşlenmektedir. Hızla yanan barut, kovan içerisinde yüksek ısı ve gaz basıncı oluşturmaktadır. Oluşan bu basınç yardımı ile mermi çekirdeği fırlar ve boş kovan, kovan çıkış deliğinden atılır. Ateşli silahlarda, fişek kapsülleri içinde bulunan dolgu maddesi kurşun stefinat, baryum nitrat ve antimon sülfürün karışımı halinde üretilmektedir. Fişek patladığında oluşan toz bulutu içerisinde, kullanılan fişek kapsülü içerisindeki patlayıcı maddelerin artıkları, kapsül, kovan ve mermi çekirdeğine ait metal parçacıkları ile yanmış ve yanmamış barut artıkları kovan çıkış deliğine en yakın bölgelerde adsorbe olmaktadır. Bu maddeler, atış artıkları olarak isimlendirilmektedir (Akbaş 1994).

1.1.3.Neden antimon?

Literatürde, atış artıkları açısından sadece metal düzeylerinin belirlenmesinin bütünü temsil etmesi için yeterli bilgiyi sağlayamadığı belirtilmektedir. Çünkü, antimon dışındaki elementlerin çevreden bulaşma riskinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Atış artığı analizlerinde, antimon elementinin incelenmesi çevresel bulaşanlarının az olmasından kaynaklanmaktadır. Buna rağmen antimon, genellikle kurşunla birlikte olmak üzere çeşitli alaşımlar içinde bulunmaktadır. Antimonun oksitli bileşikleri, pamuk ve polyester karışımı liflerde yangın geciktirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca oto tamircileri, elektrikçi ve inşaat işçilerinin ellerinde de antimon bulunabileceği literatürde bildirilmektedir (Ramolo ve Margot 2001). Bu olumsuz özelliklerden dolayı, atış artığı alınacak kişi yada kişilerin, meslek ve hobilerinin bilinmesi doğruluk açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca örnekleme yapılan ortamın etkisinin de dikkate alınması, analiz sonuçlarının doğruluğu ve belirsizliğinin tespitinde önemli olacaktır.

1.2. Atış Artıklarını Toplama Metotları

1.2.1. Parafin ile çekme

Bu yöntemde bir boya fırçası ile şüpheli ya da şüphelilerin elleri üzerine sıcak balmumu veya parafin yüksekten eritilerek damlatılır. Parafinin donması beklendikten sonra kalıp halinde çıkarılmaktadır. Kalıbın iç yüzeyinde uygulanan, difenilamin testi ile renk değişimi incelenmektedir. Mavi rengin oluşumu nitratların tespiti açısından bir gösterge olarak kabul edilmektedir (Akbaş 1994).

1.2.2. Polivinil alkol (PVA) ile çekme

Elin, iç ve dış yüzeyine PVA maddesi fırça yardımıyla sürülmektedir. Sürme işleminden sonra ellerin üzeri gazlı bez ile kapatılır. İkinci kez PVA sürülmesi gazlı bezin eller üzerine yapışmasını sağlamak içindir. Yaklaşık otuz dakika sürede kuruma özelliği gösteren PVA materyali ellerden yavaşça çıkarılır. PVA materyali üzerine sodyum rodizonat çözeltisi püskürtülerek, oluşan kırmızı renk yardımıyla atış artıklarının varlığı tespit edilmektedir. Atış artıklarının, elden tam olarak toplanması, analiz sonucunda renklenme yardımıyla eller üzerindeki dağılımlarının görülebilmesi gibi nedenlerle avantajlı bir yöntem olacağı söylenebilir. Özellikle bu örnekleme yöntemi ile metal yüzeylerden (araba kaportası vb) de atış artıkları toplanabilmektedir (Akbaş 1994).

1.2.3. Svap alma

Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin (AAS) kullanıldığı laboratuvarlarda çok rağbet gören bir yöntemdir. Svaplama, bir asit çözeltisi ile nemlendirilen pamuklu çubuğu kuruyup artıkları kaldırıncaya kadar sürterek atış artığı toplama yöntemidir. Nitrik asit (HNO_3) yönteminde ellerdeki atış artıkları %5'lik HNO_3 ile nemlendirilen pamuklu çubukla toplanmaktadır. Her bir örnekleme bölgesi için ayrı svap çubukları kullanılarak alınan örnekler çözelti ortamına alındıktan sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinde analizlenmektedir. Nitrik asitli yöntemle örnekleme, özellikle kan bulaşmış yüzeylerde etkilidir. Atış artıklarının toplanması için kullanılan teknikler içerisinde nitrik asit ile svaplama tekniği yer almaktadır. Fakat nitrik asitten kaynaklanan alerjik deri reaksiyonları nedeniyle uygulanabilirliği açısından sorun yaratmaktadır.

1.2.4. Çözeltiye daldırma

Bir diğer örnek alma tekniği de nitrik asit ile svap alma tekniğinin, yine %5'lik HNO_3 çözeltisi içeren plastik torba içerisine, atış yapan kişinin elleri daldırarak yıkanması esaslıdır. Çözeltiye daldırma tekniği ile alınan, 24 saat sonrasında da sonuçların alındığı bildirilmektedir (Akbaş 1994).

1.2.5. Yapışkan yüzey (flaster bant) üzerine transfer etme

Son yıllarda yaygın olarak kriminal laboratuvarlarında kullanılan bir diğer örnekleme tekniği de yapışkan yüzeyli bantlar ile yüzeyden örneklemedir. Atış sonrası kişinin elleri üzerinde örnekleme için uygun olan ilgili bölgeye flaster bantların yapıştırılarak yüzeyden çekilmesi işleminin yapışkanlık etkisi gidene kadar devam edilmesidir. Bu işlem sonrasında eller üzerinden alınan örnekler çözelti ortamına aktarılmaktadır. Bu amaçla yüksek asit derişimlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çözelti ortamına geçiş süresi de örnek hazırlama açısından önemli bir parametredir. Bantlardan gelebilecek kirlilikler analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde tekrarlanabilirliği etkileyeceğinden, analiz laboratuvarlarına kör numuneyi temsil etmek amacıyla aynı yapışkan banttandır numunelerin gönderilmesinin sonuçların doğruluğu ve kesinliği açısından ne denli önemli olacağını vurgulamaktadır. Ayrıca bu teknik ile saçtan da atış artığı toplamak mümkündür. Özellikle saçtan numune alınmasına yönelik çift taraflı yapışkan bant tutturulmuş diskler (stab) kullanılmaktadır.

1.2.6. Çelik diskle toplama

Yapışkan yüzeye transfer etme tekniğinin diskler arasına yerleştirilerek de kullanılan bu teknikte, özel olarak hazırlanan çelik diskler şüpheli şahsın ellerine çok defa yapıştırılarak toplanır. Elde edilen numuneler katı üzerinden analizlenebilmek için karbon ile kaplanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenebilmektedir. Bu analiz sonuçları atış artıklarının bölgesel dağılımları hakkında bilgi vermektedir (Akbaş 1994).

1.3. Atış Artıklarının Analitik Cihazlarla Belirlenmesi

Atış artıklarının analizine ait ilk çalışmalarda, nitrat ve nitrit iyonlarının tespiti için kullanılan kimyasal testler ve elementlerin analizleri için bazı metotlar kullanılmıştır. Nitrat ve nitrit tayininde kullanılan testler dermal nitrat veya parafin testi olarak adlandırılmıştır. 1933'lü yıllarda kullanılmaya başlayan parafin testinde örnekleme için sıcak parafin ile örnek alınacak eller kaplanmaktadır. Soğuma beklenilerek el üzerinden kalıp halinde çıkarılarak renk testlerine tabi tutulmaktadır. Fakat gübre, ilaç, tırnak cilası, üre vb. oksitleyicilerin içerisinde de nitrat bulunabildiğinden analizlerin doğruluğu için hassasiyeti yüksek tekniklerin kullanımı önem kazanmaktadır. Teknolojik gelişmelerle birlikte analiz metotlarının tayin düzeylerinin daha alt seviyelere iyileştirilmesiyle, atış artıklarının

analizlenmesinde yeni analiz metotlarının kullanımı tercih edilmektedir (Ramolo ve Margot 2001).

Atış artıkları içerisinde eser düzeyde bulunan, antimon ve baryum için kullanılabilen teknik olan nötron aktivasyon analizi (NAA) ilk kez 1962`lerde uygulama alanı bulmuştur. Nötron kaynağı sağlayan bir nükleer reaktör kullanımına ihtiyaç duyması NAA analiz metodunun sınırlayıcı özelliğidir (Ramolo ve Margot 2001). Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) de eser element analizinde çözelti formu üzerinden kullanılan bir tekniktir. 1971 yılından beri kullanılmakta olan AAS tekniği, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinin (ET-AAS) gelişimi ile atış artıkları analizinde tayin sınırında gösterdiği yüksek hassasiyet nedeniyle yaygın ve pratik kullanım alanı bulmaktadır. Bu metotla atış artığı analizleri yapışkan bant tekniği ile gerçekleştirilmektedir (Ramolo ve Margot 2001). ET-AAS metodunda, programlanmış en uygun çalışma sıcaklıkları belirlendikten sonra ilgili elementin analizi kurutma, kül etme, atomlaşma basamakları üzerinden gerçekleştirilmektedir. Atomlaşma basamağı sırasında, örnek içindeki analit elementinin miktarına bağlı olarak absorpsiyon sinyali ölçülür (Schwoeble ve Exline 2000).

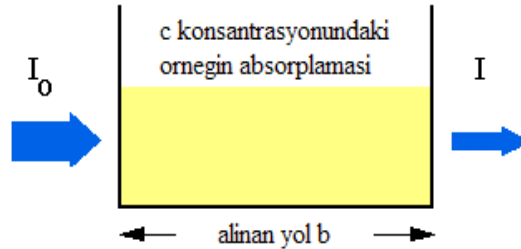
Son yıllarda yaygın olarak kullanım alanı bulan taramalı elektron mikroskobu (SEM) olarak adlandırılan analiz metodu da atış artıklarının bölgesel dağılımlarıyla ilgili bilgi vermektedir. Bu analiz metodu için yapışkan yüzeyli örnek alma tekniği kullanılmaktadır. Uygun şartlarda alınan yapışkan bantlı (*adhesive stubs*) örnek SEM metodunda elektron bombardımanına tutulmaktadır. Elektronlar enerjilerinin bir kısmını mevcut elementlere aktararak, elementlere uygun dalga boyunda X ışınları olarak yüzeyde yayılırlar. X-ışını analizörlü SEM tek bir taneciğın yapısı hakkında bilgi verebilmektedir (Ramolo ve Margot 2001). Bu cihaz 300000`e varan büyütme gücü ile tek bir atış artığı taneciğini gösterebilecek kadar duyarlı, ayrıca bu tanecikteki kurşun, antimon ve baryumun oranını belirleyecek niteliğe sahiptir. Atış artıkları analizi için kullanılan çözelti üzerinden analiz tekniklerine göre daha hassas olmasına rağmen, uzun analiz süresine ihtiyaç duyması ve diğer metotlara göre maliyetinin yüksek olması nedeniyle özellikle rutin analizlerde sınırlı kullanım alanı bulmaktadır.

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

AAS ile gerçekleştirilen analizlerde, analizlenecek elementin gaz fazdaki atomlarının uygun dalga boyunda gönderilen ışığı absorplamasının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Çalışma prensibi, ışığı absorplayan atomların, temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçişleri sırasında absorpladıkları enerji miktarı ile ölçülmektedir. Bu nedenle temel düzeyde bulunan atom sayısı önemli bir parametre olmaktadır. AAS ile gerçekleştirilen ölçümler analit derişimi ile absorplanan ışık miktarının orantılamasıyla matematiksel olarak sonuçlandırılmaktadır. Bu amaçla Lambert-Beer yasası analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Veriler yüzde geçirgenlik ya da absorbans miktarı üzerinden bağıl olarak standartlara göre değerlendirilmektedir.

1.4.1. Beer-Lambert yasası

Beer-Lambert yasası absorbans ve örnek derişimi arasındaki lineer ilişkinin hesaplanabildiği bir fonksiyondur. Beer-Lambert yasasında kullanılan matematiksel eşitlik, $A = \epsilon \times b \times c$ dir. Eşitlikte kullanılan harfler A: Ölçülen absorbansı, ϵ : dalgaboyuna bağı molar absorpsiyon katsayısını, b: Işığın katettiği yolu ve c: analit derişimini ifade etmektedir. Deneysel ölçümler genel olarak geçirgenlik (T) ile ifade edilir. Geçirgenliğin ifadesi $T = I / I_0$ 'dir. I; Işığın örnekten geçtikten sonraki şiddetini, I_0 ; Başlangıçtaki ışık şiddetini belirtirken A ve T arasındaki ilişkiyi gösteren ifade $A = -\log T = -\log (I / I_0)$ olarak verilmektedir (GENÇ 1988).

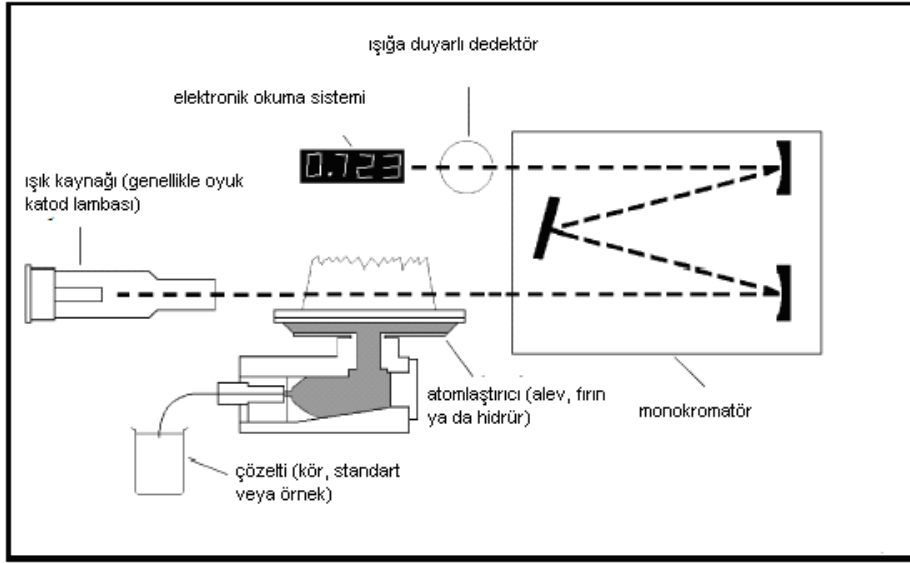


Sekil 1.4.1. Işığın bir örnek tarafından absorplanması

KAYNAK: (<http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp.dosya=560100020>, 2008)

1.4.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresinin (AAS) cihaz bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı ünitesi, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör olarak sınıflandırılabilir.



Şekil 1.4.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi bileşenleri

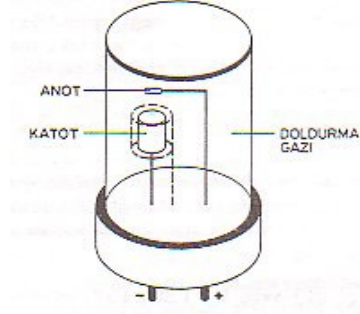
KAYNAK: ANONİM. Varian / Terra Analiz, Temel Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Kullanıcı Eğitimi Kursu.

1.4.2.1. Işık kaynakları

a) Oyuk katod lambası

AAS` de kullanılan ışık kaynaklarından yaygın olarak oyuk katod lambası (OKL) kullanılmaktadır. Oyuk katod lambası, düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş olup, analizi istenen elementin saf bileşiği veya alaşımından hazırlanmaktadır. OKL içerisinde anot ve katodu bulundurmaktadır. Katot, analizi yapılacak olan elementten yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelten yapılmıştır. Anot ile katot arasına uygulanan gerilim ile lamba içerisindeki dolgu gazının iyonlaşması sağlanmaktadır. Ortamdaki gazın

oluşturduğu iyon ve elektronlar, katot yüzeyine çarparak yüzeyden metal atomlarını kopartarak metal atomlarını uyarırlar.



Şekil 1.4.2.1. Oyuk Katot Lambası

KAYNAK: <http://www.cem.msu.edu/-cem333/week 09.pdf>, 2009

Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan atom, bu düzeyde uzun süre kararlı olarak kalamadığından temel enerji düzeyine (kararlı) geri dönmek isteyecektir. Temel enerji düzeyine dönerken, katodu oluşturan elemente ait rezonans çizgisinde enerji elde edilir. Bu nedenle analizi yapılması istenen elemente ait oyuk katot lambasının kullanılması gerekmektedir. Son yıllarda çoklu katot lambaları üretilmiş olmasına rağmen spektral girişimler ve katodun tükenmesi gibi sebeplerle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Oyuk katot lambası Şekil 1.4.2.1’de gösterilmektedir.

b) Elektrotsuz Boşalım Lambaları

AAS’de kullanılan bir diğer ışık kaynağı da elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu tip lambalar, ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını birkaç torr basınç altında argon gibi inert gaz doldurulmuş kapalı kuvars tüplerden hazırlanmaktadır. Bu lambalar elektrot içermemektedirler. Elektrot yerine, atomlar radyo frekansı veya mikrodalga tekniği ile uyarılmaktadırlar. Öncelikle argon dolgu gazının atomları iyonlaşır, bu iyonlar, uygulanan elektriksel alanın etkisi ile hızlandırılır. Hızlanan iyonlar, katı formda bulunan analizi istenen elementin atomlarına çarparak uyarılmasını sağlamaktadırlar. Elektrotsuz boşalım lambası dalga boyu 200 nm’den küçük ve uçucu özellikte olan elementler için kullanılmaktadır. OKL ile karşılaştırıldığında performanslarının az olduğu belirtilmektedir (GENÇ 1988).

1.4.2.2. Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde atomlaştırıcı ünitesi (absorpsiyon hücresi), örnekte analizi istenen elemente ait iyon, molekül ve atom buharlarının oluşturulduğu kısımdır. Atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik taneciklerin sayıları arasındaki oran sıcaklıkla orantılıdır. Temel ve uyarılmış düzeydeki atom sayıları Boltzman eşitliği ile hesaplanmaktadır.

$$N_i / N_0 = P_i / P_0 e^{-E_i/kT}$$

N_i = Herhangibir uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı

N_0 = Temel enerji düzeyindeki atom sayısı

P_i = Uyarılmış enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

P_0 = Temel enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

k = Boltzman sabiti

E_i = Uyarılma enerjisi

T = Mutlak sıcaklık

3000 K' in altında ve 500 nm`den küçük dalga boylarında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir. Kısaca absorpsiyon miktarının temel düzeydeki atom sayısına bağlı olduğu özetlenebilir.

Atomlaştırma ünitesi alevli ve elektrotermal ısıtmalı olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

a) Alevli atomlaştırıcılar

Bir alevli atomlaştırıcıda, atomlaşmanın oluşmasını sağlamak amacıyla alev kullanılmaktadır. Numune çözeltisi kapiler yardımıyla yanıcı gaz karışımı içerisine yüksek akışla taşınarak püskürtülerek aerosol oluşturularak gönderilmektedir. Öncelikle numune içerisindeki çözeltinin çözücüsü uçurularak aerosol oluşumu sağlanır ve aerosollerin içerisindeki moleküller yüksek sıcaklık etkisiyle iyon, moleküller ve atomlar halinde gaz fazda dağılım gösterirler.

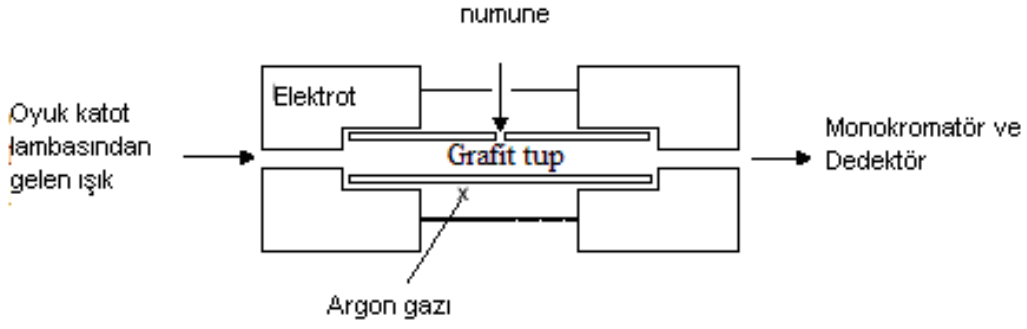
Çizelge 1.4.2.2’de alev spektroskopide kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgen olarak kullanılan karışımlar ve bunların oluşturdukları yaklaşık sıcaklık aralıkları belirtilmektedir. Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700-2400⁰C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozulan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numunelerin atomlaştırılabilmesi için, oksijen veya nitroz oksit gazları yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcı gazlar, oksijen veya nitroz oksit ile yaklaşık 2500-3100⁰C sıcaklık oluşturmaktadırlar.

Çizelge 1.4.2.2. Alevli atomlaştırıcı spektroskopide, yanıcı gazlar, yükseltgenler ve gözlenen sıcaklıklar

| Yanıcı | Yükseltgen | Sıcaklık |
|-----------|---------------------------------|-----------|
| Doğal gaz | Hava | 1700-1900 |
| Doğal gaz | Oksijen | 2700-2800 |
| Hidrojen | Hava | 2000-2100 |
| Hidrojen | Oksijen | 2550-2700 |
| Asetilen | Hava | 2100-2400 |
| Asetilen | Oksijen | 3050-3150 |
| Asetilen | Nitroz Oksit (N ₂ O) | 2600-2800 |

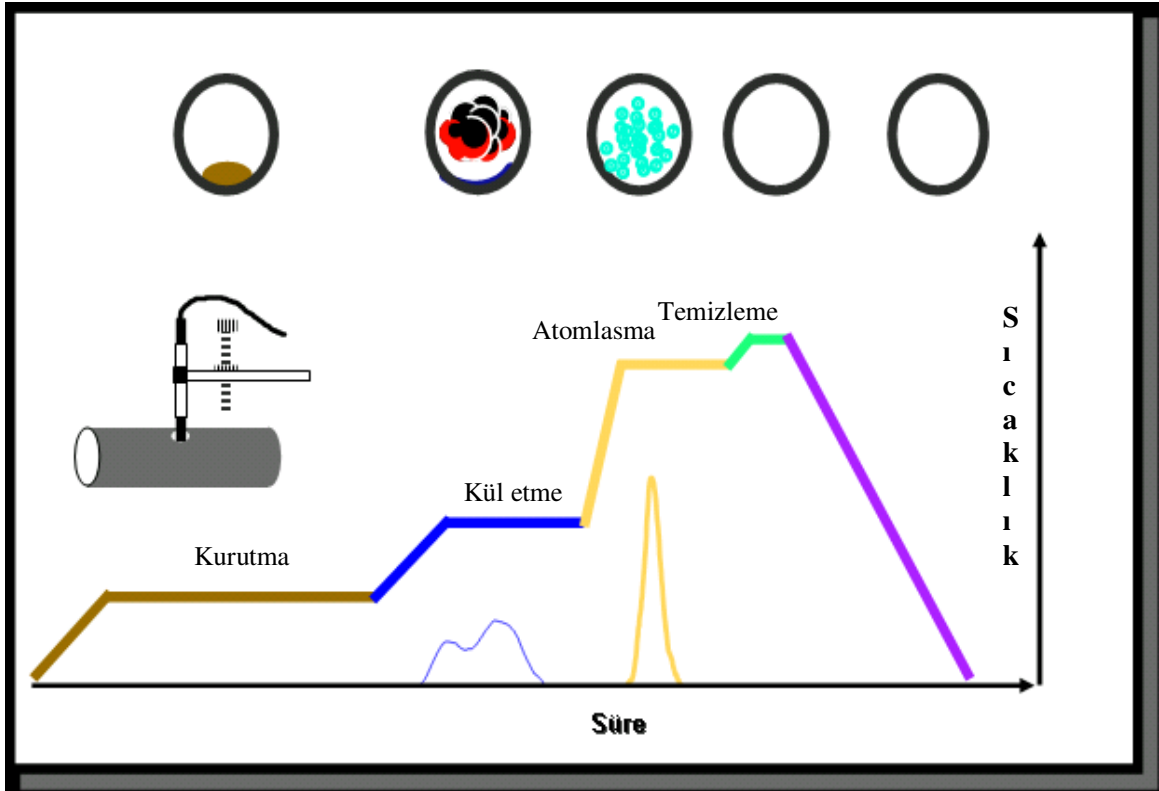
b) Elektrotermal ısıtmalı atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde atomlaştırıcı olarak alev ünitesi dışında geliştirilmiş olan ve elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan ünite atomlaştırma amacıyla kullanılmaktadır. Bu ünite elektriksel direnç yardımıyla 3000⁰C`ye kadar kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı olmasına karşın tayin sınırı açısından daha düşük düzeylerde sonuç vermesi nedeniyle avantajlıdır. Özellikle metal elementlerinin analizinde ng/mL düzeyinde sonuçlar vermesi nedeniyle eser analizlerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır.



Şekil 1.4.2.3. Grafit tüp

Elektrotermal ısıtmalı atomlaştırma üniteli atomik spektrometrede, atomlaştırma temelde dört (4) basamak (kurutma, kül etme (piroliz), atomlaştırma ve temizleme) üzerinden gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.4.2.4. Atomlaştırma fırın sıcaklık programı basamakları

KAYNAK: ANONİM. Varian/Terra Analiz, Temel Atomik AbsorpsiyonSpektroskopisi Kullanıcı Eğitimi Kursu

Kurutma Basamağı

Örnek grafit küvet içerisine enjekte edildikten sonra, örneğin hazırlandığı çözücünün kaynama noktası veya buna yakın sıcaklıklarda uzaklaştırılması sağlanır. Genellikle bu amaçla 80-200 °C sıcaklık değerleri kullanılmaktadır. Çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılırken örnek içerisindeki diğer bileşenlerin grafit tüp yüzeyinde katı faz olarak birikmesi sağlanır.

Kül etme Basamağı (Piroliz)

Analiz edilecek elementin oksit formlarının oluşturulduğu basamaktır. Kül etme incelenen elementin uçuculuğuna ve matriksin organik içeriğine bağlı olarak sıcaklık değerinin seçilmesi gerektiği bir basamaktır. Kül etme sıcaklığı bu nedenle matriks ve incelenen elementin özelliklerine bağlı olarak genellikle 350-1600 °C arasında deneysel olarak belirlenir.

Atomlaşma Basamağı

Atomlaşma, kül etme basamağında oluşturulan ilgili elementin oksitlerinin buharlaştırılması amacıyla yüksek sıcaklığa çıkılan üçüncü basamaktır. Buharlaşma sırasında oluşan serbest atom, molekül ve moleküler iyon bulutlarının (buharlarının) oluşturduğu bölge üzerinden geçirilen ilgili elementin radyasyonu yardımıyla atomik absorpsiyon ölçümleri yapılmaktadır. Uygulanan atomlaşma sıcaklığı, elementin kül etme basamağında oluşan oksit formlarından atomlaşması için gereken enerjinin karşılığıdır. Kolay atomlaşabilen elementler için düşük sıcaklık ve kısa süreli atomlaşma zamanı kullanılarak grafit küvetin daha uzun sürelerde kullanılması sağlanabilir. Atomlaşma basamağı için kullanılan sıcaklık değerlerine bakıldığında kadmiyum için 1800 °C ve bor için 3000 °C'lik sıcaklıklar kullanılmaktadır (ANONİM, AAS-Theory1531).

Temizleme Basamağı

Grafit küvet içerisinde matriksten kaynaklanan analit dışında kalan kalıntıların ortamdan uzaklaştırılmasının sağlandığı ve yaklaşık 3000-3200 °C'de sıcaklıkların kullanıldığı basamaktır. Özellikle grafit örgüsü içerisine inebilen oksit veya diğer formdaki analitin hafıza

etkisini (memory effect) gidermek veya en aza indirmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu basamak tekrarlanabilirliği ve kesinliği direkt olarak etkilemektedir.

1.5. AAS Girişim Etkileri

AAS ile analiz yönteminde karşılaşılabilecek girişimler, analizi istenen elementin atomik sinyali üzerinde pozitif veya negatif etkilerden kaynaklanmaktadır. Söz konusu girişimler analiz sonuçlarının doğruluğu ve kesinliğini de olumsuz etkileyebilmektedir.. Girişim etkileri genel olarak üç (3) ana grupta özetlenmektedir.

1.5.1. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimlerle ilgili temel problemler yüzey gerilimi ve viskozite olarak sınıflandırılabilir.. Viskozite ve yüzey gerilimi, çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan işlemlerde tekrarlanabilirliği ve doğruluğunu etkilemektedir. Belirtilen fiziksel özellikten kaynaklanan girişim etkisinin giderilmesi amacıyla; örnek hacminin azaltılması, kurutma basamağının süresinin uzatılması ve örneğin hızlı bir şekilde aniden uçuculaştırılması (Hot injection uygulanması) işlemleri uygulanabilmektedir.

Viskozitesi çok yüksek olan numuneler için bu fiziksel girişim özellikle otomatik örnekleyicinin kullanıldığı analiz sistemlerinde tekrarlanabilirlik açısından negatif etkide bulunmaktadır. Çünkü otomatik örnekleyicinin kapilerinde az örnek alınmasına veya kapilerin dış yüzeyinde kalıntıların kalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca her enjeksiyonda bu miktar farklılık göstereceğinden, tekrarlanabilirliğin azalmasına neden olmaktadır. Sorunun giderilmesi amacıyla daha düşük viskoziteye sahip başka bir çözücü ile numunenin seyreltilmesi işleminden yararlanır.

Eğer organik çözeltiler düşük viskoziteye sahipse, düşük yüzey geriliminden dolayı grafit küvet içinde dağılma eğilimindedirler. Bu da doğruluk ve kesinliği azaltmaktadır.. Örneğin ani uçuculaştırılması (Hot injection) işlemi ile örnek, önceden ısıtılmış grafit küvete enjekte edilir. Bu işlemle çözücü hızlıca buharlaştırılabilir ve düşük yüzey geriliminden kaynaklanan etki azaltılmış olur. Ayrıca bu işlem analiz süresinin kısalmasını da sağlamaktadır.

1.5.2. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, absorpsiyon hücreesindeki temel enerji düzeyindeki atom konsantrasyonunun değişmesine neden olan reaksiyonların tümü olarak tanımlanmaktadır. Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresinde (ET-AAS) kimyasal girişim iki ana grupta sınıflandırılmıştır (iZGİ 2001).

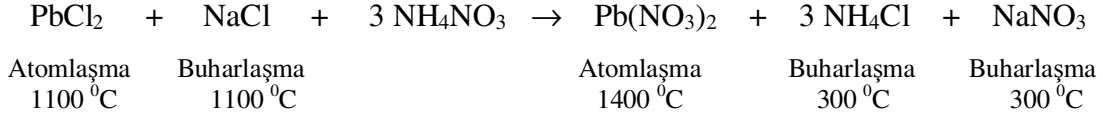
-Uçucu bileşenlerin oluşumu (Atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan örnek bileşenlerinin tamamen veya kısmen uçarak kaçmasına neden olarak negatif hataya sebep olmaktadır).

-Kararlı bileşenlerin oluşumu (Atomlaşma sıcaklığında tamamen ya da kısmen atomlaşmayan bileşenlerin oluşumu negatif hataya sebep olmaktadır).

Kül etme basamağında element kaybını önlemek için uçucu bileşik oluşumları engellenmelidir. Birçok metal klorürleri bu eğilimi kanıtlamaktadır. Metali yüksek sıcaklıklarda daha kararlı tutabilecek başka bileşiklere dönüştürmek için matriks düzenleyiciler kullanılabilir. Örneğin $BaCl_2$ için maksimum kül etme sıcaklığı $900\text{ }^{\circ}C$ iken BaO için minimum kül etme sıcaklığının $1500\text{ }^{\circ}C$ olduğu bildirilmektedir (ANONİM, AAS-Theory1531). Analiz metodu geliştirilmesinde örnek hazırlama sırasında kullanılacak olan asit veya asit karışımlarının yukarıda belirtilen sebepten dolayı önemli olacağı açıktır. Örneğin hidroklorik asit, uçucu bileşik oluşumuna sebep olacağından kullanımından kaçınılmalıdır.

1.5.2.1. Kimyasal girişimin giderilmesi

Uçucu bileşik oluşumuna bağlı olarak örnek kaybı gibi problemlerle karşılaşılmaktadır. Örnek, uygun bir bileşikle reaksiyona girerek, atomlaşma sıcaklığı azaltılabilir veya arttırılabilir. Örnek olarak, kurşun klorürün atomlaşma sıcaklığı $1100\text{ }^{\circ}C$ iken karmaşık matriks içerisinde yüksek kül etme basamağında kayıplar gözlenebilir. Ortama eklenen amonyum nitrat ve sodyum klorür etkisiyle atomlaşma sıcaklığı $1400\text{ }^{\circ}C$ 'ye arttırılabilir. Reaksiyon ve sıcaklık değişimleri aşağıda gösterilmektedir.

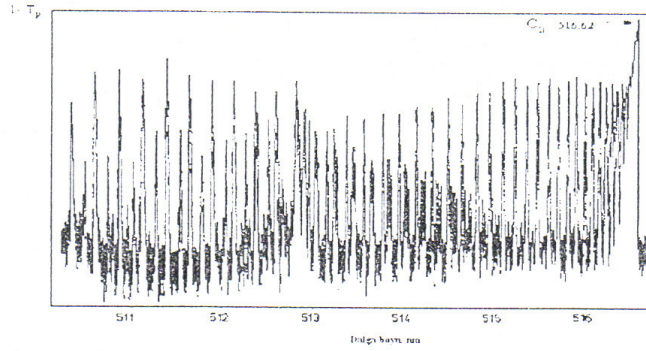


Kurşun klorür 1100 °C'de atomlaşmaktadır. Ancak belirtilen sıcaklıkta NaCl de buharlasacaktır. Analiz ortamına NH₄NO₃ eklenmesi ile kurşun nitrat oluşumu üzerinden kurşunun atomlaşma sıcaklığı arttırılmaktadır. Böylece düşük kül olma sıcaklığına sahip iki yeni bileşik oluşturulur.

1.5.3. Spektral girişimler

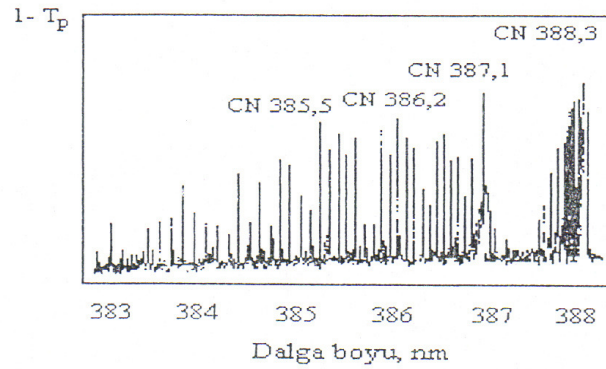
Tayini istenen elementin rezonans çizgisinin herhangi bir radyasyon ile çakışması veya etkilenmesi hali olarak tanımlanmaktadır. Girişime neden olabilecek radyasyon, spektral çizgi veya bant yapısında olabilmektedir. Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresinde spektral girişimler;

- Grafitin ısıtılmasıyla oluşturduğu radikallerden,
- Koruyucu gaz ile grafit arasındaki etkileşmelerle oluşan radikallerden,
- Örnek bileşenlerinden oluşan atom ve moleküllerin oluşturduğu spektrumlar olarak belirtilmektedir (İZGİ 2001).



Şekil 1.5.3.1. 2900 °C de grafit fırında C₂ bantlarına ait spektrum

KAYNAK: İZGİ, B. 2001 Biyolojik ve Gıda Örneklerinde Selenyum Tayini ve Fraksiyonlama (Türlendirme) Çalışmaları, Doktora Tezi. s.31.



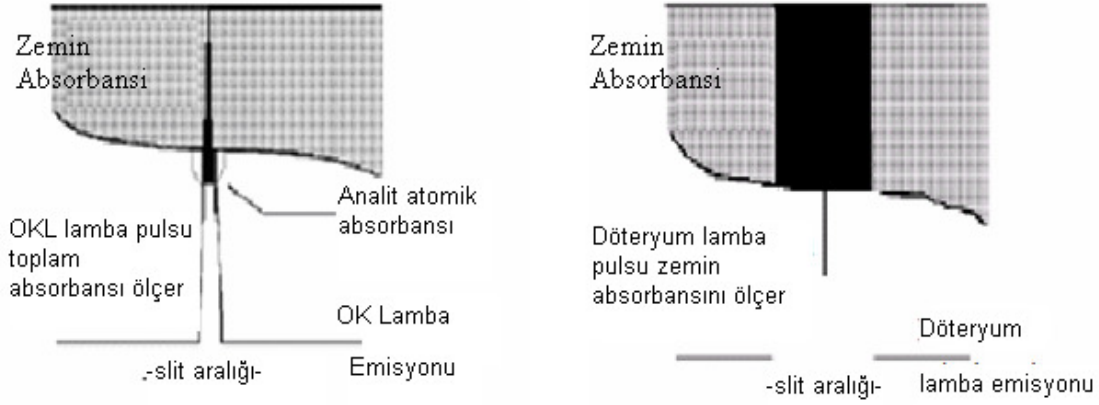
Şekil 1.5.3.2. 2600⁰ C de grafit fırından alınan CN emisyon bantlarına ait spektrum

KAYNAK: İZGİ, B. 2001 Biyolojik ve Gıda Örneklerinde Selenyum Tayini ve Fraksiyonlama (Türlendirme) Çalışmaları, Doktora Tezi. s.31.

Örnek yapısından kaynaklanan spektral problemlerden gelen girişim etkilerinin tamamen veya kısmen giderilmesi amacıyla; Sürekli ışık kaynağı (D₂- Döteryum), Zeeman metodu ve Smith-Hieftje olarak isimlendirilen zemin düzeltme yöntemleri kullanılmaktadır.

1.5.3.1. Sürekli ışık kaynağı (D₂- Döteryum) zemin düzeltme metodu

Bu teknikte, döteryum lamba, ultraviyole bölgesindeki sürekli ışın kaynağını oluşturmaktadır. Sürekli ışın kaynağı ve oyuk katot lambasından gelen ışınlar yol üzerinde bulunan frekans kesicinin tasarımı yardımıyla, grafit-küvet atomlaştırıcı ünitesi içerisinden sıra ile geçebilmektedir.. Sonuçların değerlendirilmesinde, Döteryum ışınının absorbansı, analit ışınının absorbansından çıkarılmaktadır.. Numune atomları tarafından absorplanan sürekli ışın kesrinin ihmal edilebilmesi için slit genişliği, uygun bir aralıkta tutulur. Bu da, atomlaşmış numune içinden geçişte, sürekli ışının gücündeki azalmayı, yalnızca numune matriks bileşenleri tarafından saçılmayı veya geniş bant absorpsiyonu oluşumunu yansıtmaktadır. Bu işlemler sonucunda zemin düzeltmesi yapılır. Döteryum zemin düzeltme etkisi, genel olarak bir sinyal üzerinden, Şekil 1.5.3.1.1. de özetlenmiştir (ANONİM. AAS-Theory1531).



a) Zemin ve atomik sinyal

b) Zemin sinyali

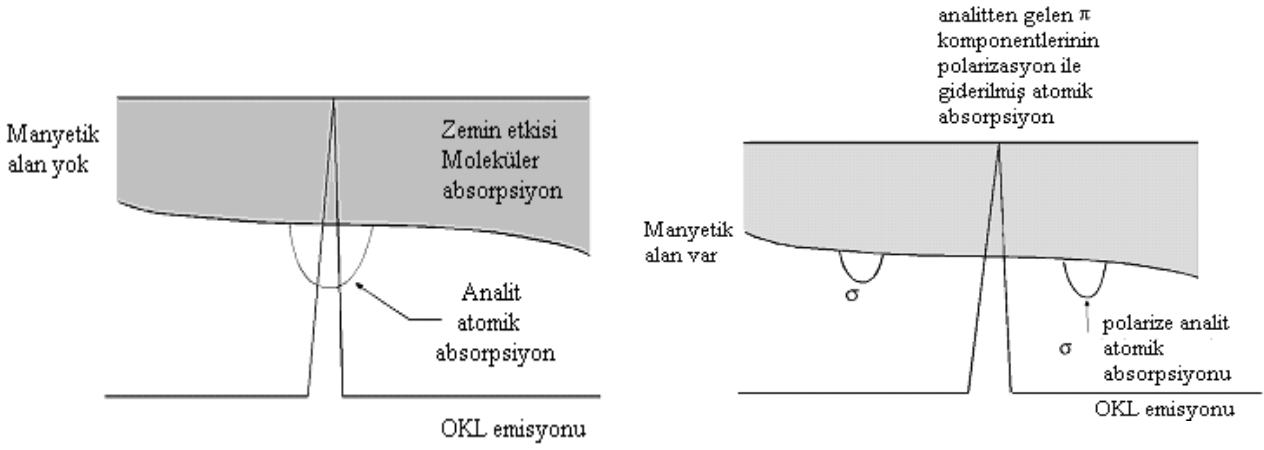
Sekil 1.5.3.1.1. Döteryum zemin düzeltme prensibi

KAYNAK: ANONİM. AAS-Theory1531_c13, s. 19.

1.5.3.2. Zeeman zemin düzeltmesi

Bir atomik buhar, kuvvetli manyetik alan (≈ 10 kG) içerisinde oluşturulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde, her bir elektronik geçiş içerisinde çok sayıda absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açabilen yarılmalar gözlenmektedir.. Oluşan yeni çizgilerin absorpsansları toplamı, onları oluşturan orjinal çizginin absorpsansına eşittir ve bu çizgiler birbirlerinden 0,01 nm kadar farkla ayrılmaktadır.. Bu olay genel olarak atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanmaktadır.. Absorpsiyona yol açan elektronik geçişin türüne bağlı olarak, birçok farklı yarıma tipi ortaya çıkmaktadır.. Tekli (Singlet) yarıma tipi, bir merkez veya π çizgisi ve iki eşdeğer σ çizgisini kapsamaktadır. Merkezdeki π çizgisi orjinal çizgi ile çakışır ve bu çizginin absorpsansı, her σ çizgisinininkinin iki katıdır. Çoklu geçişler için, daha fazla π ve σ çizgileri oluşmaktadır (Şekil 1.5.3.2.1.a).

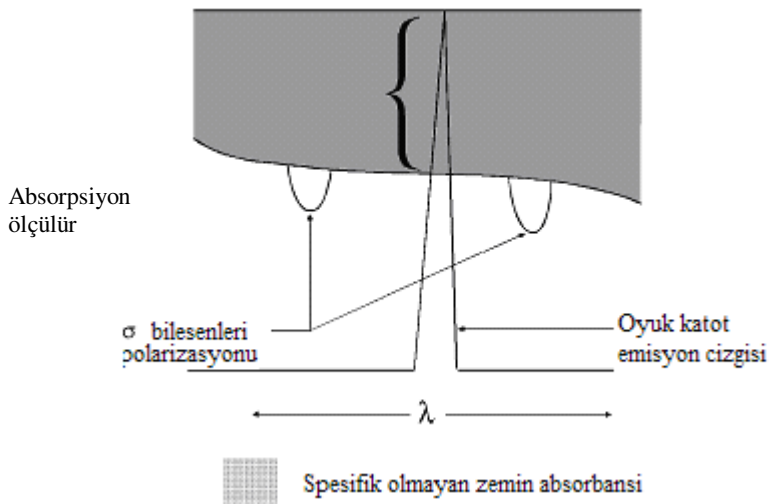
Atomik absorpsiyon cihazlarında Zeeman zemin düzeltme uygulamaları, iki tip absorpsiyon piki üzerinden açıklanabilmektedir.. π piki yalnızca dış manyetik alana paralel yönde düzlem polarize olan ışını absorplarken, σ pikleri alana 90° de polarize olan ışını absorplamaktadır.



Şekil 1.5.3.2.1.a) Zeeman zemin düzeltme prensibi

KAYNAK: ANONİM. AAS-Theory1531_c13, s. 22.

Zeeman etkisi, manyetik alan varlığında, atomik spektral çizgilerin yarılması ve polarizasyonu olarak kısaca ifade edilebilmektedir. Manyetik alanın zemin absorpsiyonuna sebep olan moleküler türler ve tanecikler üzerinde küçük bir etkisi vardır. Zeeman metodu, zemin düzeltmesini sağlamak için manyetik alandan yararlanmaktadır. Manyetik alan yokluğunda (with the magnet off), toplam absorbans ölçülmektedir.. Atomlaştırıcıya manyetik alan uygulanması sonucunda spektral çizgilerde yarıma gerçekleşir ve sadece zeminden kaynaklanan absorbans ölçümü yapılabilir. Bu iki absorbans ölçümünden yararlanarak atomik absorbans hesaplanabilmektedir (Şekil1.5.3.2.1.b).

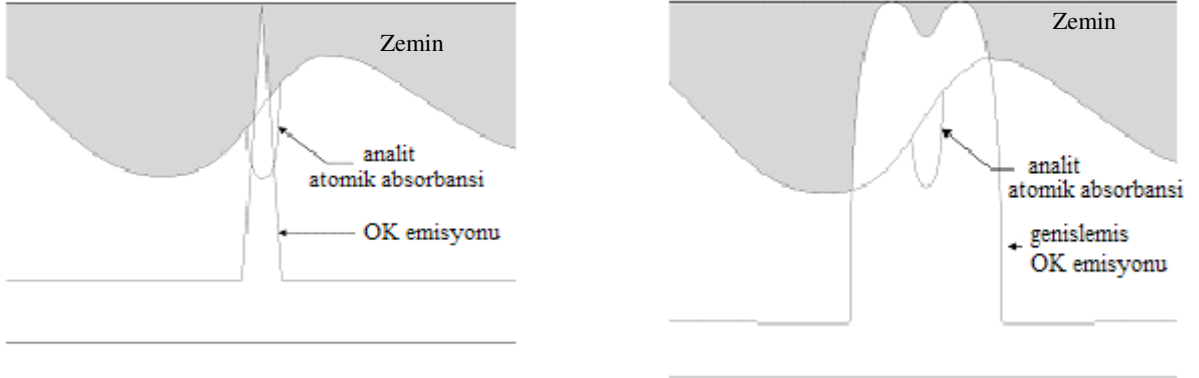


Şekil 1.5.3.2.1 b) Manyetik alan olmadığında toplam absorbans ölçümü

KAYNAK: ANONİM. AAS-Theory1531_c13, s. 23.

1.5.3.3. Smith Hieftje zemin düzeltme

Bu metod, oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığı zaman lambadan yayılan ışının self-absorpsiyonu veya self-ters çevrilmesine dayanır. Yüksek akım, uyarılmamış atomların sayısını artırır ki, bunlar da uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğine sahiptir. Yüksek akımın bir başka etkisi de, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletebilmesidir. Net etki, absorpsiyon pikinin dalga boyuyla tam çakışan, pik merkezinde bir minimuma sahip bant oluşturmaktadır. Düzeltilmiş absorbans elde etmek üzere lamba, değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanmaktadır. Toplam absorbans düşük akım çalışması boyunca elde edilir ve zemin absorbansı, absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanki ikinci devre boyunca ölçülerek oluşturulur. Veri algılama sistemi, düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorbansını çıkarır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akım azaltıldığı zaman normale dönüşü, milisaniyelerde gerçekleşmektedir. Ölçüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere tekrarlanmaktadır (Şekil 1.5.3.3.).



Şekil 1.5.3.3. Smith Hieftje zemin düzeltme oyuk katot lamba hat genişletilmesi üzerine kuruludur.

KAYNAK: ANONİM. AAS-Theory1531_c13, s. 20

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Çalışmada kullanılan aletler

2.1.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Antimon analizi Varian GTA 120 model AA280Z Zeeman Zemin Düzeltmeli ET-AAS ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1.1.1.). 231,2 nm dalga boyunda 0,5 nm slit aralığında antimon oyuk katot lambası kullanılmıştır. Koruyucu gaz olarak yüksek saflıkta (% 99,9) argon kullanılmıştır. Pirolitik kaplama grafit karbon tüpleri kullanılmıştır.



Şekil 2.1.1.1. Analizlerde kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresi

2.1.1.2 Çalkalayıcı

Örnek hazırlama sırasında; GFL-3015 ORG model Mekanik Çalkalayıcı kullanılmıştır.

2.1.1.3. Karıştırıcı

Çalışmalar sırasında IKA-MS 2 VORTEX model ve ARE model ısıtmalı manyetik karıştırıcıdan yararlanılmıştır.

2.1.1.4. Terazî

Çözelti hazırlama işlemleri için AND marka GR-200 model analitik terazî kullanılmıştır. Ölçümler 0,0000 g \pm 0,0001 hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

2.1.1.5. Mikropipet

Çalışmalarda Brand marka 100-1000 mikrolitrelik mikropipet kullanılmıştır.

2.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

2.1.2.1. Kimyasallar

a) Analitik Saflıktaki Kimyasallar

- Merck, 1.00456 Der. HNO₃, %65, d=1,40 g/mL, M=63,01 g/mol
- Merck, 1.00314 Der. HCl, %37, d=1,19 g/mL, M=36,46 g/mol
- Merck, 1.,00573 H₃PO₄, %85
- Merck, 1.,00713 H₂SO₄, %95-98
- Merck, 1.00986, Etanol, d=0,790 g/mL, M=46,07 g/mol
- Carlo-Erba, H₃BO₃, M=61,843 g/mol
- SCP SCIENCE, Ag, 1000 µg/mL in/dans
- SCP SCIENCE, Ca, 1000 µg/mL in/dans
- SCP SCIENCE, Sb, 1000 µg/mL in/dans
- SCP SCIENCE, Ba, 1000 µg/mL in/dans
- SCP SCIENCE, Pb, 1000 µg/mL in/dans

- SCP SCIENCE, Fe, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ in/dans
- Merck, 1.06537 NaNO_3
- Merck, 1.05063 KNO_3

b) Sarf Malzemeler

- Pirolitik kaplama grafit karbon tüp
- Analitik saflıkta argon gazı
- Pathtech marka, 2 mL'lik polietilen vialler

2.1.2.2. Çözeltiler**a) % 8 HNO_3 çözeltisinin hazırlanması**

8 mL Merck derişik HNO_3 alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

b) 1000 ppm PO_4 çözeltisinin hazırlanması

0,07 mL Merck derişik H_3PO_4 alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

c) 1000 ppm Cl çözeltisinin hazırlanması

0,23 mL Merck derişik HCl alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

d) 1000 ppm Na çözeltisinin hazırlanması

0,37 g NaNO_3 alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

e) 1000 ppm K çözeltisinin hazırlanması

0,25 g KNO_3 alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

f) % 5'lik borik asit çözeltisinin hazırlanması

5 g H_3BO_3 alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

g) %2'lik askorbik asit çözeltisinin hazırlanması

2 g askorbik asit alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

h) %15'lik EtOH çözeltisinin hazırlanması

15 mL EtOH alınır ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanır.

2.2. Örnek Hazırlama

Örnekler, ateş eden kişinin sağ ve sol ellerinden avuç içi ve üst taraflarına 5x5 ebatlarında flaster bantın yapışkanlığı kaybolana kadar yapıştırılıp çekilmesi yöntemiyle toplandı ve bu flaster bantlar polietilen tüplere konuldu. Tüp içerisine 5 ml %8'lik NO_3 ilave edildikten sonra mekanik çalkalayıcı ile 50 rpm hızda 30 dakika boyunca çalkalandı. Örnekler viallere alındıktan sonra ET-AAS ile analiz edildi.

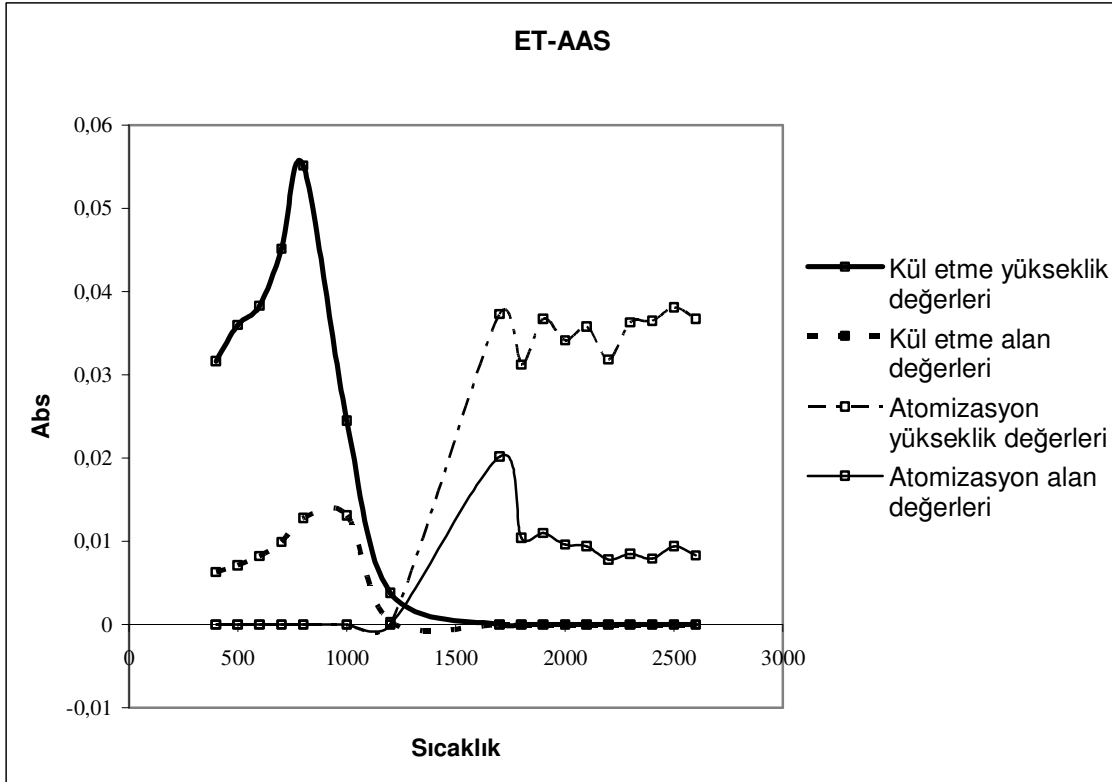
%8'lik HNO_3 ile stok standarttan seyreltilerek hazırlanan 5, 10, 20, 30 and 40 ng/mL standart çözeltiler kullanılarak, en uygun çalışma şartlarında kalibrasyon grafiği çizildi. Antimon tayini için en küçük kareler yöntemi (Linear least square (LLS)) hesaplamaları kullanıldı. HNO_3 , H_2O_2 , $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ ile çeşitli konsantrasyonlarda asit karışımları örnek hazırlanması amacıyla kullanıldı. Girişim etkisini görebilmek için söz konusu asit karışımlarıyla hazırlanmış 10 ng/mL antimon standardına ait atomik sinyaller incelendi. Ayrıca 1-200 mg/L aralığında gümüş, kalsiyum, baryum, kurşun, demir, sodyum, fosfat, sülfat ve klorür içeren sentetik çözelti üzerinden antimon analizi yapıldı. Gözlemlenen sonuçlar üzerinden geri kazanım verileri hesaplanarak bütünü temsil eden ve girişime neden olan yapıları içeren sentetik model çözeltisi hazırlandı. Sentetik model çözeltisi olay yerinden örnek alma sırasında gelebilecek safsızlıkları temsil etmektedir.

1 mL %5'lik Borik asit ile ıslatılan sargı bezi ve pamuklu çubuk ile atış yapıldıktan sonra ellerden birinci paragrafta belirtilen bölgelerden sıyırma ile örneklendi. Bu işlem, eller yıkandıktan sonra tekrar atış yapılarak üç örnekleme ile tamamlandı. Alınan örnekler 4 mL HNO_3 içerisine alınarak en uygun analiz şartlarında antimon açısından analizlendi.

3.Araştırma Sonuçları

3.1. En Uygun Çalışma Koşulları

Fırın sıcaklık programı 10 ng/mL antimon standardı kullanılarak, atomlaşma ve kül etme sıcaklıkları ayrı ayrı değiştirilerek tespit edildi. Şekil 3.1.1.`de en uygun fırın çalışma koşulları özetlenmektedir. Ayrıca Çizelge 3.1.1.`de de optimum sıcaklık programı belirtilmektedir.



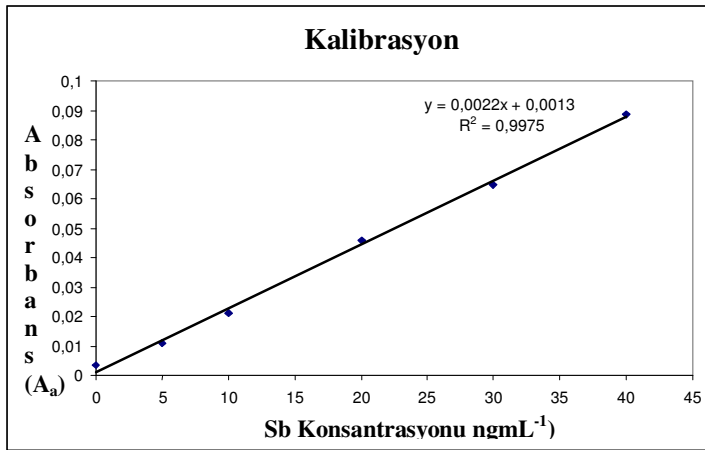
Şekil 3.1.1. Antimona ait sıcaklık profili

Sıcaklık profili grafiği incelendiğinde pik yüksekliklerine göre analiz sonuçlarının değerlendirilmesi tekrarlanabilirlik açısından uygun görülmemektedir. Bu nedenle çalışmamızda pik alanlarının sayısal değerlerinden yararlanılarak analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.1.1. Sb için optimum sıcaklık programı

| Basamak | Sıcaklık (°C) | Süre (s) | Gaz akışı (L/min) |
|---------|---------------|----------|-------------------|
| 1 | 95 | 5.0 | 0.1 |
| 2 | 120 | 25.0 | 0.3 |
| 3 | 700 | 30.0 | 0.3 |
| 4 | 1800 | 4.0 | 0.0 |
| 5 | 2300 | 3.0 | 0.3 |
| 6 | 40 | 20.9 | 0.3 |

ET-AAS ile Sb analizi için en uygun sıcaklık programı kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1.2.'de verilmektedir.

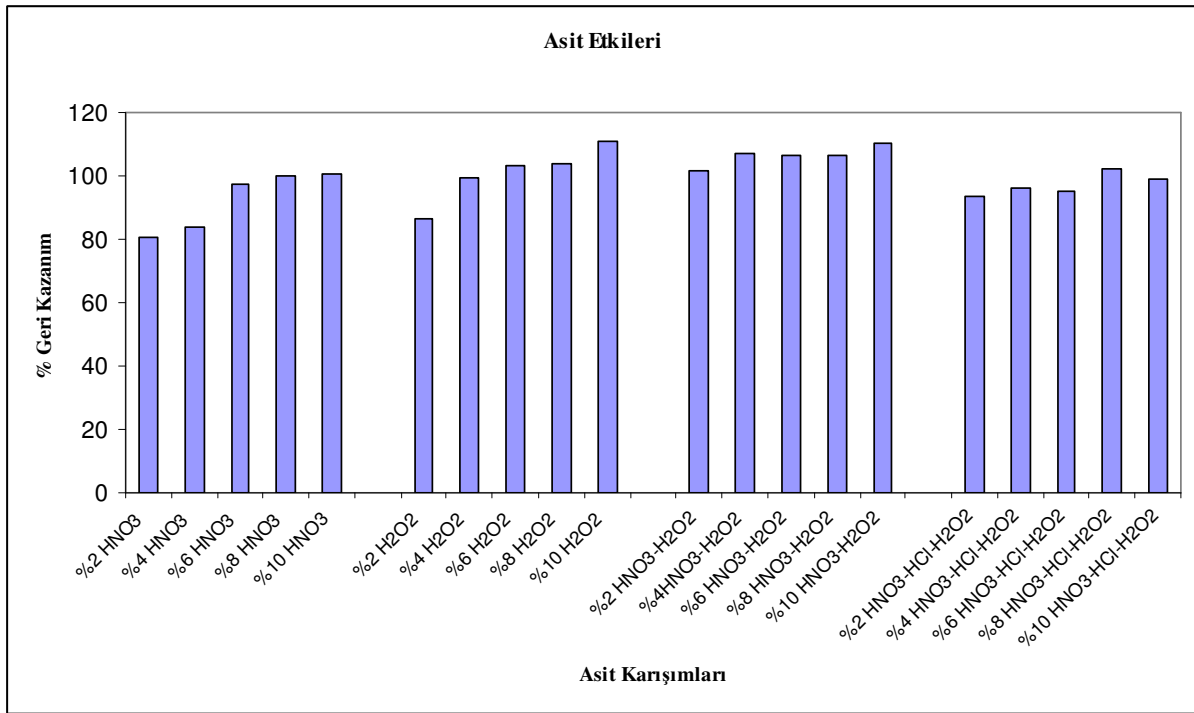
**Şekil 3.1.2.** Kalibrasyon Eğrisi

IUPAC standardında belirtilen tayin sınırı (LOD) ve tayin miktarı (LOQ) değerleri [LOD; ölçümün standart sapmasının üç (3) katı alınarak kalibrasyon eğrisinin eğim değerine bölünerek ve LOQ; ölçümün standart sapmasının on (10) katı alınarak kalibrasyon eğrisinin eğim değerine bölünerek hesaplanmaktadır.] sırasıyla 0,4 ve 1,3 µg/L olarak hesaplanmıştır

3.2. Girişim Etkisi

3.2.1. Asit ve asit karışımları

Antimon analizi için örnek hazırlama basamağında kullanılan veya kullanılacak olan asit veya asit karışımlarının etkisini belirlemek amacıyla çeşitli asit ve karışımları üzerinden çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2.1’de özetlenmektedir.



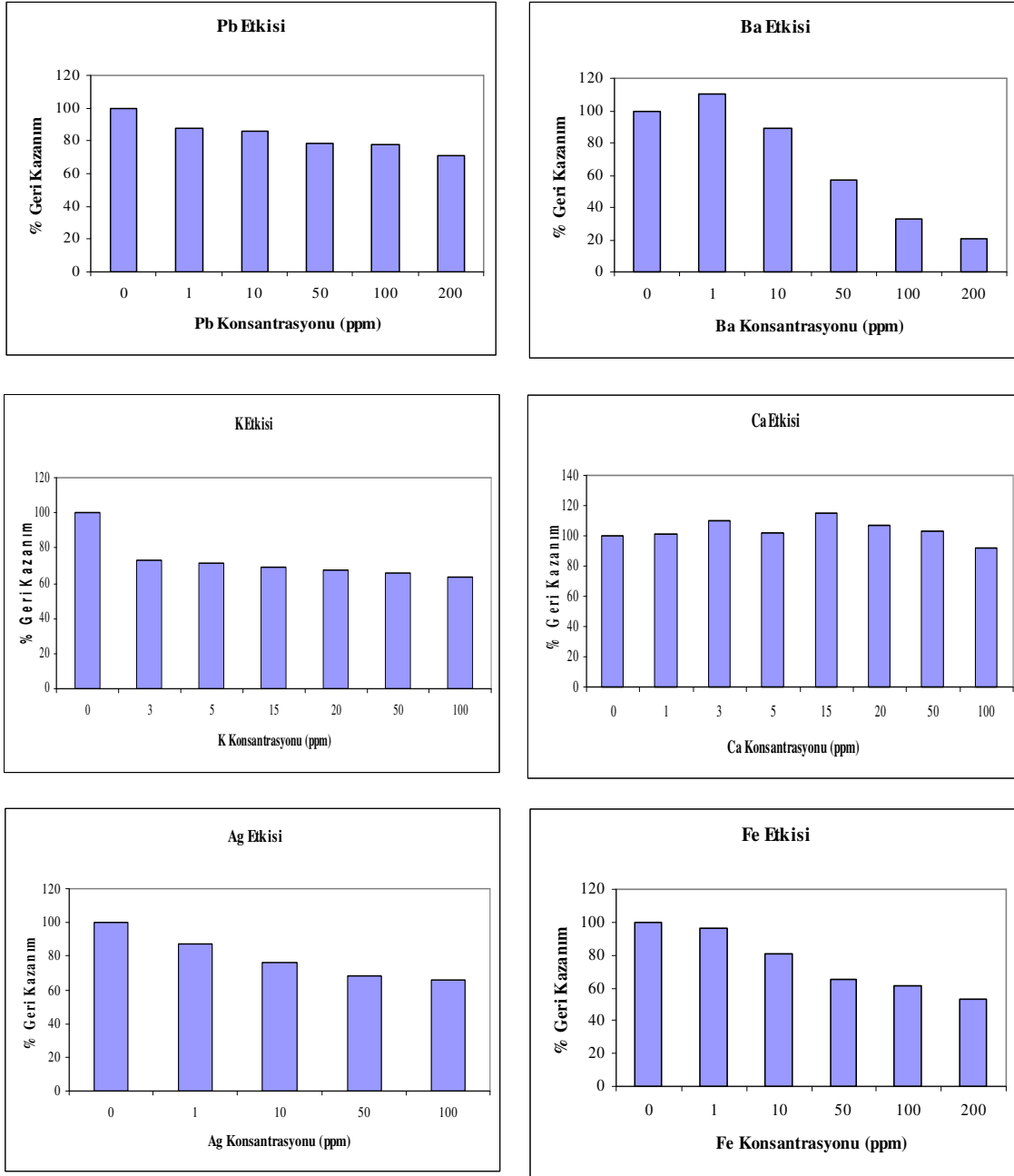
Şekil 3.2.1. Sb % Geri Kazanımına asit karışımı etkisi

Asit etkilerine ait Şekil 3.2.1. incelendiğinde düşük derişimlerde geri kazanım verimlerinin az olması, atomlaşma mekanizması açısından grafit küvet içerisinde oluşan formların aynı yapı üzerinden olmaması ile açıklanabilir. Nitrik asit ve peroksit oksitleyici özellikleri nedeniyle antimon oksitlerinin oluşumunu desteklediği için geri kazanım verimlerinde büyük farklılıklar gözlenmemiştir. Nitrik asit, hidroklorik asit ve peroksit karışımı incelendiğinde, antimon sinyali üzerinde klorür etkisini diğer iki asidin baskıladığı görülmektedir. Yükseltgeyici özellikleri olan asitlerin yoğun olarak kullanılması, grafit küvetin yüzey performansını değiştireceğinden dolayı tekrarlanabilir sonuçlar elde

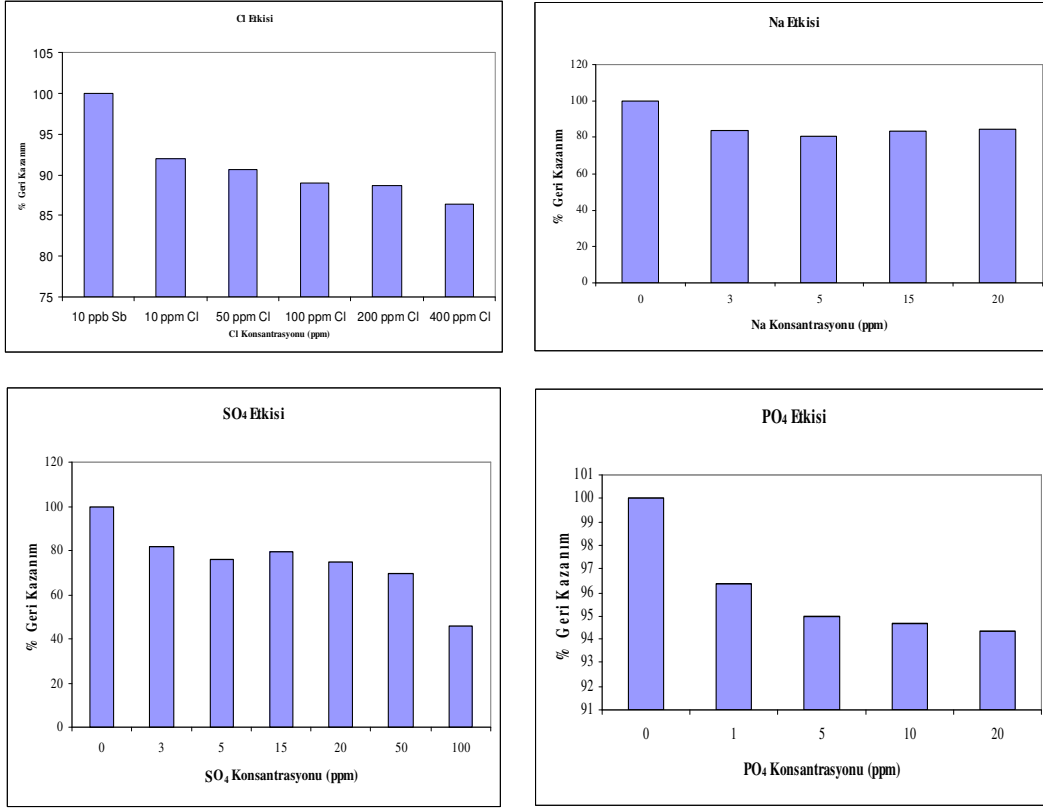
edilmesinde olumsuz etkide bulunabilir. Bu bilgiler dikkate alındığında % 8'lik nitrik asit ile örnek hazırlamanın uygun olacağı görülmektedir.

3.2.2. Çevre kaynaklı kirlilikler

Bir analizin hassasiyetini azaltan kimyasal ve fiziksel etkilere girişim adı verilmektedir. Atomlaşma sırasında tamamen uzaklaştırılmamış yapılar bileşik oluşturarak, nötral atomların oluşmasını engellemektedir. Bu tip bir girişim, belli bir derişimdeki analit için ölçülen absorbansın değişmesine sebep olan, en sık rastlanan girişimdir (ANONİM, Varian/Terra Analiz). Çalışmada öncelikle, insan terinden gelen Na, Cl, PO₄ ve K ile silahın yapısında ve ortamda bulunabilen Pb, Ba, Ag, Fe, Ca ve SO₄ gibi metal ve bileşiklerin Sb derişimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 10 ng/mL antimon çözeltisi üzerine, 1-400 mg/L derişim aralığında hazırlanan yukarıda adı geçen metal ve bileşikleri ayrı ayrı eklenmiştir. Girişime sebep olabilecek kimyasal türlerin artan derişimine karşın Sb'a ait atomik sinyal üzerindeki yüzde değişimleri incelenmiş olup yüzde geri kazanım üzerinden ifade edilmiştir. Gözlemlenen değişimler Şekil 3.2.2.1 ve Şekil 3.2.2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2.2.1. Geri kazanım değişimleri



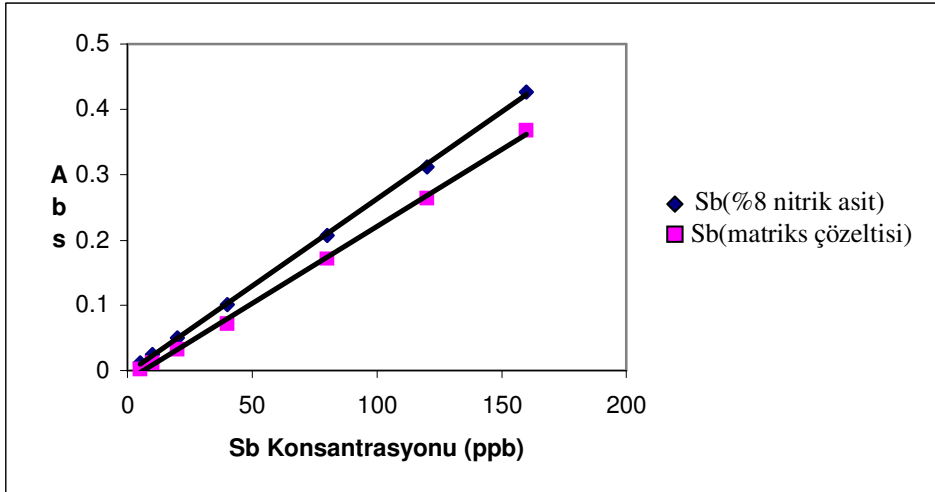
Şekil 3.2.2.2. Geri kazanım değişimleri

Şekil 3.2.2.1. ve 3.2.2.2' de artan Pb ve Cl konsantrasyonu ile Sb yüzde geri dönüşümün azaldığı görülmektedir. Çözeltide 10mg/L Ba varken, Sb yüzde geri dönüşümünde ilk büyük düşüş görülmekte ve Ba konsantrasyonu 200 mg/L iken %20'ye düşmektedir. K konsantrasyonu 3 mg/L iken Sb % geri dönüşümü %70'e düşmekte fakat, bunun dışında K konsantrasyonu sonucu çok fazla etkilememektedir. Sb yüzde geri dönüşümü, artan Ag, Fe, SO₄ ve PO₄ ile orantılı olarak azalmaktadır. Na ve Ca konsantrasyonu ise Sb değerinde ciddi bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Gümüşün amalgam oluşturma özelliği ve gümüş klorür olarak çökme etkisi nedeniyle antimon sinyallerinde azalma görülmektedir. Na'un etkisi ise kaynama noktası antimon oksitlere göre yüksek olan sodyum oksit oluşumu nedeniyle tutuklama etkisiyle açıklanabilir. Sülfat ve fosfatın da gümüş klorürde olduğu gibi çökerek ve tutuklama ile antimon sinyalindeki azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Klorürün uçuculaştırma etkisi antimon açısından dikkate alındığında diğer elementlere göre daha az olmaktadır. Bu özelliği literatür çalışmalarında küvet içerisinde antimon oksit oluşumlarının antimon klorür oluşması durumunda tutuklama etkisi yanında yüksek atomlaşma sıcaklıklarında grafit örgüsü içerisinde tutuklanabildiği ile açıklanmaktadır (FRECH ve ark.1985, RÜDORFF 1959, LOPEZ-GARCIA ve ark. 1997).

3.2.3. Matriks düzenleyici kullanarak girişim etkisinin giderilmesi

Matriksten gelen bileşenlerin etkisiyle bileşikler kül etme işlemi sırasında Sb ile uçucu bileşikler oluşturarak, Sb'nin atomlaşma basamağından önce grafit küvetten uzaklaşmasına sebep olabilir. Kül etme ve atomlaşma basamaklarının kontrolü için bir matriks düzenleyici kullanmaya ihtiyaç duyarız. Matriks düzenleyici kullanarak, yüksek kül etme sıcaklığında analit kaybını önleyebilir ve geniş zemin sinyaline sebep olan molekülleri engelleyebiliriz.

Sb sinyali üzerinde en çok girişim yapan miktarlar kullanılarak, bir sentetik matriks çözeltisi hazırlandı. (10 ppm Fe, 3 ppm K, 3 ppm Na, 3 ppm SO₄, 1 ppm Ag, 10 ppm Ba, 10 ppm Pb, 10 ppm Cl, 3 ppm PO₄). Matriks düzenleyici olarak borik asit ve askorbik asit çözeltileri kullanılarak, Sb sinyalinin ne kadar iyileştirilebildiği gözlemlendi (Şekil 3.2.3.).



Şekil 3.2.3. Absorbans üzerinde matriks çözeltisi etkisi

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Dash ve arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu çalışmada, yüksek saflıktaki antimon içerisinden indiyum tayininde borik asidin kullanılmış olması dikkat çekicidir. Antimonun etkisini azaltmak amacıyla kullanılmış olan borik asidin antimon analizinde kullanılabilirliğini görmek açısından ilk kez denenmiş olması nedeniyle yapılan çalışmanın, antimon analizinde kullanılacak yeni matriks düzenleyici açısından orjinallik getireceği açıktır.

Çizelge 3.2.3 den görüldüğü üzere gerçekleştirilen analizlerde kullanılan matriks düzenleyiciler içerisinde, özellikle 40 ng/mL'in altındaki derişimler için, %5 borik asit çözeltisinin etkisinin en iyi olduğu belirtilebilir. Buna rağmen kompleks bir matriks model çözeltisinde askorbik asidin matriks düzenleyici olarak kullanılmasının avantaj getirmediği görülmektedir.

Çizelge 3.2.3. Matriks düzenleyicilerle Sb % geri dönüşüm (n=3)

| Matriks düzenleme çözeltilisi | Konsantrasyon için yüzde geri dönüşüm aralıkları (ng/ mL) | | | |
|-----------------------------------|--|-------|-------|-------|
| | 5 | 10 | 20 | 40 |
| <i>Sentetik matriks</i> çözeltisi | 18-20 | 48-50 | 60-65 | 68-71 |
| 2 % BA | 25-29 | 65-70 | 65-69 | 70-74 |
| 5 % BA | 70-74 | 80-88 | 75-82 | 71-85 |
| 1 % AA | 30-35 | 35-40 | 30-37 | 29-34 |

Borik asidin derişiminin arttırılması ile geri dönüşüm veriminin arttığı Çizelge 3.2.3. den görülmektedir. Borik asidin çözünürlüğünün sınırlayıcı olması nedeniyle daha yüksek derişimde çökme problemleri sonucu deneme gerçekleştirilememiştir. %5'lik borik asidin bu sebeplerden dolayı kullanılmasının uygun olduğu görüşünderiz.

4.UYGULAMA

Gerçek örnekleme, bir Türk silahı olan Yavuz marka silah ile atışlar Kriminal laboratuvarı atış odasında yapılarak gerçekleştirildi. Örnek almak için, tek atış sonrasında, sağ ve sol elin iç ve dış kısımlarından 5x5 ebatlarında yapışkan yüzeyli bant işlemi ve %5'lik Borik asit ile nemlendirilmiş pamuklu çubuk ve sargı bezleri kullanıldı. Örnekleme sırasında her atıştan sonra eller yıkanarak yeni atış yapıldı. Bu işlemler her bir örnekleme sistemi için üçer kez tekrarlandı. Tek atış sonrası yukarıda belirtilen örnek alma işlemlerine ait en uygun şartlarda gözlenen analiz sonuçları Çizelge 4.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.1. Tek atış sonrası çeşitli örnek alma yöntemleriyle sağ ve sol el iç ve dış kısımlarında Sb konsantrasyonu (n=3)

| | | <i>Yapışkanlı bant</i> | | <i>Pamuklu çubuk</i> | | Sargı bezi | |
|--------|-----------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | <i>ng / mL ± s.s</i> | <i>ng / cm² ± s.s</i> | <i>ng / mL ± s.s</i> | <i>ng / cm² ± s.s</i> | <i>ng / mL ± s.s</i> | <i>ng / cm² ± s.s</i> |
| Sol el | <i>Avuç içi</i> | 34.1 ± 0.3 | 5.5 ± 0.1 | 20.6 ± 1.4 | 3.3 ± 0.2 | 36.6 ± 0.4 | 5.9 ± 0.2 |
| | <i>dışı</i> | 32.4 ± 0.8 | 5.2 ± 0.2 | 19.9 ± 0.4 | 3.2 ± 0.1 | 30.5 ± 0.9 | 4.9 ± 0.2 |
| Sağ el | <i>Avuç içi</i> | 26.5 ± 0.6 | 4.3 ± 0.1 | 20.2 ± 4.1 | 3.2 ± 0.7 | 31.4 ± 1.2 | 5.1 ± 0.2 |
| | <i>dışı</i> | 34.1 ± 1.2 | 5.4 ± 0.2 | 20.4 ± 0.9 | 3.3 ± 0.2 | 37.5 ± 0.7 | 6.0 ± 0.2 |

s.s: standart sapma

Sonuçların örnekleme yöntemlerine göre değerlendirilmesi amacıyla Q testi uygulanmıştır. En küçük ve en büyük derişim değerleri için Q_{deneysel} değerleri hesaplanarak, %90 güven aralığında Q_{teorik} değerleriyle karşılaştırması yapıldı. Elde edilen veriler Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Sonuçların örnekleme yöntemlerine göre değerlendirilmesi amacıyla Q testi uygulanmıştır. En küçük ve en büyük derişim değerleri için Q_{deneysel} değerleri hesaplanarak, %90 güven aralığında Q_{teorik} değerleriyle karşılaştırması yapıldı. Elde edilen veriler Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2.En küçük konsantrasyonlar için Q_{deneysel} değerleri

| | Flaster bant | %15 EA-PÇ | %5 BA-PÇ | %15 EA-SB | %5 BA-SB |
|------------|--------------|--------------|----------|-----------|----------|
| Sol el iç | 0,282 | 0,044 | 0,213 | 0,170 | 0,144 |
| Sol el dış | 0,038 | 0,442 | 0,061 | 0,297 | 0,385 |
| Sağ el iç | 0,054 | 0,029 | 0,219 | 0,414 | 0,065 |
| Sağ el dış | 0,256 | 0,153 | 0,018 | 0,233 | 0,130 |

EA: Etil alkol, PÇ: Pamuklu çubuk, SB: Sargı bezi, BA: Borik asit

EA-PÇ örnek alma yöntemiyle sol el dış kısmındaki Sb derişim değerine göre $0,442 > 0,437$ yani, $Q_{\text{deneysel}} > Q_{\text{teorik}}$ olduğundan, söz konusu en küçük konsantrasyon değeri atılır ve bu haliyle ortalama konsantrasyon değeri belirlenir. Bu durumda EA-PÇ örnek alma yöntemiyle sol el dış kısmındaki Sb konsantrasyon değerinin yeni hali, 10,60 yerine 10,86 olur.

Çizelge 4.3.En büyük derişimler için Q_{deneysel} değerleri

| | Flaster bant | %15 EA-PÇ | %5 BA-PÇ | %15 EA-SB | %5 BA-SB |
|------------|--------------|-----------|----------|-----------|----------|
| Sol el iç | 0,143 | 0,398 | 0,150 | 0,239 | 0,162 |
| Sol el dış | 0,279 | 0,017 | 0,207 | 0,113 | 0,311 |
| Sağ el iç | 0,318 | 0,203 | 0,098 | 0,020 | 0,235 |
| Sağ el dış | 0,058 | 0,028 | 0,014 | 0,124 | 0,192 |

EA: Etil alkol, PÇ: Pamuklu çubuk, SB: Sargı bezi, BA: Borik asit

En büyük konsantrasyonlar için hiçbir Q_{deneysel} değeri, Q_{teorik} değeri olan 0,437’den büyük olmadığından, en büyük konsantrasyon değerleri atılmamış, böylece ortalama konsantrasyon değerleri aynı kalmıştır.

5. SONUÇ

Antimon atomik sinyali üzerinde asit etkisini gözlemleyebilmek amacıyla çeşitli asit/asit karışımları ile antimon standart çözeltisi hazırlandı. HNO_3 ve H_2O_2 'in oksitleyici özellikte olduğu bilinmektedir. Bu özellik, antimon analizinde atomlaşma basamağından önce grafit küvet içerisinde oksit formlarının oluşmasına yardımcı olacaktır. Analiz koşullarında, ortamda klorür varlığında analizi istenen analitin uçucu bileşenlerinin oluşma olasılığı nedeniyle atomlaşma basamağından önce kayıpların olması söz konusudur. Bu özelliğinden dolayı, HCl 'in genel olarak atomik sinyal üzerinde negatif etki göstermesi beklenmektedir. Ancak atomlaşma sırasında gaz halde (Sb , SbCl_5 , SbH_3 , Sb_2 , Sb_4 ve SbS) ve kondense fazda (Sb , SbCl_3 , SbOCl , SbO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 ve Sb_2S_3) bileşikleri bulunduğu belirtilmektedir (FRECH ve ark. 1985). Aynı zamanda, klorür iyonları yüksek sıcaklıkta grafit örgüsü içine girdiğinden, klorürü içeren moleküllerin grafit matriksinin Van der Waals bağları içindeki dağılımından dolayı, HCl 'in antimon üzerindeki uçuculaştırma etkisi azalmıştır (LOPEZ-GARCIA ve ark. 1997, RÜDORFF 1959, PYATOVA ve ark. 1984). HCl 'in antimon sinyali üzerinde girişim etkisinin diğer elementlere göre daha az olduğu deneysel çalışmamızda da görülmüştür.

Analiz sonuçları üzerinde; analiz metodu seçimi, cihaz bilgisi yanında en önemli etkinin örnek alma (örnekleme) basamağından kaynaklandığı bilinmektedir. Atış artıklarına ait örnekler toplanırken, çevresel faktörlerden ve örnekleyciden (kişiden) kaynaklanabilecek girişim etkilerini temsil etmek amacıyla çeşitli iyonlar seçilerek model çözelti üzerinden antimon sinyalinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, insan terinden gelebilecek Na , Cl , PO_4 ve K iyonları ile silahın yapısında bulunabilen ve çevreden gelebilen Pb , Ba , Ag , Fe , Ca ve SO_4 iyonları seçilmiş olup, Sb sinyali üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adı geçen metal ve bileşiklerinin olduğu 1-400 mg/L derişim aralığında sentetik model çözeltisi üzerinden analizler yapılarak antimon sinyalindeki değişim etkileri incelendiğinde; Zeeman zemin düzeltmesi nedeniyle ve yukarıda belirtilen olası özellikleri nedeniyle Cl , PO_4 ve Ca 'un Sb sinyali üzerinde büyük bir değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmiştir. Buna rağmen, Ag , Ba , Pb , Fe , Na , K ve SO_4 derişimlerinin ortamda artması durumunda antimon sinyalinde azalma olduğu kaydedilmiştir. Gümüşten kaynaklanan antimon atomik sinyalindeki azalma etkisi, gümüşün antimon ile amalgam oluşturması ve ortamda bulunan klorürlerin etkisiyle oluşabilen gümüş klorürden kaynaklanan mekanik girişim ile açıklanabilir. Sülfat iyonları ise antimon ile çökme eğilimi göstermektedir. Demirin spektral girişim etkisi nedeniyle antimon

sinyalinde azalma olacağı düşünülebilir. Yukarıda belirtilen girişim etkilerini gidermek amacıyla literatürde bu tür matriks için daha önce kullanılmamış olan borik asit ilk kez denenmiştir. %2'lik H_3BO_3 , % 5'lik H_3BO_3 ve %1'lik askorbik asit kullanılmış olup, matriks çözeltisi içindeki antimona ait sinyalin ne kadar iyileştiği Çizelge 3.2.3 de görülmektedir.

Bu çalışmada, örnek almadan kaynaklanabilecek girişim etkilerinin giderilmesi veya azaltılması açısından %5'lik H_3BO_3 çözeltisinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu açıdan, çalışmamızda atış artıklarında antimon analizi için borik asidi yeni matriks düzenleyici olarak önermekteyiz.

Ayrıca, borik asidin antiseptik özellikte olması ve cilt üzerinde tahriş edici özelliğinin az olduğu bilinmektedir. Borik asit ile ıslatılmış sargı bezi ve pamuklu çubuk ile gözlenen svap örnekleme sonuçları (Çizelge 3.2.3. ve Çizelge 4.1.) borik asidin matriks düzenleyici etkisi yanında etkin olarak örnek alma amacıyla da kullanılabileceğini göstermektedir. Bu açıdan sonuçlar incelendiğinde, borik asit ile ıslatılmış sargı bezi örnekleme tekniğinin yapışkan yüzeyli bant tekniğine alternatif olacağı açıkça görülmektedir. Bu nedenle borik asit ile svap örnekleme tekniği daha da geliştirilerek Kriminal Laboratuvarlarında örnekleme için ışık tutabilecek yeni çalışmalara temel oluşturabilir niteliktedir.

KAYNAKLAR

AKBAŞ, O. 1994. Genel Bilgiler ve Kriminal Laboratuvar Kimya Bölümü Pratik Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi. s.59-70

ANONİM. Varian/Terra Analiz, Temel Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Kullanıcı Eğitimi Kursu.

BAYER, M. 2003. Olay Yeri İnceleme-Kriminal Laboratuvar Analizleri, Songür Yayıncılık-Eğitim Hizmetleri Ticaret, s.255-268

DASH K., S. THANGAVEL, S.C. CHAURASIA, J. ARUNACHALAM. 2006. Determination of indium in high purity antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) using boric acid as a modifier, *Talanta* 70, p.602-608

DE FOREST, P.R. 1983. Forensic Science An Introduction to Criminalistics, *McGraw-Hill Series in Criminology and Criminal Justice*, p.321-330.

FRECH W., E. LUNDBERG, A. CEDERGREN. 1985. Investigations of some methods used to reduce interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry, p.328-333

GAROFANO, L., M. CAPRA, F. FERRARİ, G.P. BİZZARO, D. Di TULLİO, M. DELL'OLİO, A. GHİTTİ. 1999. Gunshot residue Further studies on particles of environmental and occupational origin, *Forensic Science International*, p.1-21

GENÇ, O. 1988 Atomik Spektroskopi Okulu, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 163 s

İZGİ, B. 2001 Biyolojik ve Gıda Örneklerinde Selenyum Tayini ve Fraksiyonlama (Türlendirme) Çalışmaları, Doktora Tezi.191 s.

KOCH, I., C. F. HARRINGTON, K. J. REIMER, W. R. CULLEN. 1997. Simplex optimisation of conditions for the determination of antimony in environmental samples by using electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 44. p.1241-1251

KUNÇ, Ş. A. T. İnce, (1987), As, Sb, Se ve Ge'un AAS ile tayini, s.290-304

LOPEZ-GARCIA I., M. SANCHEZ-MERLOS, M. HERNANDEZ-CORDABA. 1997. Arsenic and antimony determination in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *Spectrochimica Acta Part B* 52 p 437-443

MORALES, E. B., A. L. R. V´ AZQUEZ. 2004. Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, p.225-233

ÖZTÜRK C. 2006. Ceza Muhakemesinde İz Bilimi Kriminalistik Gerçeği, Seçkin Yayıncılık San. Ve Tic. A.Ş. s.115-123

PYATOVA V. N., A. B. KROSHKINA, E. I. SIDORUK, N.P. IVANOV, M. G. KONSTANTINOVA, V. S. VOSKRESENSKAYA. 1984. Mechanism of the atomization and its determination by atomic absorption in a graphite tube furnace, p. 664-668

RAMOLO, F. S. and P. MARGOT. 2001. Identification of gunshot residue: a critical review, *Forensic Science International*, p.195-211

RÜDORFF, W. 1959. Graphite intercalation compounds, *Advances in Inorganic Chemistry*, Volume 1, 223-266.

SCHWOEBLE, A. J. and D. L. EXLINE. 2000. Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis, CRC Press LLC, Chapter 1,2

TATLICI, G., A.K. BAROĞLU. 2006. Adli Bilimlerde Kapiler Elektroforez Uygulamalarında Son Gelişmeler, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Derlemeler, Cilt:3, Sayı:2

WANG XueDong. 2004. Determination of Antimony, Barium and Lead in Gunshot Residues using the Varian 810-MS, Application Note 00406, p.1-4.

<http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp.dosya=560100020>, Erisim Tarihi: 28.01.2008. Konu: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

http://www.cem.msu.edu/-cem333/week_09.pdf, Erisim Tarihi:10.02.2009. Konu: Atomic Absorption Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sŸresince verdiği bilimsel katkılarından ve emeğinden dolayı Danışman hocam sayın Yrd.DoÇ.Dr.Belgin İZGİ'ye öncelikle teŐekkŸr ederim.

Katkılarından ve yardımlarından dolayı Bursa Kriminal Polis Laboratuvarı MŸdŸrlŸĐŸ personeline ve özellikle Tuba TEMİZPAK'a çok teŐekkŸr ederim.

Her zaman bana destek olan anneme, babama ve eŐime sonsuz teŐekkŸrler.

ÖZGEÇMİŞ

16.07.1980 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 1998 yılında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2003 yılında bitirdi. 2005 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen İstanbul Kriminal Polis Laboratuvarında görev yapıyor.

