

AAS Staj Raporu

Kadir Yıldız

14 Eylül 2025

github.com/lavrensiyum/MTA-Staj

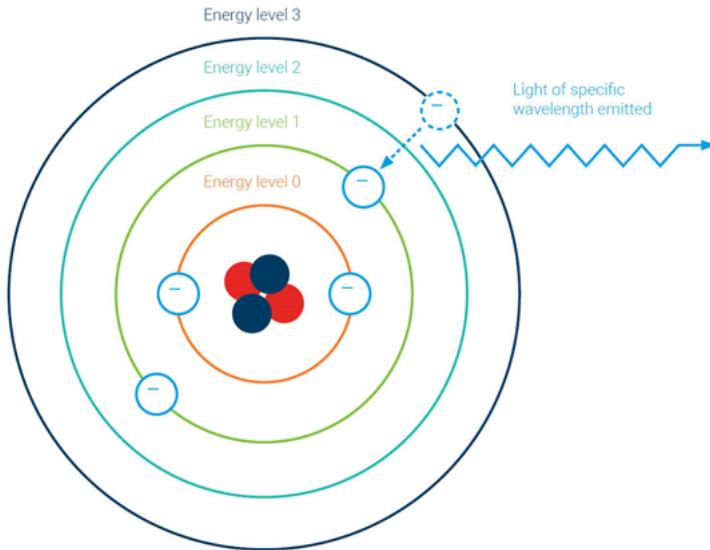


İçindekiler

1 Giriş ve Teori	3
1.1 F-AAS, GF-AAS, HG-AAS	3
1.2 Atomizasyon Yaklaşımları	3
1.3 Avantajlar ve Sınırlılıklar	4
2 Kullanılan F-AAS Cihazı	5
3 Geleneksel Metot vs Hızlı Sıralı mod (Fast Sequential)	6
3.1 Conventional Mode / Geleneksel Metot	6
4 Temel Bileşenler ve Prensipler	7
4.1 Işık Kaynağı: HCL	7
4.2 Optik Yol ve Monokromatör	8
4.3 Monokromatör ve İlgili Optikler	9
5 Prosedürler ve Periyodik Bakım Yönergeleri	11
5.1 Genel Hazırlık Prosedürü	11
5.2 Kapatma Prosedürü	11
5.3 Bakım Prosedürleri	12
6 Numune Hazırlama ve Raporlama	13
6.1 Analiz Sonucu	15
6.2 Sonuçların İncelenmesi	16

1 Giriş ve Teori

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), numunelerdeki belirli elementlerin miktarını tespit etmek için kullanılır. Tekniğin temel prensibi, atomların (ve iyonların) kendilerine özgü dalga boylarında ışığı absorbe etme özelliğine dayanır. Bu özel dalga boyundaki ışık sağlandığında, atom tarafından absorbe edilen enerji ile elektronlar temel halden uyarılmış hale geçer. Absorbe edilen ışık miktarı ölçüлerek numunedeki element derişimi hesaplanabilir. [3]



Sekil 1: AAS temel prensibi: Elektronların ışık absorpsiyonu ile uyarılması. [3]

1.1 F-AAS, GF-AAS, HG-AAS

AAS tek element esaslı, seçici ve nispeten düşük yatırım maliyetli bir tekniktir. F-AAS, orta düzey tespit limitleri ve hızlı numune geçişi ile çok sayıda numunenin taramasında tercih edilirken; GF-AAS, daha düşük tespit limitlerine (çoğu element için mg kg^{-1} ölçǖgi)[2] ulaşabilen, fakat numune başına daha uzun ölüm süresi gerektiren bir yaklaşımdır. HG-AAS, uçucu hidrit oluşturan elementler (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Te, vb.)[1] için çok düşük tespit limitleri ($\mu\text{g L}^{-1}$ ölçǖgi)[22] ve matris etkilerine karşı daha yüksek bağışıklık sunabilir.

1.2 Atomizasyon Yaklaşımları

Alev AAS (F-AAS): Nebulizer ve sprey odası ile oluşturulan aerosollerin yanıcı (asetilen/propan)[20] ve oksitleyici (hava veya N_2O)[15] gazlarla oluşturulan alev içinde atomlaştırılması esasına dayanır. Alevin kimyasal kompozisyonu ve sıcaklığı (kullanılan bileşikler) atomizasyon verimi ve kimyasal girişimleri belirgin şekilde etkiler.

Grafit Fırın AAS (GF-AAS): Numune çözeltisi grafit tüpe enjekte edilir ve tüp ışıtlararak atomizasyon sağlanır. Atomlar kendilerine özgü dalga boyundaki ışığı absorbe eder. Absorbe edilen ışık miktarı, numunedeki element derişimi ile doğru orantılıdır. Standart çözeltilerle kalibrasyon yapılarak numune derişimi hesaplanır.[16]

Genelde az sayıdaki numunelerin analizleri için "10 ppt - 1000 ppb"[6] için güvenli bir seçenekdir. Ayrıca GF-AAS, OES ve MS e göre 48[6] element gibi geniş aralıktaki element analizlerini yapabilir. Ancak OES ya da MS'in aksine her element için yaklaşık 2-3 dk[6] harcar.

Hidrit Jenerasyonlu AAS (HG-AAS): Bazı metalloid (yarı-metal) elementler ve metallerin, sodyum boro-hidrit ve HCl ile reaksiyona sokularak uçucu hidrit gazlarına dönüştürülür. Bu gazlar daha sonra atomlaştırılarak absorpsiyon ölçümü yapılır.[13]

Bu yöntemin avantajı, özellikle girişimler yüzünden çoğu metalloid elementlerin diğer AAS yöntemlerine kıyasla HG-AAS ile "ng/mL"[18] dedeksyon limitlerinde ölçebilmesidir.

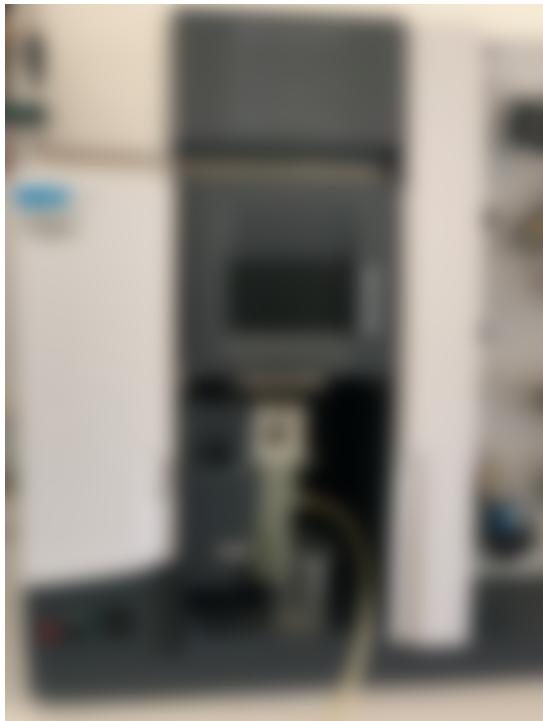
1.3 Avantajlar ve Sınırlılıklar

Tablo 1: F-AAS, GF-AAS ve HG-AAS yöntemlerinin karşılaştırmalı özeti

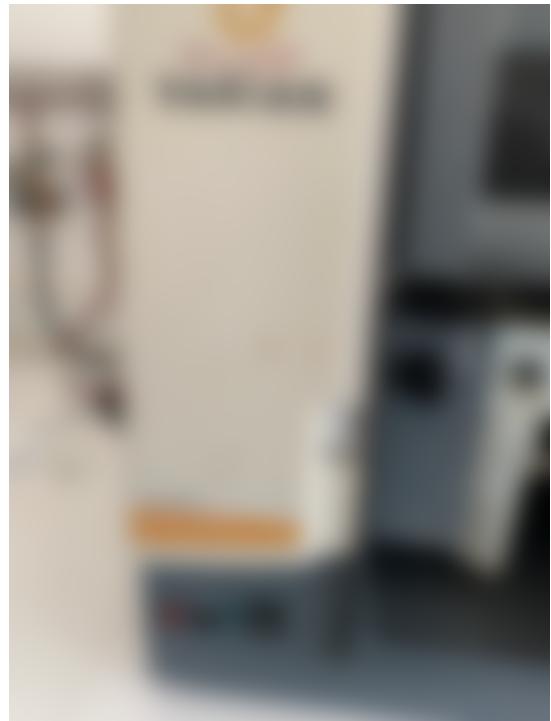
Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar	Analiz süresi
F-AAS	<ul style="list-style-type: none"> Hızlı, kullanımı kolay, yüksek numune işleme hızı Düşük işletme maliyeti ve bakım Birçok element için yerleşik metodoloji 	<ul style="list-style-type: none"> Tek element, eşzamanlı çoklu element çalışmaz Kimyasal/ionizasyon ve fiziksel girişimlere diğer yöntemlere göre en duyarlısı En yüksek numune tüketimi, ortalama 10 (mL/dk)[8] 	Element başı ortalama 2 dk [8]
GF-AAS	<ul style="list-style-type: none"> Çok küçük örnek hacmi (10–50 μL)[24] Çok daha yüksek sıcaklıklar ile dahaz girişim[9] 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük hızda okuma (element başına 2-3 dk)[6] Yüksek cihaz/isletme maliyeti, grafit tüp ömrü Soğutucu sıvı takviyesi gerekli. [7] 	2-3 dk [6]
HG-AAS	<ul style="list-style-type: none"> Özellikle Hidrit oluşturan elementlerde (As, Bi, Ge, Hg, Pb, Se, Sn ve Te) daha düşük LOD değerleri ve daha hızlı ölçüm süreleri [23] As–Sb–Se gibi elementleri 200 nm altındaki dalga boylarında F-AAS'a göre daha düşük tespit limiteinde analiz edebilir. [21] 	<ul style="list-style-type: none"> Kimyasal optimizasyon (NaBH_4, asitlik, valans dönüşümü) şart Kalibrasyon eğrisi genellikle 1–2 mertebelik konsantrasyon aralığında doğrusal kalır. Yüksek konsantrasyonlu örnekler için seyreltme gereklidir.[18] 	Hg: 70 s, As-Sb-Se: 20 s [21]

2 Kullanılan F-AAS Cihazı

MTA-MAT-Jeokimya biriminde 2 adet F-AAS cihazı kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla Agilent 280FS F-AAS ve Varian AA-240-FS idir.



Şekil 2: Agilent 280FS F-AAS.



Şekil 3: Varian AA240FS

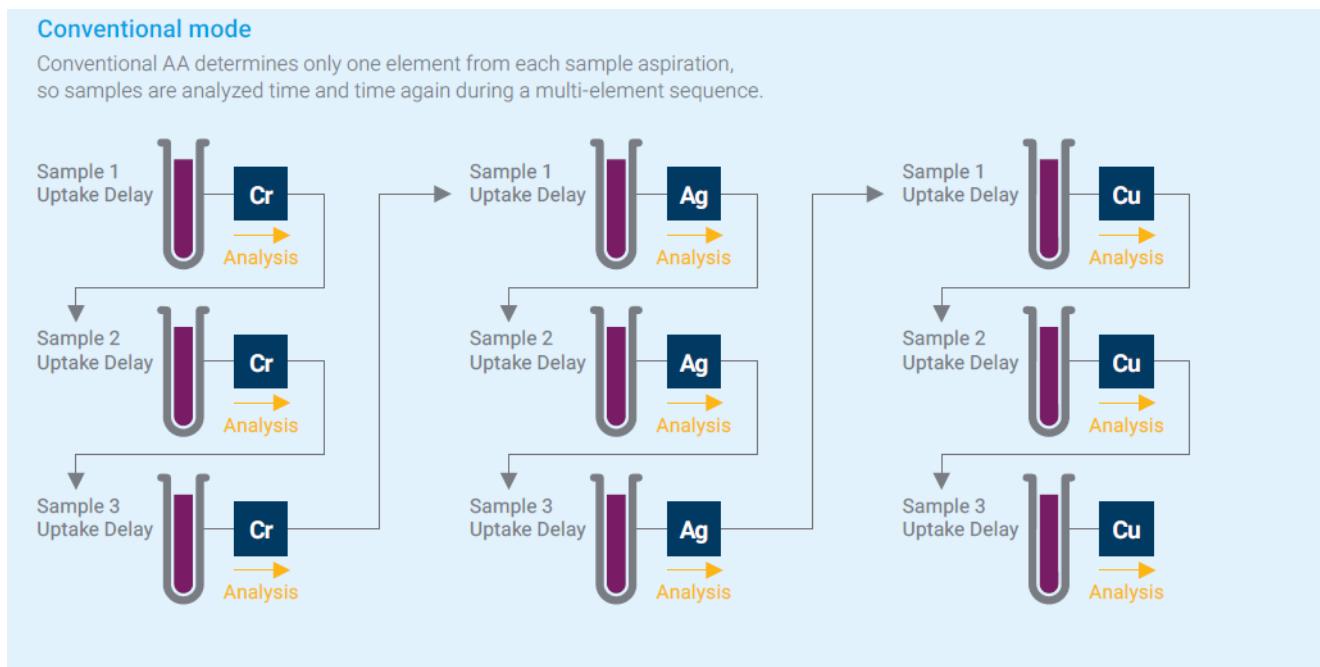
Şu anda (Temmuz 2025) MTA-MAT birimi aşağıdaki iki element için F-AAS cihazları ile analiz yapmaktadır:

- Ag için 35-30-AJ-11 (1–100 ppm aralığı)¹
- Au için 35-30-AJ-60 (0,05–2 ppm aralığı)²

¹https://www.mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=10
²https://www.mta.gov.tr/ucretli-isler/liste/test-ve-analizler/test/icerikler.php?cat_id=3&id=11

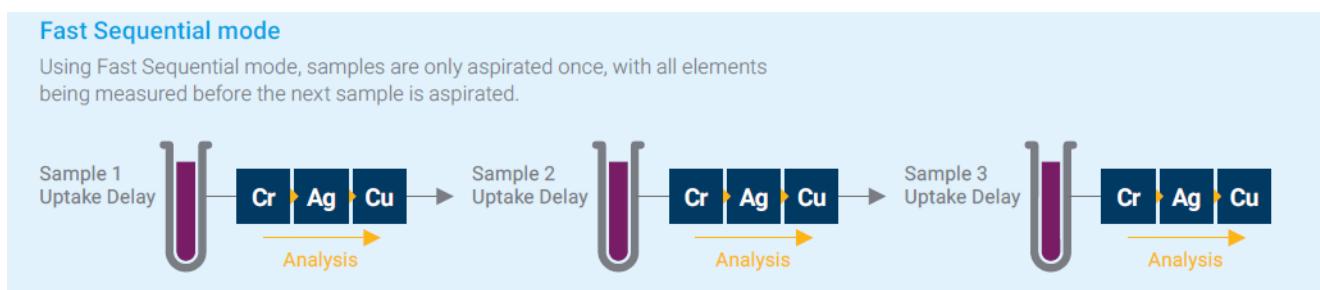
3 Geleneksel Metot vs Hızlı Sıralı mod (Fast Sequential)

3.1 Conventional Mode / Geleneksel Metot



Şekil 4: Conventional Mode [11]

Atomik Absorpsiyon (AA) analizinin conventional/geleneksel modunda, her örnek çekiminden yalnızca bir element belirlenir ve çoklu örnekler zaman içinde çok elementli bir dizide teker-teker analiz edilir. Süreç, örneklerin sırayla çekilmesi, alım gecikmesi (Uptake Delay) olması ve ardından Krom (Cr), Gümüş (Ag) ve Bakır (Cu) gibi elementler için ayrı ayrı analiz edilmesiyle ilerler. Her element için aynı örnekler birden fazla kez işlenerek sonuç elde edilir.



Şekil 5: Fast Sequential Mode [11]

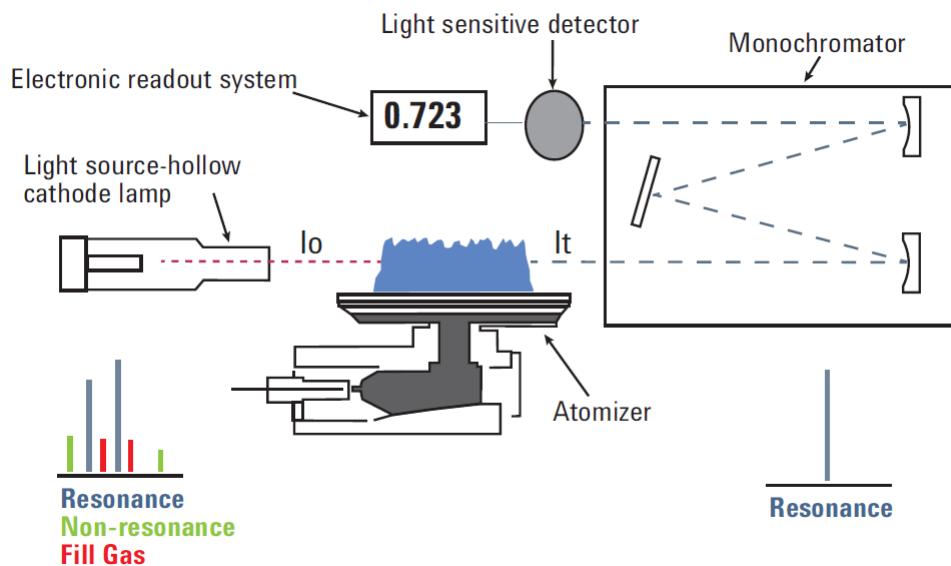
Hızlı Sıralı (Fast Sequential) modda ise, her örnek yalnızca bir kez çekilir ve tüm elementler (Krom, Gümüş, Bakır, vs.) bu tek çekim sırasında ölçülür. Süreç, örneğin alım gecikmesinden (Uptake Delay) sonra analizle devam eder ve bir sonraki örnek çekilmeden önce ilgili örneğin (Sample x) tüm elementlerin ölçümünün tamamlanmasıyla biter. Bu yöntem, geleneksel moda göre daha hızlı bir analiz sağlar.

MTA-MAT-Jeokimya birimindeki Agilent 280FS F-AAS ve Varian AA240FS cihazlarının ikisi de Fast-Sequential modu desteklerler.

Bu şekilde, 9 element ölçümünden 24 örnek analizi için:[11]

- Geleneksel modda: 95 dakika + 190 L gaz tüketimi
- FS modda: 52 dakika + 104 L gaz tüketimi

4 Temel Bileşenler ve Prensipler



Şekil 6: AA Enstrümanının Ana Bileşenleri.

[4]

AA cihazı beş ana bileşenden oluşur:

- Işık kaynağı (İçi Boş Katot Lambası)
- Atomlaştırcı (Alev(F) veya Fırın(GF) veya Hidrit üretici(HG))
- Monokromatör (ve ilgili Optikler)
- Dedektör
- Elektronik/okuma sistemi

4.1 Işık Kaynağı: HCL

AAS cihazları için spektral çizgi kaynağı olarak içi boş katot lambası (HCL) kullanılır. Bu lambalar, ilgilenilen elementin karakteristik dalga boylarında ışık üretir. Seçilen emisyon çizgisi düşük gürültü ve iyi yoğunluğa sahip olmalıdır. Her element için ayrı lamba gereklidir, ancak çok elementli lambalar birden fazla elementin analizini yapabilir. [5]



Şekil 7: Ag için HCL. Kullanımdan kaynaklı kenarlarda kararma yapmış.

4.2 Optik Yol ve Monokromatör

Optik yol, HCL lambasından çıkan ışığın cihaz içindeki yolculuğudur. Işık önce lamba çıkışından başlar, sonra çeşitli optik parçalardan geçer ve alev veya grafit tüpte numune ile etkileşir. Bu etkileşim sırasında ışık zayıflar ve son olarak dedektöre ulaşır.

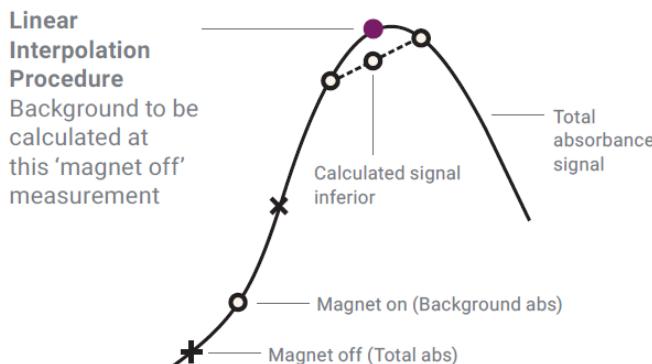
F-AAS cihazlarında ışık şu yolu izler: lamba → ışık kıvırcı → giriş yarığı → optik lensler → alev → toplama lensleri → monokromatör → dedektör.

Alev kısmının olduğu slot, kendi etrafında döndürülebilir. Bu şekilde daha yüksek ya da eser madde miktarları için sırasıyla dikey ya da yatay (resimdeki hali ile) hale getirilebilir. Bunun için resimde de görüldüğü gibi iki kıskaç kolu birbirine yaklaştırılıp döndürülebilir.

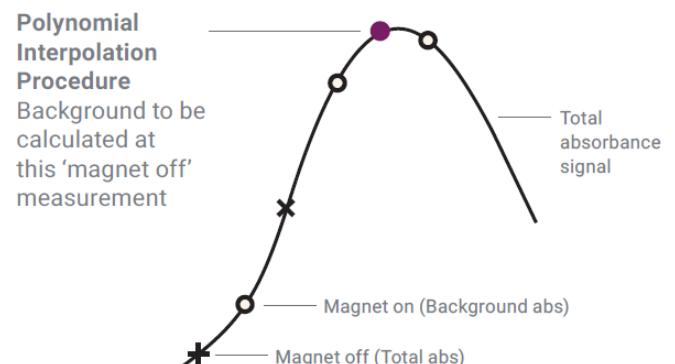


Şekil 8: F-AAS için analize hazırlı alev ortamı.

Monokromatör, gelen ışiktan sadece belirli dalga boylarını seçer ve dar bir bant halinde çıkarır. Bu bandın genişliği, Spektral Bant Genişliği (FWHM - Full Width at Half Maximum / Yarı Maksimumda Tam Genişlik) olarak adlandırılır ve maksimum yoğunluğun yarısındaki noktalar arasındaki dalga boyu farkını ifade eder. Daha dar bir FWHM, cihazın spektral çözünürlüğünü artırır ve komşu spektral çizgilerin ayrimını kolaylaştırır. [14]



Şekil 9: Linear Interpolation Procedure
[11]



Şekil 10: Polynomial Interpolation Procedure
[11]

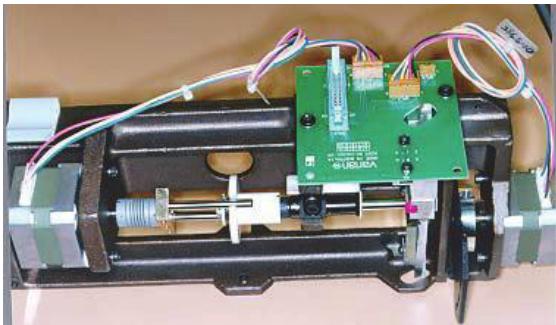
Bu yüksek çözünürlük, interpolasyon yöntemlerinin doğruluğunu doğrudan etkiler. Örneğin, polinom interpolasyon (sağdaki grafik), magnet on (arka plan absorbansı) ve magnet off (toplum absorbansı) verileri ile ek bir nokta kullanarak arka planı daha hassas bir şekilde modelleyebilir. Bu şekilde, "Magnet On" noktaları arasında bir değer (Calculated signal inferior) almak yerine (soldaki grafik), Magnet On ve Off değerlerini ele alarak +1 nokta oluşturur ve soldaki grafiğe göre daha doğru arka plan düzeltmesi yapabilir. (sağdaki grafik).

Agilent Zeeman sistemlerinde, üç noktalı polinom interpolasyonun bu avantajı, dar FWHM ile birleştiğinde, arka plan sinyalini daha iyi takip ederek düzeltme doğruluğunu 11 kat iyileştirebilmesidir. Böylece, monokromatörün sağladığı yüksek çözünürlük, polinom interpolasyonun üstünlüğünü destekleyerek ölçüm hassasiyetini artırır. [11]

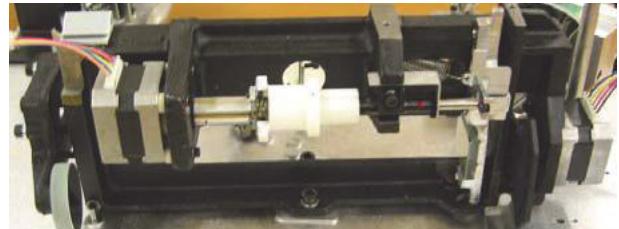
4.3 Monokromatör ve İlgili Optikler

AAS sistemlerindeki optik sistem, hedef elementin rezonans çizgisine yüksek seçicilikle odaklanmak ve baz çizgi kararlılığını korumak için tasarlanır.

Czerny–Turner monokromatörleri



Şekil 11: AA 240Z, $\frac{1}{4}$ m monochromator
[14]



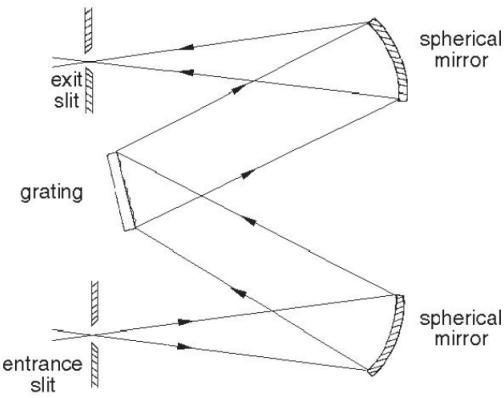
Şekil 12: AA140/240, $\frac{1}{4}$ m monochromator
[14]

Monokromatör mimarisı: AA140/240'da 1/4 metre, AA280'de 1/3 metre Czerny–Turner (CT) konfigürasyonu kullanılır. CT yerleşim, iki ayna ve bir ızgaradan oluşur. Işığın yüksek verimle dağıtıırken optik bozulmaları daha iyi dengeler. Odak düzleminde ayarlanabilir yarıklar bulunur.[14]

Izgara döndürme mekaniği: Her iki sisteme de ızgaranın dönüşü klasik bir mikrometre ile sarkaç kolu/sine bar üzerinden gerçekleştiriliyor. Mikrometre, mikro-adımlı (micro-stepping) bir step motorla sürürlür (resimlerde sağ-sol altlarda bulunan yeşil-siyah sargılı komponentler). Böylece kaba konumlamadan sonra çizgi tepelemeye geçildiğinde çok ince adımlarla dalga boyu ayarı yapılabilir.[14]

Dispersiyon farkı ve çözünürlük: 1/3 m odak uzunluğu (AA280) 1/4 m'ye (AA140/240) göre daha yüksek prizmatik ayrımlı güçleri sağlar. Bu, aynı yarıklık genişliğinde daha iyi spektral ayrımlı; aynı spektral ayrımlı için ise daha geniş yarıklık kullanabilme (daha yüksek sinyal) esnekliği demektir.

Bir lensin odak uzaklığı dalga boyuna bağlıdır. 300 nm altında değişim daha keskindir. Pratikte lens, genellikle UV bölgesindeki (yaklaşık 250 nm civarı) bir dalga boyuna göre odaklanır ve diğer bölgelerdeki dalga boyalarını görmezden gelir. Hava/asetilen alevinde odak kritik değilken, N₂O/asetilen alevinde ve özellikle GF-AAS'da odak çok önemlidir. Dalga boyu arttıkça işin odağı tüp merkezinden sapabilir. Bu nedenle üst düzey spektrometrelerde lens yerine ayna kullanım tercih edilir. Silika cam lensler 190–900 nm'de iyi geçirgenlik sağlar. Her yüzeyde %5–7, lens başına toplamda yaklaşık %10–15 yansımaya kaykı oluşturur.[14]



Şekil 13: Bir Czerny-Turner monokromatörünün optik tasarımlı.
[14]

Czerny-Turner monokromatörde giriş yarığı (entrance slit) üzerinden gelen ışık, birinci küresel aynada (spherical mirror, kolimatör) paralelleştirilir ve kırınım izgarasına (grating) yönlendirilir. Izgara demeti dalga boyalarına ayılır. Ayrısan ışık ikinci küresel ayna tarafından (spherical mirror, fokuslayıcı) çıkış yarığına (exit slit) keskin bir görüntü olarak odaklanır.[14]

İki küresel ayna (spherical mirror) da içbükey iken, kırınım izgarası (grating) düzlemsel difraksiyon özelliklidir.[17]

Birinci ve ikinci küresel aynanın farklı odak uzaklığı/eğrilik yarıçapı seçimi koma ve astigmatizma gibi aberrasyonları azaltır, çözünürlüğü ve ışık geçirimi artırır.[17]

Izgara tabanlı taramalı monokromatörlerde, dalga boyu seçimi izgarayı döndürerek gerçekleştirilebilir[19]. Buna karşılık, Dizi Dedektör Sistemleri (CCD³ dizileri kullananlar gibi) izgarayı sabit tutar ve spektrumu dedektör üzerinde dağıtır, böylece dizi üzerinde farklı konumlarda birden fazla dalga boyunun eşzamanlı olarak algılanmasını sağlar.[12]

D

Tablo 2: Monokromatör Dedektör ve CCD Dizi Dedektörün Karşılaştırılması

Özellik	Monokromatör Dedektör	CCD Dizi Dedektör
Dalga Boyu Kapsamı	Dar (tek spektral çizgi)	Geniş (çoklu spektral çizgiler)
Arka Plan Düzeltmesi	Sınırlı	Gelişmiş (matematiksel)
Çok Elementli Analiz	Yok	Var
Duyarlılık / LOD	İyi	Benzer - Daha iyi
Hız	Yavaş (mekanik tarama)	Hızlı (eşzamanlı ölçüm)

³CCD: Charge-Coupled Device

5 Prosedürler ve Periyodik Bakım Yönergeleri

5.1 Genel Hazırlık Prosedürü

Genel hazırlık prosedürü aşağıdaki gibidir:

1. Gerekli tüm donanımın doğru şekilde kurulduğu kontrol edilir. Likit tuzak (liquid trap), örnek çözücü (sample solvent) ile uygun seviyeye kadar doldurulmalıdır.
2. Bir çalışma şeması oluşturulur veya herhangi bir mevcut çalışma şemasını açılır.
3. Enstrümanın egzoz sistemi kontrol edilir. Bunu yapmak için ince bir tek kullanım mendil egzoz kapağına tutulur veya sönmüş bir kibritin dumani ile test edilir. Mendil veya duman içeri çekilmemelidir.
4. Gazların çıkış basıncını aşağıdaki ayarlarda olmalıdır:

Tablo 3: Gaz Basınç Ayarları

	Önerilen		İzin Verilebilir	
	kPa	psi	kPa	psi
Asetilen	75	11	65-100	9,5-14,5
Azot Oksit	350	50	245-455	35-65

Not: Bu ayarlar aynı zamanda enstrümanın arkasında da bulunabilir.

- Gaz hortumları hasar açısından kontrol edilir. Herhangi bir hasarlı hortum varsa değiştirilir. Gaz kaynağı enstrümana bağlanır. Tüm hortumlar ve bağlantılar sizinti açısından program üzerinden test edilir. Sızıntı bulunursa gaz kaynakları hemen kapatılır ve sorunu incelenir.
- Sistem bilgisayar programı üzerinden ayarlanır. Örnek: lambaları hizalamak (align the lamps), bek alevini hizalamak (align the burner), alev sinyalini optimize etmek (optimize flame signal).

5.2 Kapatma Prosedürü

Sistemi kapatmak için:

1. Sistem ve lamba pozisyonlarının kapalı olduğundan emin olunur.
2. (Varsa) herhangi bir aksesuar kullanım kılavuzlarına göre kapatılır.
3. Cihaz kapatılır.
4. Gaz beslemelerini regülatörlerden ve gaz tüplerinden kapatılır.
5. Atık kabı ve egzoz fanı boşaltılır ardından temizlenir.

5.3 Bakım Prosedürleri

Zaman Çizelgesi

Günlük

- Egzoz sisteminin pozitif ekstraksiyona (positive extraction) sahip olduğu kontrol edilir.
- Gaz kaynakları kontrol edilir.
- Tüm hortumları ve bağlantıları hasar, sızıntı ve aşınma açısından kontrol edilir.
- Drenaj/atık kabı boşaltılır.
- Grafit bileşenleri (shroud, electrode ve tube) kontrol edilir (Fırın/Zeeman sistemleri için yalnızca).
- Elektrot tüpü değiştirilir (Fırın/Zeeman sistemleri için yalnızca, gereklirse).

Haftalık

- O-ring bozulması kontrol edilir.
- Lamba ve örnek kompartman pencereleri (sample compartment windows) temizlenir.
- Hava kompresörü滤resi kontrol edilir (uygunsa).
- Su seviyelerini sirkülasyon kaynaklarından kontrol edilir (Fırın/Zeeman sistemleri için yalnızca).

Yıllık

- Önleyici bakım için bir servis planlanır.

6 Numune Hazırlama ve Raporlama

Bu bölümde Ag çalışmak için baştan sona prosedür anlatılacaktır.

Gümüş (Ag)

Ağırlık: 107.9

Önerilen Cihaz Parametreleri

Atomik Emilim / Atomic Absorption

Sabit Çalışma Koşulları

Akım şiddeti: 4 mA

Yakit: asetilen

Destek: hava

Alev stokiyometrisi: oksitleyici (oxidizing)

Değişken Çalışma Koşulları

Dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Optimum Çalışma Aralığı ($\mu\text{g/mL}$)
328.1	0.5	0.02–10
338.3	0.5	0.06–20

Alev Emisyonu

Dalga boyu: 328.1 nm

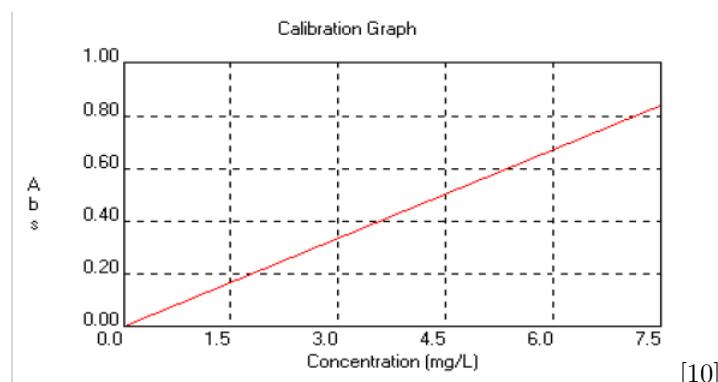
Yarık genişliği: 0.1 nm

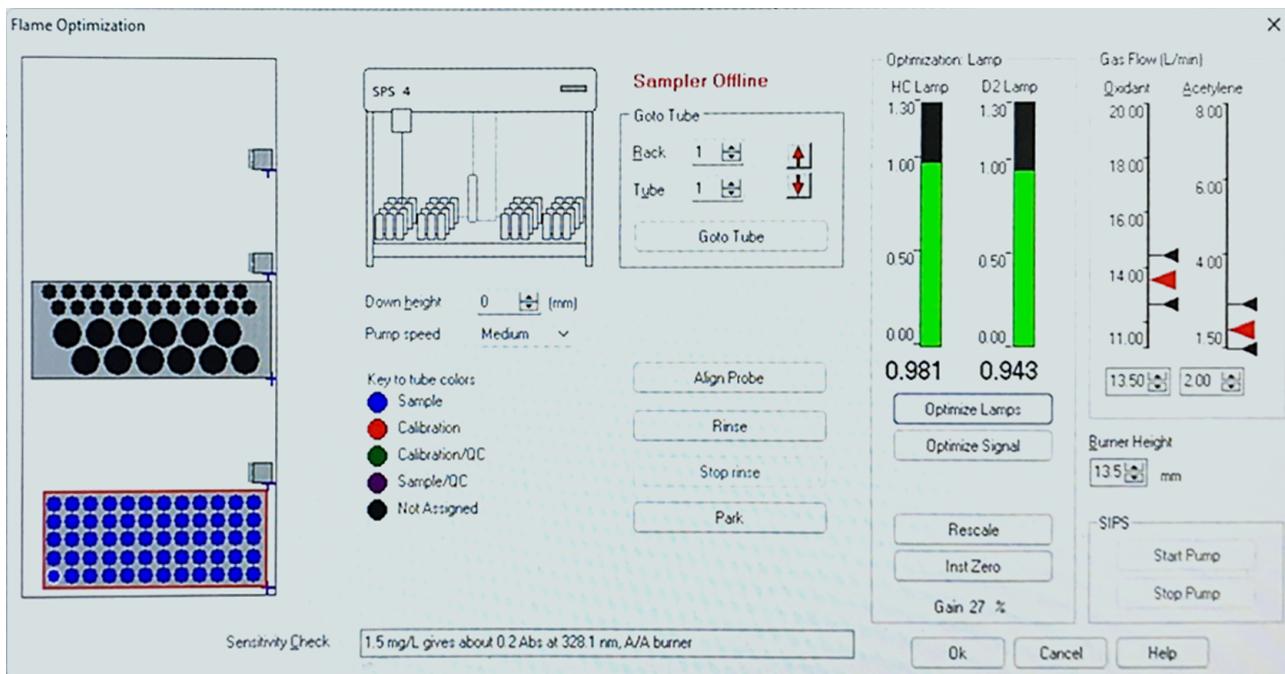
Yakit: asetilen

Destek: azot oksit

Girişimler

Hava-asetilen alevlerinde kimyasal girişimler gözlemlenmemiştir.





Şekil 14: Varian AA240FS, Flame Optimization Window

Bu arayüz, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (F-AAS) analizlerinde alev sistemini optimize etmek için kullanılır. Alev optimizasyonu, lambaların, gaz akışlarının, brülör yüksekliğinin (Burner Height) ve diğer parametrelerin ayarlanması sağlar.

Ana Bölümler:

- Sol taraf:** Tüp diyagramları.
- Orta taraf:** SPS (Sample Preparation System / Numune Hazırlama Sistemi) durumu ve tüp ayarları.
- Sağ taraf:** Optimizasyon lambası, gaz akışları ve brülör yüksekliği ayarları.
- Mavi Tüpler:** "Sample" (Numune) – Analiz edilecek numune tüpü. Mavi renk, standart numune tüpünü belirtir.
- Kırmızı:** "Calibration" (Kalibrasyon) – Kalibrasyon standartları.
- Yeşil:** "Calibration/QC" (Kalibrasyon/Kalite Kontrol) – Kalibrasyon ve kalite kontrol solüsyonları için.
- Mor:** "Sample/QC" (Numune/Kalite Kontrol) – Numune ve kalite kontrol karışımı için.
- Siyah:** "Not Assigned" (Atanmamış) – Kullanılmayan tüpler.

Sampler Bölümü:

- "Rinse"** (Durulama) – Probu durulama moduna alır.
- "Stop Rinse"** (Durulamayı Durdur) – Durulama işlemini durdurur.

Optimization Lamp (Optimizasyon Lambası): Emili ölçümünü optimize etmek için kullanılan lampa ayarları:

- HC Lamp: "0.981"** – Hollow Cathode Lamp (Oyuk Katot Lambası), analit elementine özgü dalga boyu yayar (örneğin, 308.1 nm'de belirlen). Akım ve enerji seviyesi otomatik ayarlanır. Maksimum enerji için hizalanır (AA çubuk grafiği ile).
- D2 Lamp: "0.943"** – Deuterium Lambası, arka plan düzeltmesi için geniş bant ışık kaynağı. HC Lambası ile eşleştirilir. Yoğunluk düşükse değiştirilir.

Not: Analiz öncesi Rescale → Init Zero yapılır.

6.1 Analiz Sonucu

Date Started : 7/3/2025 11:37 AM GMT: 7/3/2025 6:37 PM
Worksheet : Ag 56
Comment
Methods : Ag

Method: Ag (Flame)

CAL ZERO : 0.0 mg/L 0.0 0.0007 0.0007
STANDARD 1 : 3.0 mg/L 0.0 0.0082 0.0082
STANDARD 2 : 15.0 mg/L 0.0 0.0517 0.0517
STANDARD 3 : 30.0 mg/L 0.0 0.0974 0.0974
STANDARD 4 : 150.0 mg/L 0.0 0.4387 0.4387

Curve Fit : Rational
Characteristic Conc : 1.6 mg/L
r : 1.0000

Calculated Conc : 0.3 3.0 15.0 30.0 150.0
Residuals : -0.3 0.0 0.0 0.0 0.0
Sample 001 : 0.3 mg/L 0.0 0.0009 0.0009
Sample 002 : 4.4 mg/L 0.0 0.0121 0.0121
Sample 003 : 29.1 mg/L 0.0 0.0948 0.0948
Sample 004 : 145.8 mg/L 0.0 0.4278 0.4278
Sample 005 : 63.0 mg/L 0.0 0.1985 0.1985
Sample 006 : 92.6 mg/L 0.0 0.2842 0.2842
Sample 007 : 61.7 mg/L 0.0 0.1946 0.1946
Sample 008 : 11.7 mg/L 0.0 0.0377 0.0377
Sample 009 : 18.3 mg/L 0.0 0.0623 0.0623
Sample 010 : -1.3 mg/L 0.0 -0.0037 -0.0037
Sample 011 : 13.2 mg/L 0.0 0.0440 0.0440
Sample 012 : -2.3 mg/L 0.0 -0.0063 -0.0063
Sample 013 : 46.6 mg/L 0.0 0.1490 0.1490
Sample 014 : 48.6 mg/L 0.0 0.1550 0.1550
Sample 015 : 25.2 mg/L 0.0 0.0832 0.0832
Sample 016 : -3.1 mg/L 0.0 -0.0084 -0.0084
Sample 017 : -1.2 mg/L 0.0 -0.0033 -0.0033
Sample 018 : -4.5 b mg/L 0.0 -0.0121 -0.0121

W4503: Sample Background Abs overrange

Sample 019 : 25.2 mg/L 0.0 0.0835 0.0835
Sample 020 : -2.6 mg/L 0.0 -0.0070 -0.0070

CAL ZERO : 0.0 mg/L 0.0 0.0034 0.0034
STANDARD 1 : 3.0 mg/L 0.0 0.0120 0.0120
STANDARD 2 : 15.0 mg/L 0.0 0.0483 0.0483
STANDARD 3 : 30.0 mg/L 0.0 0.0857 0.0857
STANDARD 4 : 150.0 mg/L 0.0 0.3908 0.3908

Curve Fit : Rational
Characteristic Conc : 1.1 mg/L
r : 1.0000

Calculated Conc : 0.8 3.0 15.0 30.0 150.0
Residuals : -0.8 0.0 0.0 0.0 0.0
Sample 021 : 14.3 mg/L 0.0 0.0465 0.0465
Sample 022 : 29.0 mg/L 0.0 0.0831 0.0831
Sample 023 : mg/L 0.0

6.2 Sonuçların İncelenmesi

Analiz, 3–150 mg/L aralığında rasyonel (*rational*) kalibrasyon eğrisiyle yürütülmüş, seri içinde re-kalibrasyon uygulanmış ve cihaz uyarıları ile kalite kontrol bulguları değerlendirilmiştir.

Yöntem Özeti ve Kalibrasyon

- **Kalibrasyon noktaları:** 0, 3, 15, 30, 150 mg/L
- **Eğri tipi:** Rational, korelasyon $r = 1.0000$ (iki kalibrasyonda da)
- **Karakteristik konsantrasyon:** 1.6 mg/L (ilk), 1.1 mg/L (ikinci)
- **Kalibrasyon aralığı (raporlama aralığı):** 3–150 mg/L
 - **Not:** 3 mg/L altındaki sonuçlar kalibrasyon aralığı dışındadır ve “LOQ altı” olarak raporlanmıştır.

Kalibrasyon 1 (seans başı) absorbansları:

- 0 mg/L: 0.0007
- 3 mg/L: 0.0082
- 15 mg/L: 0.0517
- 30 mg/L: 0.0974
- 150 mg/L: 0.4387

Kalibrasyon 2 (seans içi yeniden kalibrasyon) absorbansları:

- 0 mg/L: 0.0034
- 3 mg/L: 0.0120
- 15 mg/L: 0.0483
- 30 mg/L: 0.0857
- 150 mg/L: 0.3908

Değerlendirme: İki kalibrasyon arasında düşük-orta noktalarda sınırlı sürüklene (drift) gözleme de rasyonel(Rational) eğri ve $r = 1.0000$ ile doğruluk korunmuştur. Residual değerleri standart noktalar için ≈ 0 'dır.

Özet istatistik (kantitatif kabul edilen 16 sonuç için):

- **Aralık:** 0.3–145.8 mg/L (0.3 mg/L değeri LOQ altı olsa da bilgilidir)
- **Medyan** ≈ 27.1 mg/L, **Ortalama** ≈ 39.3 mg/L
- **Dağılım:**
 - <5 mg/L: 2 numune (biri LOQ altı)
 - 5–15 mg/L: 3 numune
 - 15–40 mg/L: 5 numune
 - 40–70 mg/L: 4 numune
 - >70 mg/L: 2 numune

Tekrarlanabilirlik kontrolü (örnekler arası yakın çiftler):

- 015 ve 019: 25.2 mg/L ve 25.2 mg/L \rightarrow RPD $\approx 0\%$ (mükemmel)
- 013 ve 014: 46.6 mg/L ve 48.6 mg/L \rightarrow RPD $\approx 4.2\%$ (kabul edilebilir)

Kalite Güvencesi (QA/QC) ve Gözlemler

- **Doğrusallık ve uyum:** Rational eğri ve $r = 1.0000$ ile 3–150 mg/L aralığında uyum çok yüksek, residual ≈ 0 .
- **LOQ yaklaşımı:** En düşük kalibrasyon noktası 3 mg/L olduğundan, 3 mg/L altındaki sonuçlar kantitatif değildir; “ <3 mg/L” olarak raporlanmıştır.
- **Cihaz uyarısı (W4503):** Sample Background Abs overrange (Numune 018). Bu, arka plan düzeltmesinin doyuma ulaştığını ve matris/alev kaynaklı saçılma ya da yüksek asit/tuz içeriğini işaret eder. Bu ölçüm geçersizdir.[4]
- **Aralarda re-kalibrasyon:** İkinci kalibrasyonda karakteristik konsantrasyonun 1.6'dan 1.1 mg/L'ye iyileştiği ve düşük noktalarda sinyalin optimize olduğu görülmüştür. Bu işlem drift'i telafi etmiştir.
- **Üst sınıra yakınlık:** Numune 004 (145.8 mg/L) üst standarda yakın olsa da aralık içindedir, saturasyon belirtisi yoktur.

Sonuç

3–150 mg/L aralığında kalibrasyonla 16 numune kantitatif olarak raporlanmıştır. 7 numune LOQ altıdır (“ <3 mg/L” olarak verilmiştir). Bunlardan biri, (018), cihaz uyarısı nedeniyle geçersizdir ve yeniden ölçüm gerektir. Kalibrasyon uyumu mükemmel (burada bir sorun olmuş muhtemel, izin verilen 0,999**) ($r = 1.0000$, residuals ≈ 0). Re-kalibrasyon ile düşük-orta aralıktaki performans optimize edilmiştir. Derişimler geniş bir dağılım göstermiş, medyan ≈ 27.1 mg/L, ortalama ≈ 39.3 mg/L bulunmuştur.

Yorum ve Tartışma

- **Matris etkileri:** W4503 uyarısı, bazı numunelerde ciddi matris etkisine işaret eder. Bu durum, özellikle düşük derişimlerde negatif/LOQ altı sinyallerini etkileyebilir.
- **Düşük derişimler:** <3 mg/L sonuçlar kalibrasyon aralığı dışında olduğundan kantitatif değildir. Bu tür numuneler için ya daha düşük aralıklı ek kalibrasyon (ör. 0.5–5 mg/L) ya da GF-AAS tercih edilmelidir.
- **Orta–yüksek derişimler:** 10–150 mg/L aralığındaki numuneler iyi kantitatiflik göstermiştir. RPD sonuçları kabul edilebilir tekrarlanabilirliğe işaret etmektedir.
- **Sürüklenme (drift):** Aralarda yapılan re-kalibrasyon, özellikle orta noktalarda (%10–15 civarı) gözlenebilecek sürüklenemeye (drift) minimize etmiştir.

Öneriler

- **LOQ altı numuneler için:** Daha düşük aralıklı ek kalibrasyon (0–5 veya 0–10 mg/L) ve/veya ön yoğunlaştırma. Mümkünse GF-AAS yöntemi kullanılabilir.
- **W4503 (BG overrange) için:** Numune 018'i 5–10 kat seyrelterek yeniden ölçülebilir. Alev koşulları ve arka plan düzeltmesini (D₂/SR) yeniden optimize edilebilir. Gerekliyorsa uygun matris eşlemesi yapılabilir.
- **Üst sınıra yakın numuneler için:** 1:2–1:5 seyreltme ile yeniden ölçüm yapılabilir.

Şekil Listesi

1	AAS temel prensibi: Elektronların ışık absorpsiyonu ile uyarılması. [3]	3
2	Agilent 280FS F-AAS.	5
3	Varian AA240FS	5
4	Conventional Mode [11]	6
5	Fast Sequential Mode [11]	6
6	AA Enstrümanının Ana Bileşenleri.	7
7	Ag için HCL. Kullanımdan kaynaklı kenarlarda kararma yapmış.	7
8	F-AAS için analize hazır alev ortamı.	8
9	Linear Interpolation Procedure	8
10	Polynomial Interpolation Procedure	8
11	AA 240Z, $\frac{1}{4}$ m monochromator	9
12	AA140/240, $\frac{1}{4}$ m monochromator	9
13	Bir Czerny-Turner monokromatörünün optik tasarımı.	10
14	Varian AA240FS, Flame Optimization Window	14

Tablo Listesi

1	F-AAS, GF-AAS ve HG-AAS yöntemlerinin karşılaştırmalı özeti	4
2	Monokromatör Dedektör ve CCD Dizi Dedektörün Karşılaştırılması	10
3	Gaz Basınç Ayarları	11

Kaynaklar

- [1] P. Riyazuddin A. Ramesh Kumar. Mechanism of volatile hydride formation and their atomization in hydride generation aas. *Analytical Sciences*, 21(12):1401–1405, 2005. examples of hydride-forming elements. URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/analsci/21/12/21_12_1401/_pdf.
- [2] Agilent. Gf-aas detection limits. sayfa 7, tablo 2. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/appcompendium-aas-5994-3118en-agilent.pdf>.
- [3] Agilent. How does aas work - aas faqs, 2024. URL: <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/flame-atomic-absorption-instruments/how-does-aas-work-aas-faqs>.
- [4] Agilent Technologies. *Agilent 140/240/280 Series AA Service Manual*.
- [5] Agilent Technologies. Coded and uncoded hollow cathode lamps for aas. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/atomic-absorption-hollow-cathode-lamps>.
- [6] Agilent Technologies. Gfaas vs icp-ms vs icp-oes. URL: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/gfaas-vs-icp-ms-vs-icp-oes>.
- [7] Agilent Technologies. How to choose the right atomic spectroscopy technique. Primer. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-atomic-spectroscopy-selection-5994-4048en-agilent.pdf>.
- [8] Agilent Technologies. Increasing productivity and reducing costs with fast sequential mode for atomic absorption spectroscopy. Technical Overview. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-6666EN.pdf>.
- [9] Agilent Technologies. The role of chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Technical Overview, "The Benefits of Chemical Modifiers in GFAAS" bölümü. URL: https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-9155EN_modifiers_gfaas_techoverview.pdf.
- [10] Agilent Technologies. Flame atomic absorption spectroscopy, 1 2021. Methods Primer. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/AA-5991-8145EN-methods-primer.pdf>.
- [11] Agilent Technologies. Agilent 200 series atomic absorption spectrometers, 5 2024. Broşür. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6495EN.pdf>.
- [12] AZoM. An introduction to a spectrometer - the detector. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13366>.
- [13] Thomas G. Chasteen. Hydride generation atomic absorption spectroscopy, 2000, 2009. © 2000, 2009. URL: https://profiles.shsu.edu/chm_tgc/primers/HGAAS.html.
- [14] Dr. Deepak. Know the performance parameters of aas monochromator, 4 2014. Subsection: Spectral Bandwidth. URL: <https://lab-training.com/know-the-performance-parameters-of-aas-monochromator/>.
- [15] Drawell Analytical. Flame atomic absorption spectrophotometer(faas): Types of flames and different applications. URL: <https://www.drawellanalytical.com/flame-atomic-absorption-spectrophotometerfaas-types-of-flames-and-different-applications/>.
- [16] EAG Laboratories. Graphite furnace atomic absorption spectrometry (gfaas). URL: <https://www.eag.com/techniques/gfaas/>.
- [17] HORIBA Scientific. Spectrometers, monochromators and spectrographs. URL: <https://www.horiba.com/usa/scientific/technologies/spectrometers-and-monochromators/spectrometers-monochromators-and-spectrographs>.
- [18] Lucie Juhászová, Sebastian Burhenn, Linda Sagapova, Joachim Franzke, Jiří Dědina, and Jan Kratzer. Hydride generation atomic absorption spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer: Method optimization and evaluation of analytical performance for tin. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 158:105630, 2019. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854719302150, doi:10.1016/j.sab.2019.05.019>.

- [19] M. Kraft, A. Kenda, A. Frank, et al. Single-detector micro-electro-mechanical scanning grating spectrometer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386:1259–1266, 2006. Subsection: System Design. doi:10.1007/s00216-006-0726-5.
- [20] W.R. Külpmann. Clinical analysis — electrolytes in physiological samples. In Paul Worsfold, Alan Townsend, and Colin Poole, editors, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, pages 141–152. Elsevier, Oxford, second edition edition, 2005. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123693977001163>, doi:10.1016/B0-12-369397-7/00116-3.
- [21] E. Mohammed, T. Mohammed, and A. Mohammed. Optimization of instrument conditions for the analysis for mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy. *MethodsX*, 5:824–833, 7 2018. doi:10.1016/j.mex.2018.07.016.
- [22] M. Navarro-Alarcon and M. C. Lopez-Martinez. Comparison of two methods using atomic absorption spectrometry for determination of selenium in food. *Food Chemistry*, 70:443–448, 2000. Perkin-Elmer 2380 AAS cihazı ile HG-AAS yöntemi için deteksiyon limitleri. URL: https://www.researchgate.net/publication/12664585_Comparison_of_two_methods_using_atomic_absorption_spectrometry_for_determination_of_selenium_in_food.
- [23] Tirtha Sibakoti and David McCurdy. Hydride generation atomic absorption spectrophotometry (hgaas) for the determination of lead(pb). 12 2011.
- [24] Wikipedia. Atomic absorption spectroscopy - electrothermal atomizers. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_absorption_spectroscopy#Electrothermal_atomizers.