

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**DENİZ SUYUNDA BAZI ORGANOKALAYLI BİLEŞİKLERİN TAYİNİ  
İÇİN METOT GELİŞTİRME VE İZMİT KÖRFEZİ'NDEKİ  
UYGULAMALARI**

**MURAT TUNÇ**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**DENİZ SUYUNDA BAZI ORGANOKALAYLI BİLEŞİKLERİN  
TAYİNİ İÇİN METOT GELİŞTİRME VE İZMİT  
KÖRFEZİ'NDEKİ UYGULAMALARI**

**MURAT TUNÇ**

**Doç. Dr. Ümüt AY**

**Danışman, Kocaeli Üniv.**

.....

**Prof. Dr. Deniz BİNGÖL**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

.....

**Doç. Dr. Bilge ÖZBAY**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

.....

**Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR**

**Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.**

.....

**Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ**

**Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 21.06.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda gerçekleştirilen bu tez çalışmasında; deniz suyunda bazı organokalaylı bileşiklerin (tributilkalay, dibutilkalay ve monobutilkalay) tayini için metot geliştirilmiş ve İzmit Körfezi'nde bu bileşiklerin ölçümlerinin yapılması sağlanmıştır. Deniz sularında çok düşük derişimlerde olan bu kirleticiler için yüksek doğrulukta ölçüm yapma imkanı sağlayan bir metot geliştirilmiştir. Bu sayede Türkiye'de ilk defa İzmit Körfezi bölgesinde deniz suyu örneklerinde farklı periyotlarda bu bileşiklerin ölçümleri yapılmıştır. Tez kapsamında elde edilen tüm sonuçlar ve bulgular ile istenilen hedeflere ulaşılmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında beni destekleyip yönlendiren, karşılaştığım her zorlukta sabırla ve anlayışla bana yol gösteren, benim için emeğini ve bilgisini esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Ümit AY'a ilgisi ve anlayışı için teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bu uzun yolculukta kendisiyle tanışmış olmaktan ve rehberliğinde ilerlemekten her zaman gurur ve onur duyacağım.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Deniz BİNGÖL, Doç. Dr. Bilge ÖZBAY ve Dr. Süleyman Z. CAN' a teşekkür ederim.

Bu sürecin her anında yanımda olan, beni destekleyen, motive eden ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Elif CERRAHOĞLU ve Seda ÇETİNTAŞ' a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ve son olarak, bugünlere gelmemde en büyük emek sahibi olan annem Nezahat TUNÇ ve babam Akif TUNÇ'a attığım her adımda bana güvendikleri, beni her koşulda cesaretlendirip yanımda buldukları için sevgili eşim Elif TUNÇ ve kızım Çağla TUNÇ'a gönülden teşekkür ederim.

Mayıs - 2021

Murat TUNÇ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Element Türlemesi ve Organokalaylı Bileşikler.....	3
1.1.1. Kullanım yerleri ve çevre.....	3
1.1.2. Toksikolojisi ve ilgili yönetmelikler.....	5
1.1.3. Deniz suyunda organokalaylı bileşikler.....	7
1.2. Türevlendirme ve Ekstraksiyon.....	10
1.2.1. Türevlendirme.....	10
1.2.1.1. Hidridizasyon.....	11
1.2.1.2. Alkilasyon.....	11
1.2.2. Ekstraksiyon.....	12
1.2.2.1. Katı faz ekstraksiyon (SPE).....	13
1.2.2.2. Sıvı sıvı ekstraksiyon.....	14
1.3. Kalibrasyon Teknikleri ve İzotop Seyreltme.....	15
1.3.1. Tekli izotop seyreltme.....	18
1.3.2. Çiftli izotop seyreltme.....	19
1.3.3. Üçlü izotop seyreltme.....	20
1.4. Metot Geçerli Kılma (Validasyon).....	21
1.4.1. Algılama sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ).....	21
1.4.1.1. Kör (blank) ölçümlerinin standart sapmasına göre.....	22
1.4.1.2. Sinyal gürültü oranına göre.....	23
1.4.2. Doğruluk (accuracy).....	24
1.4.2.1. Kesinlik (precision).....	25
1.4.2.2. Gerçeklik (trueness).....	27
1.4.3. Ölçüm belirsizliği (measurement uncertainty).....	29
1.5. Metroloji, Uluslararası Karşılaştırmalar ve İzlenebilirlik.....	32
2. MATERYAL VE METOT.....	36
2.1. Kimyasallar ve Malzemeler.....	36
2.1. Ölçüm Metotları ve GC-ICPMS.....	39
2.2.1. Gaz kromatografisi (GC) ve enjeksiyon türleri.....	42
2.2.1.1. Bölmeli (split) / bölmesiz (splitless) enjeksiyon.....	43
2.2.1.2. Kolon üstü (on-column) enjeksiyon.....	44
2.2.1.3. Sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) enjeksiyon.....	45
2.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICPMS).....	47
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
3.1. Önceki Çalışmalar.....	53
3.1.1. Katı faz ekstraksiyon çalışmaları.....	53
3.1.2. Suda TBT laboratuvarlar arası karşılaştırması.....	56
3.1.3. İzotopça zenginleştirilmiş standardın karakterizasyonu.....	61

3.2. GC-ICPMS Yüksek Hacim Enjeksiyonu Optimizasyonu .....	65
3.2.1. Klasik metot ile optimizasyon .....	66
3.2.2. Deneysel tasarım yaklaşımı (DOE) ile optimizasyon .....	70
3.2.2.1. Yanıt yüzey metodu (RSM) .....	70
3.3. Metot Geçerli Kılma (Validasyon) Çalışmaları .....	79
3.3.1. Algılama sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) hesaplamaları .....	80
3.3.1.1. Kontaminasyon problemleri .....	81
3.3.1.2. Algılama sınırı literatür verileri ile kıyaslama .....	83
3.3.2. Doğruluk çalışması .....	85
3.3.2.1. Kesinlik çalışması .....	85
3.3.2.2. Gerçeklik çalışması .....	88
3.3.2. Ölçüm belirsizliği hesaplamaları .....	90
3.4. Deniz Suyunda TBT Uluslararası Karşılaştırması Çalışması .....	90
3.4.1. İzlenebilirlik ve Q-NMR ile saflık tayini .....	92
3.4.2. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmaları .....	94
3.4.2.1. Şişe seçimi çalışması .....	97
3.4.2.2. Kısa dönem kararlılık çalışması .....	99
3.4.2.3. Uzun dönem kararlılık çalışması .....	102
3.4.3. Homojenlik çalışması .....	103
3.4.4. Deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırması sonuçları .....	105
3.5. İzmit Körfezi Deniz Suyu Ölçümleri .....	106
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	114
KAYNAKLAR .....	116
EKLER .....	126
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	144
ÖZGEÇMİŞ .....	146

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1.	Tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) yapısı .....	3
Şekil 1. 2.	İnsanların organokalaylı bileşiklere maruz kalmasına yol açan olası çevresel yollar .....	4
Şekil 1. 3.	Su ortamında organokalaylı bileşiklerin biyojeokimyasal döngüsü .....	5
Şekil 1. 4.	Çevresel örnekler içerisindeki farklı konsantrasyonlarda TBT bulunurluğu .....	7
Şekil 1. 5.	TBT içerikli çürümeyi önleyici boyaların deniz suyuna salınım mekanizması .....	8
Şekil 1. 6.	Sentetik deniz suyunda (a) % 0,5 tuzlulukta (b) % 3 tuzlulukta farklı pH değerlerinde farklı TBT fraksiyonları .....	9
Şekil 1. 7.	Butilkalay bileşikleri için olası türler arası dönüşüm yolları .....	9
Şekil 1. 8.	SPE uygulaması özet gösterimi .....	14
Şekil 1. 9.	Sıvı sıvı ekstraksiyon ile bileşenlerin ayrışması .....	15
Şekil 1. 10.	İzotop seyreltme tekniği uygulaması .....	18
Şekil 1. 11.	İzotop seyreltme tekniğinde hazırlanan çözeltiler .....	21
Şekil 1. 12.	Kromatografik bir pikin sinyali (H) ve gürültü (h) seviyelerinin gösterimi .....	24
Şekil 1. 13.	Doğruluk, gerçeklik ve kesinlik ifadelerinin şematik gösterimi .....	24
Şekil 1. 14.	Doğruluk, gerçeklik ve kesinlik tanımlarının hata türü ve nicel ölçüler ile ilişkisi .....	25
Şekil 1. 15.	Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik örnek çalışma planları .....	26
Şekil 1. 16.	Ölçüm sonucunun belirsizliği ile birlikte limit değerlere göre değerlendirilmesi .....	30
Şekil 1. 17.	Belirsizlik hesaplama basamakları .....	31
Şekil 1. 18.	(a) normal dağılım, (b) dikdörtgen dağılım ve (c) üçgen dağılım grafiksel gösterimleri .....	32
Şekil 2. 1.	Tipik bir GC-ICPMS bağlantısı .....	41
Şekil 2. 2.	TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı'ndaki GC-ICPMS sistemi (a) GC-ICPMS bağlantısı ve (b) Ara yüzeyin hamlac (torch) bağlantısı .....	41
Şekil 2. 3.	Gaz kromatografi cihazının kısımları .....	42
Şekil 2. 4.	Bölmeli (split) / Bölmesiz (splitless) enjeksiyon .....	44
Şekil 2. 5.	Kolon üstü (On-column) enjeksiyon .....	45
Şekil 2. 6.	PTV LVI çalışma prensibi .....	46
Şekil 2. 7.	Sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) enjeksiyon .....	47
Şekil 2. 8.	ICPMS cihazına ait tayin limiti (LOD) tablosu .....	47
Şekil 2. 9.	Ticari bir ICPMS sisteminin bileşenleri .....	48
Şekil 2. 10.	Sisleştirici (nebulizer) ve sprey odacığı (spray chamber) .....	49
Şekil 2. 11.	ICPMS hamlacı (Torch) .....	50
Şekil 2. 12.	Numune konisi (sampler cone) ve sıyırıcı konisi (skimmer cone) .....	51
Şekil 2. 13.	Manyetik Alanlı Çift Odaklı Kütle Analizörlü ICPMS .....	52
Şekil 3. 1.	Katı faz ekstraksiyonu ile TBT ön deriştirme kartuş ve elusyon solventi optimizasyonu .....	54

Şekil 3. 2.	Strata C18-E, Tetrahidrofuran kullanılarak elde edilen TBT ve IS kromatogramı.....	54
Şekil 3. 3.	Katı faz ekstraksiyonu ile TBT ön deriştirme elusyon hacmi optimizasyonu .....	55
Şekil 3. 4.	Suda TBT laboratuvarlar arası karşılaştırması sonuçları .....	56
Şekil 3. 5.	Kalibrasyon karışımı kör çözeltisi kromatogramı, <sup>119</sup> Sn.....	58
Şekil 3. 6.	Kalibrasyon karışımı kör çözeltisi kromatogramı, <sup>120</sup> Sn.....	59
Şekil 3. 7.	Kalibrasyon karışımı çözeltisi kromatogramı, <sup>119</sup> Sn.....	59
Şekil 3. 8.	Kalibrasyon karışımı çözeltisi kromatogramı, <sup>120</sup> Sn.....	59
Şekil 3. 9.	Numune karışımı çözeltisi kromatogramı, <sup>119</sup> Sn.....	59
Şekil 3. 10.	Numune karışımı çözeltisi kromatogramı, <sup>120</sup> Sn.....	60
Şekil 3. 11.	İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>116</sup> Sn.....	64
Şekil 3. 12.	İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>117</sup> Sn.....	64
Şekil 3. 13.	İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>118</sup> Sn.....	64
Şekil 3. 14.	İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>119</sup> Sn.....	65
Şekil 3. 15.	İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>120</sup> Sn.....	65
Şekil 3. 16.	Klasik metot ile buharlaşma süresi optimizasyonu .....	66
Şekil 3. 17.	Klasik metot ile buharlaşma sıcaklığı optimizasyonu .....	67
Şekil 3. 18.	Klasik metot ile taşıyıcı akışı optimizasyonu .....	67
Şekil 3. 19.	Klasik metot ile enjeksiyon hızı optimizasyonu .....	68
Şekil 3. 20.	Klasik metot ile yapılan optimizasyon çalışmasında GC-ICPMS ölçümlerinde elde edilen örnek bir kromatogram .....	68
Şekil 3. 21.	Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 1'e ait kromatogram .....	73
Şekil 3. 22.	Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 20'ye ait kromatogram .....	73
Şekil 3. 23.	Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 21'e ait kromatogram .....	73
Şekil 3. 24.	Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 22'ye ait kromatogram .....	73
Şekil 3. 25.	MBT için faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimi .....	78
Şekil 3. 26.	DBT için faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimi.....	78
Şekil 3. 27.	TBT için faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimi .....	78
Şekil 3. 28.	5 ng L <sup>-1</sup> derişiminde TBT eklenmiş deniz suyu numunesinin kromatogramı.....	81
Şekil 3. 29.	Farklı konsantrasyonlarda türevlendirme reaktifi içeren kör çözeltinin kromatogramı (mavi çizgi % 0,05 NaBE <sub>4</sub> , turuncu çizgi % 1 NaBE <sub>4</sub> ).....	83
Şekil 3. 30.	Gerçeklik çalışmasındaki ölçümlerde edilen kromatogramlardan bazıları a) deniz suyu, b) numune karışımı, c) kalibrasyon karışımı 1, d) kalibrasyon karışımı 2.....	89
Şekil 3. 31.	Deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırma çalışması örnek hazırlama .....	91
Şekil 3. 32.	MBT'nin <sup>1</sup> H-qNMR spektrumu .....	93
Şekil 3. 33.	DBT'nin <sup>1</sup> H-qNMR spektrumu.....	93
Şekil 3. 34.	TBT'nin <sup>1</sup> H-qNMR spektrumu .....	93
Şekil 3. 35.	Standart 1'e ait kromatogram örneği .....	96
Şekil 3. 36.	Standart 3'e ait kromatogram örneği .....	96
Şekil 3. 37.	Standart 5'e ait kromatogram örneği .....	96
Şekil 3. 38.	Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında elde edilen kalibrasyon grafiğine örnek .....	97
Şekil 3. 39.	Test edilen amber cam, teflon ve polikarbonat şişeler .....	98

Şekil 3. 40.	a) Teflon şişe b) Cam şişe ve c) Polikarbonat (PC) şişe 12 haftalık kararlılık grafikleri .....	99
Şekil 3. 41.	23 °C için kısa dönem kararlılık çalışması grafiği .....	102
Şekil 3. 42.	45 °C için kısa dönem kararlılık çalışması grafiği .....	102
Şekil 3. 43.	Deniz suyunda TBT karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları grafiği.....	104
Şekil 3. 44.	Deniz suyunda TBT karşılaştırması sonuçlarının grafiksel gösterimi .....	106
Şekil 3. 45.	İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki MBT sonuçları grafiği .....	108
Şekil 3. 46.	İzmit Körfezi'nde MBT yıllık ortalama grafiği.....	108
Şekil 3. 47.	İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki DBT sonuçları grafiği.....	109
Şekil 3. 48.	İzmit Körfezi'nde DBT yıllık ortalama grafiği .....	110
Şekil 3. 49.	İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki TBT sonuçları grafiği .....	111
Şekil 3. 50.	İzmit Körfezi'nde TBT yıllık ortalama grafiği.....	111
Şekil 3. 51.	İzmit Körfezi'nde toplam butilikalay yıllık ortalama .....	113
Şekil A. 1.	İzmit Körfezi'ndeki 13 örnek alma istasyonunu gösteren harita .....	127
Şekil A. 2.	Örnek toplamada kullanılan TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'ne ait gemi.....	128



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. 1.	Deniz suyunda TBT limitleri ile ilgili dikkate alınan yönetmelik ve rehberler .....	6
Tablo 1. 2.	Farklı ülkelerdeki deniz suyu örneklerinde MBT, DBT ve TBT konsantrasyonları (ng L <sup>-1</sup> ) .....	10
Tablo 1. 3.	TBT, DBT ve MBT klorür ve etil türevleri kaynama noktaları (°C) .....	12
Tablo 1. 4.	Çeşitli su matrislerinde TBT tayinine yönelik uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ve elde edilen LOD (ng L <sup>-1</sup> ) değerleri.....	13
Tablo 1. 5.	Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik çalışması için Anova .....	27
Tablo 1. 6.	Metroloji ile ilgili kuruluşlar .....	33
Tablo 2. 1.	Kullanılan kimyasallar .....	36
Tablo 2. 2.	Çalışmalar sırasında kullanılan tüm malzeme/cihaz bilgileri .....	38
Tablo 2. 3.	Su matrisinde yapılan çalışmalarda farklı ölçüm metotları kullanılarak elde edilen metot LOD (ng L <sup>-1</sup> ) değerleri.....	40
Tablo 3. 1.	Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan GC-FPD parametreleri.....	53
Tablo 3. 2.	<sup>119</sup> Sn izotopça zengin TBT stok çözeltiden seyreltilerek ara stok standart hazırlanması.....	57
Tablo 3. 3.	% 97,73 saflıktaki TBTCI stok çözeltiden seyreltilerek ara stok standart hazırlanması.....	58
Tablo 3. 4.	Suda TBT karşılaştırması GC parametreleri.....	60
Tablo 3. 5.	Suda TBT karşılaştırması ICPMS parametreleri.....	60
Tablo 3. 6.	İzotopça zenginleştirilmiş standardın karakterizasyonunda kullanılan GC parametreleri.....	62
Tablo 3. 7.	İzotopça zenginleştirilmiş standardın karakterizasyonunda kullanılan ICPMS parametreleri.....	62
Tablo 3. 8.	<sup>119</sup> Sn izotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT ve TBT standardına ait izotop dağılımları .....	63
Tablo 3. 9.	Klasik metot ile yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonu için faktörler ve seviyeleri .....	66
Tablo 3. 10.	Klasik metot ile GC-ICPMS yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonu ölçüm verileri .....	69
Tablo 3. 11.	Klasik metot ile elde edilen optimum değerler .....	69
Tablo 3. 12.	Merkezi kompozit deney tasarımı için faktörler ve seviyeleri .....	71
Tablo 3. 13.	CCD koşullarında GC-ICPMS ölçüm verileri .....	72
Tablo 3. 14.	MBT için ANOVA sonuçları .....	74
Tablo 3. 15.	DBT için ANOVA sonuçları.....	75
Tablo 3. 16.	TBT için ANOVA sonuçları .....	76
Tablo 3. 17.	Klasik metot ile Yanıt Yüzey metodu optimizasyon sonuçları karşılaştırması.....	79
Tablo 3. 18.	Metot geçerli kılma çalışmalarında kullanılan ICPMS parametreleri.....	79
Tablo 3. 19.	Metot geçerli kılma çalışmalarında kullanılan GC parametreleri .....	80

Tablo 3. 20.	Su matriksinde TBT için LOD ve LOQ değerlerinin (TBT kasyonu, ng L <sup>-1</sup> ) kıyaslanması.....	84
Tablo 3. 21.	Polipropilen ve PTFE kaplı silikon septumlu cam tüp karşılaştırması.....	85
Tablo 3. 22.	Birinci güne ait kalite kontrol numunelerinin (QC1 ve QC2) hazırlanması .....	86
Tablo 3. 23.	QC 1 için kesinlik çalışması sonuçları .....	87
Tablo 3. 24.	QC 2 için kesinlik çalışması sonuçları .....	88
Tablo 3. 25.	QC1 ve QC2 için % geri kazanım verileri .....	89
Tablo 3. 26.	Metot geçerli kılma çalışmaları sonucunda elde edilen kesinlik, gerçeklik ve ölçüm belirsizliği verileri .....	90
Tablo 3. 27.	TBT, DBT ve MBT klorlu bileşikler saflık sonuçları .....	94
Tablo 3. 28.	Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında kullanılan GC parametreleri.....	95
Tablo 3. 29.	Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında kullanılan ICPMS parametreleri.....	95
Tablo 3. 30.	Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında elde edilen kalibrasyonlardan birine ait ham veriler .....	97
Tablo 3. 31.	Şişe seçimi kararlılık çalışması dolun ve ölçüm tarihleri .....	98
Tablo 3. 32.	23 °C için kısa dönem kararlılık çalışması verileri.....	100
Tablo 3. 33.	45 °C için kısa dönem kararlılık çalışması verileri.....	101
Tablo 3. 34.	Deniz suyunda TBT karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları .....	103
Tablo 3. 35.	Deniz suyunda TBT (ng L <sup>-1</sup> ) karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları istatistiksel değerlendirmesi .....	104
Tablo 3. 36.	Deniz suyunda TBT karşılaştırmasına katılan ülkeler .....	105
Tablo 3. 37.	Deniz suyunda TBT karşılaştırması takvimi.....	105
Tablo 3. 38.	İzmit Körfezi örnek alma istasyonları koordinat bilgisi.....	107
Tablo 3. 39.	Farklı dönemlerdeki MBT sonuçları ve yıllık ortalama .....	107
Tablo 3. 40.	Farklı dönemlerdeki DBT sonuçları ve yıllık ortalama .....	109
Tablo 3. 41.	Farklı dönemlerdeki TBT sonuçları ve yıllık ortalama .....	110
Tablo 3. 42.	Farklı dönemlerdeki toplam butilkalay sonuçları ve yıllık ortalama.....	112
Tablo B. 1.	ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan denklemler .....	129
Tablo B. 2.	ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan semboller ve açıklamaları .....	131
Tablo B. 3.	ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonundaki ham veriler ve belirsizlik hesabı .....	135
Tablo B. 4.	Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü belirsizlik hesabında gum workbench yazılımında kullanılan denklemler .....	139
Tablo B. 5.	Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü belirsizlik hesabında kullanılan semboller ve açıklamaları .....	140
Tablo B. 6.	Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü ham verileri ve belirsizlik hesapları .....	142

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

aq	: Sulu faz
Ar	: Argon gazı
bw	: Vucut ağırlığı
CC $\alpha$	: Karar sınırı
CC $\beta$	: Algılama kapasitesi
cps	: Saniyede sayım
CV	: Değişim katsayısı
DBT	: Dibutylkalay
DBTCl <sub>2</sub>	: Dibutylkalay diklorür
DF	: Serbestlik derecesi
HCl	: Hidroklorik asit
He	: Helyum gazı
k	: Kapsam faktörü
K <sub>D</sub>	: Dağılma katsayısı
kg	: Kilogram
k <sub>Q</sub>	: Çarpım faktörü
L	: Litre
M	: Molar
MBT	: Monobutylkalay
MBTCl <sub>3</sub>	: Monobutylkalay triklorür
MeOH	: Metanol
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
N <sub>2</sub>	: Azot fazı
NaBEt <sub>4</sub>	: Sodyum tetraetilborat
NaBPr <sub>4</sub>	: Sodyum tetrapropilborat
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
ng	: Nanogram
Ni	: Nikel
O <sub>2</sub>	: Oksijen gazı
org	: Organik faz
pKa	: Asit ayrışma sabitinin logaritması
psi	: Basınç birimi (inçkare başına libre)
psu	: Pratik tuzluluk birimi
QC	: Kalite kontrol
R <sup>2</sup>	: Korelasyon (regresyon) katsayısı
R <sup>2</sup> (adj)	: Düzeltilmiş korelasyon (regresyon) katsayısı
R <sup>2</sup> (pred)	: Tahmini korelasyon (regresyon) katsayısı
RSD	: Bağlı standart sapma
s	: Standart sapma
s <sub>0</sub>	: Kör (blank) standart sapması (derişim olarak)
s' <sub>0</sub>	: Kör (blank) standart sapması (sinyal olarak)

$S_i$	: Ara kesinlik standart sapması
Sn	: Kalay
$S_R$	: Tekrar üretilebilirlik standart sapması
$S_r$	: Tekrarlanabilirlik standart sapması
TBT	: Tributilkalay
TBTCl	: Tributilkalay klorür
TBTOH	: Tributilkalay hidroksit
THF	: Tetrahidrofuran
Torr	: Basınç birimi
TPhT	: Trifenilkalay
TPrT	: Tripropilkalay
$X_c$	: Kritik değer
$X_d$	: En düşük algılanabilir değer
$^{\circ}C$	: Derece selsiyus
$\mu g$	: Mikrogram
$\mu L$	: Mikrolitre
$\mu m$	: Mikrometre

### Kısaltmalar

AA	: Annual Average (Yıllık Ortalama)
AAS	: Atomic Absorption Spectrometry (Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi)
AED	: Atomic Emission Detection (Atomik Emisyon Deteksiyonu)
ASE	: Accelerated Solvent Extraction (Hızlandırılmış Numune Ekstraksiyonu)
BIPM	: International Bureau of Weights and Measures (Uluslararası Ağırlıklar ve Ölçüler Bürosu)
CCD	: Central Composite Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
CCQM	: Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology (Madde Miktarı Danışma Komitesi: Kimya ve Biyolojide Metroloji)
CEMP	: Coordinated Environmental Monitoring Programme (Koordineli Çevre İzleme Programı)
CEN	: European Committee for Standardization (Avrupa Standardizasyon Birliği)
CENELEC	: European Committee for Electrotechnical Standardization (Avrupa Elektroteknik Standardizasyon Birliği)
CGPM	: General Conference on Weights and Measures (Ağırlıklar ve Ölçüler Genel Konferansı)
CIPM	: International Committee of Weight and Measures (Uluslararası Ağırlık ve Ölçüler Komitesi)
CMC	: Calibration and Measurement Capability (Kalibrasyon ve Ölçüm Kabiliyeti)
CRM	: Certified Reference Material (Sertifikalı Referans Malzeme)
DLLME	: Dispersive Liquid Liquid Micro Extraction (Dağıtıcı Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon)
EA	: European Accreditation (Avrupa Akreditasyon Birliği)
EMRP	: European Metrology Research Programme (Avrupa Metroloji Araştırma Programı)
EQS	: Environmental Quality Standard (Çevre Kalite Standardı)

ETV	: Electrothermal Vaporization (Elektrotermal Buharlaştırma)
EURAMET	: European Association of National Metrology Institutes (Avrupa Ulusal Metroloji Enstitüleri Birliği)
FIA	: Flow Injection Analysis (Akış Enjeksiyon Analizi)
FPD	: Flame Photometric Detection (Alev Fotometrik Dedeksiyon)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
ICP	: Inductively Coupled Plasma (İndüktif Eşleşmiş Plazma)
ICPMS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi)
ICPOES	: Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi)
IDA	: Isotope Dilution Analysis (İzotop Seyreltme Analizi)
IEC	: International Electrotechnical Commission (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu)
ILAC	: International Laboratory Accreditation Cooperation (Uluslararası Laboratuvar Akreditasyonu Birliği)
IMEKO	: International Measurement Confederation (Uluslararası Ölçme Konfederasyonu)
IMO	: International Maritime Organization (Uluslararası Denizcilik Örgütü)
IS	: Internal Standart (İç Standart)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standardizasyon Teşkilatı)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
JCTLM	: Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine (Laboratuvar Tıbbında İzlenebilirlik için Ortak Komite)
KCDB	: Key Comparison Database (Anahtar Karşılaştırma Veri Tabanı)
LA	: Laser Ablation (Lazer Aşındırma)
LC	: Liquid Chromatography (Sıvı Kromatografisi)
LLE	: Liquid Liquid Extraction (Sıvı Sıvı Ekstraksiyon)
LLOQ	: Lower Limit of Quantification (Düşük Tayin Sınırı)
LOD	: Limit of Detection (Algılama Sınırı)
LOQ	: Limit of Quantification (Tayin Sınırı)
LPME	: Liquid Phase Micro Extraction (Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon)
MAC	: Maximum Allowable Concentration (Maksimum İzin Verilebilir Konsantrasyon)
MAE	: Microwave Assisted Extraction (Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon)
MEPC	: Marine Environment Protection Committee (Deniz Çevre Koruma Komitesi)
MIP	: Microwave Induced Plasma (Mikrodalga Kaynaklı Plazma)
MRA	: Mutual Recognition Arrangement (Karşılıklı Tanıma Anlaşması)
MSGM	: Metroloji ve Standardizasyon Genel Müdürlüğü
OIML	: International Organization of Legal Metrology (Uluslararası Yasal Metroloji Örgütü)
OSPAR	: North East Atlantic (Kuzey Doğu Atlantik)
PC	: Polycarbonate (Polikarbonat)
PFPD	: Pulsed Flame Photometric Detection (Darbeli Alev Fotometrik Dedeksiyon)
PMT	: Photomultiplier Tube (Foto-çoğaltıcı Tüp)
PP	: Polypropylene (Polipropilen)
PTFE	: Polytetrafluoroethylene (politetrafloroetilen)
PTV	: Programmable Temperature Vaporization (Sıcaklık Programlı Buharlaştırma)
PVC	: Polyvinyl chloride (Polivinil klorür)

Q-NMR	: Quantitative Nuclear Magnetic Resonance (Kantitatif Nükleer Manyetik Rezonans)
RF	: Radio frequency (Radyo Frekansı)
RSM	: Response Surface Methodology (Yanıt Yüzey Metodu)
SBSE	: Stir Bar Sorptive Extraction (Karıştırma Çubuğu Ekstraksiyonu)
SDME	: Single Drop Micro Extraction (Tek Damla Mikro Ekstraksiyon)
SLE	: Solid Liquid Extraction (Katı Sıvı Ekstraksiyon)
SPE	: Solid Phase Extraction (Katı Faz Ekstraksiyon)
SPME	: Solid Phase Micro Extraction (Katı Faz Mikro Ekstraksiyon)
SRM	: Sertifikalı Referans Malzeme
TDI	: Tolerable Daily Intake (Tolere Edilebilir Günlük Alım)
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TÜRKAK	: Türk Akreditasyon Kurumu
UME	: Ulusal Metroloji Enstitüsü
US EPA	: United States Environmental Protection Agency (Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurumu)
UV	: Ultraviolet (Ultraviyole)
WELMEC	: European Cooperation in Legal Metrology (Avrupa Yasal Metroloji Birliği)
WFD	: Water Framework Directive (Su Çerçeve Direktifi)

## DENİZ SUYUNDA BAZI ORGANOKALAYLI BİLEŞİKLERİN TAYİNİ İÇİN METOT GELİŞTİRME VE İZMİT KÖRFEZİ'NDEKİ UYGULAMALARI

### ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı deniz suyunda bazı organokalaylı bileşiklerin tayini için metot geliştirme ve İzmit Körfezi'nde bu bileşiklerin ölçümlerinin yapılmasıdır. Üçlü izotop seyreltme kalibrasyon tekniği kullanılarak geliştirilen metot tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) bileşikleri için farklı dönemlerde toplanan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. İzmit Körfezi'nde 13 istasyondan Ağustos 2018, Aralık 2018 ve Nisan 2019 dönemlerinde örnek alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi (GC) ile indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICPMS) tekniklerinin birleştirilmesi ile yüksek ayırım gücü ve hassasiyet elde edilmiştir. Bu sayede Avrupa Su Çerçeve Direktifi'nin (WFD) TBT için koyduğu Çevresel Kalite Standartları (EQS) değerlerine ulaşılmıştır. Organokalaylı bileşikleri deniz suyundan organik faza (hegzan) almak ve deriştirmek amacıyla sıvı sıvı ekstraksiyon yapılmıştır. 12 mL'lik deniz suyu örneğinden 0,045 ng L<sup>-1</sup> seviyesinde tayin sınırı (LOQ) elde etmek için GC ile yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonu yapılmıştır. Yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonları bir yanıt yüzey metodu (RSM) olan merkezi kompozit tasarımı (CCD) kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon parametreleri buharlaşma süresi, buharlaşma sıcaklığı, taşıyıcı akışı ve enjeksiyon hızıdır. Metot geçerli kılma (validasyon) ile algılama sınırı, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve gerçeklik çalışmaları yapılmıştır. TBT, DBT ve MBT'nin metrolojik izlenebilirliğinin sağlanması amacıyla Kantitatif Nükleer Manyetik Rezonans (Q-NMR) tekniği kullanılarak bu bileşiklerin klor tuzlarının saflık tayinleri gerçekleştirilmiştir. Katılımcı ülkelerin metroloji enstitüleri ve atanmış enstitülerinin oluşturduğu bir yapı olan Avrupa Ulusal Metroloji Enstitüleri Birliği (EURAMET) bünyesinde deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırması düzenlenmiştir. Düzenlenen bu karşılaştırmada, TÜBİTAK UME olarak aldığımız başarılı sonuç sayesinde bu alandaki ölçüm kabiliyetimizi uluslararası alanda kanıtlamış bulunmaktayız.

**Anahtar Kelimeler:** Avrupa Su Çerçeve Direktifi, Gaz Kromatografi İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi, İzmit Körfezi, Organokalaylı Bileşikler, Üçlü İzotop Seyreltme.

## METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF SOME ORGANOTIN COMPOUNDS IN SEAWATER AND APPLICATIONS IN IZMIT BAY

### ABSTRACT

The purpose of this thesis is to develop a method for the determination of some organotin compounds in sea water and to measure these compounds in Izmit Bay. The method, which includes the triple isotope dilution calibration technique, was used for the determination of tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) in the seawater samples collected at different periods. The sampling was carried out from 13 stations in August 2018, December 2018 and April 2019 in Izmit Bay. An efficient separation and a high sensitivity was obtained by combining gas chromatography (GC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) techniques. Thus, the Environmental Quality Standards (EQS) for TBT set by the European Water Framework Directive (WFD) have been achieved. An optimization for the large volume injection via GC was performed to obtain a limit of quantification (LOQ) of 0.045 ng L<sup>-1</sup> using a 12 mL seawater sample. The large volume injection optimizations have been performed using a Central Composite Design (CCD), a Response Surface Methodology (RSM). The optimization parameters were evaporation time, evaporation temperature, carrier flow and injection speed. The method validation focused on limit of detection, limit of quantification, repeatability, intermediate precision and trueness studies. The purity of TBT, DBT and MBT chloride salts were determined by using Quantitative Nuclear Magnetic Resonance (Q-NMR) in order to ensure metrological traceability of these compounds. An international comparison for TBT in seawater has been organized within the European Association of National Metrology Institutes (EURAMET), which is a structure formed by metrology institutes and designated institutes of the participating countries. As TÜBİTAK UME, we proved our measurement capability for the test in the international arena due to the successful result obtained in this comparison.

**Keywords:** European Water Framework Directive, Gas Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, İzmit Bay, Organotin Compounds, Triple Isotope Dilution.



## GİRİŞ

Bu tez, deniz suyunda tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) için hassas ve yüksek doğrulukta yeni bir metodunun geliştirilmesi ve İzmit Körfezi'nde bu bileşiklerin ölçümleri konusunda çalışmaları içerir.

Kalay (kimyasal sembol: Sn, atom numarası: 50, atom kütlesi: 118,69 g mol<sup>-1</sup>) yer kabuğunda en çok bulunan 24. elementtir. Kalay, çevremizde inorganik ve organik bileşikler halinde bulunur. Kalayın inorganik kimyasından daha ilginç olanı, 1945'ten beri büyük ilgi çeken organik kimyasıdır. İnorganik kalay düşük toksisiteye sahipken, organokalay türleri oldukça toksiktir.

Organokalaylı bileşikler yılda yaklaşık 50000 ton ile Dünya'da en çok kullanılan organometalik bileşiklerdir. 1950'li yıllardan beri tributilkalay florür ve tributilkalay oksit, zehirli boyalarda aktif biyosit olarak kullanılmıştır. Özellikle polivinilklorür (PVC) stabilizasyonunda, tekstil ürünlerinde mantar önleyici olarak, ahşap koruyucularda ve cam kaplama işlerinde sıklıkla kullanılırlar. Bazı organokalaylı bileşikler, hala tarımsal pestisit olarak kullanılmaktadır (Cima ve diğ., 2003). Çevrede organokalaylı bileşiklerin neden olduğu kirlilik, sudaki başlıca organokalay bileşiği olan tributilkalay (TBT) ile eş anlamlıdır. Düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksitesi nedeniyle TBT bileşikleri, yeni ortaya çıkan bir kirletici olarak Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi'ne (WFD) 2013 yılında dahil edilmiştir (URL-1).

Deniz suyunda çok düşük derişimlerde (ng L<sup>-1</sup> seviyesinde) bulunan TBT, DBT ve MBT bileşiklerini hiçbir metot doğrudan ölçebilecek kadar hassas değildir. Bu sebeple uygun bir ekstraksiyon yöntemi ile ön deriştirme yapılması gerekir. Bu amaç doğrultusunda sıvı sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Sıvı sıvı ekstraksiyon için gerekli örnek hacmi litre mertebesinden mililitre mertebesine düşürülmeye çalışılmıştır. Düşük hacimde örnek ile çalışmanın getirdiği avantaj çok sayıda örneğin eş zamanlı olarak ölçüme hazırlanabilmesine olanak sağlamasıdır.

Avrupa Metroloji Araştırma Programı (EMRP) projelerinden "Avrupa Su Çerçeve Direktifi kapsamında kritik kirleticileri izlemek için izlenebilir ölçümler" konulu proje kapsamında suda TBT analizi için düzenlenen laboratuvarlar arası karşılaştırmaya

katılım sağlanmıştır. Yine bu proje kapsamında uyguladığımız izotop seyrelme kalibrasyon tekniğinde kullanılan izotopça zenginleştirilmiş standardın kalay izotopları yüzde dağılım ve kalay atom ağırlığı hesaplamaları yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında, organokalaylı bileşiklerin çok düşük derişimlerde ölçümlerini gerçekleştirebilmek için sıvı sıvı ekstraksiyon ile n deriştirmeye ek olarak gaz kromatografisi ile yüksek hacim enjeksiyonu yapılmıştır. GC-ICPMS ile yüksek hacim enjeksiyonundan en yüksek analit sinyalinin elde etmek amacıyla buharlaşma sıcaklığı, buharlaşma süresi, taşıyıcı akışı ve enjeksiyon hızı parametreleri optimize edilmiştir. Bu parametrelerin optimizasyonu için klasik metot ve bir deneysel tasarım tekniği olan yanıt yüzey metodu kullanılmıştır.

l izotop seyreltmeli GC-ICPMS metodu için metot geçerli kılma çalışmaları yapılmış ve bu bağlamda algılama sınırı, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve gerçeklik testleri için ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan lmlerde TBT, DBT ve MBT'nin metrolojik izlenebilirliğinin sağlanması amacıyla Kantitatif Nükleer Manyetik Rezonans (Q-NMR) tekniği kullanılarak bu bileşiklerin klor tuzlarının saflık tayinleri gerçekleştirilmiştir.

CCQM (Madde Miktarı Danışma Komitesi: Kimya ve Biyolojide Metroloji) inorganik analiz çalışma grubu bünyesinde deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırması düzenlenmiştir. TÜBİTAK UME olarak düzenlediğimiz bu karşılaştırma testinde uygun şişe seçimi, kararlılık (kısa ve uzun dönem) ve homojenlik çalışmaları yapılmıştır.

İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerde (Ağustos 2018, Aralık 2018 ve Nisan 2019) 13 farklı istasyondan toplanan deniz suyu örneklerinde TBT, DBT ve MBT lmleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede İzmit Körfezi'nde bu tehlikeli kirleticilerin varlığı izlemeye tabi tutulmuştur.

Tez çalışmasının amacı, deniz suyunda tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) için hassas ve yüksek doğrulukta ölçümler yapmayı sağlayacak yeni bir metot geliştirmek ve geliştirilen metot ile İzmit Körfezi'nde bu bileşiklerin miktarsal tayinlerini yapmaktır.

## 1. GENEL BİLGİLER

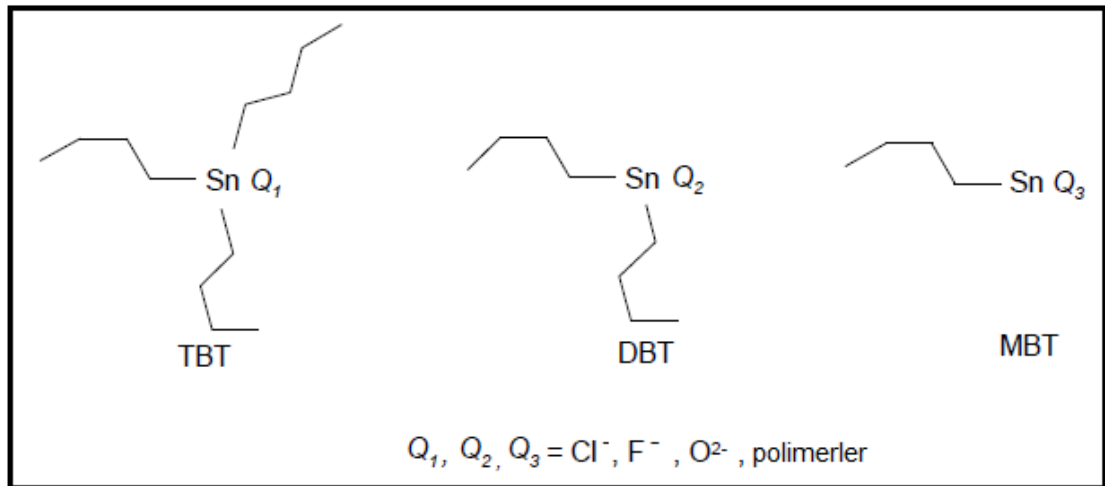
### 1.1. Element Türlemesi ve Organokalaylı Bileşikler

Elementlerin kimyasal formları toksisite ve biyoyararlılık açısından önemli olduğundan türlerin tespit ve kantitatif tayinlerinin gerekli olduğu kabul görmüştür.

Türlemeye ilişkin temel kavramlar ve tanımlar aşağıda özetlenmiştir (Templeton ve diğ., 2000);

Kimyasal türler; izotopik kompozisyon, elektronik, oksidasyon durumu veya moleküler yapı olarak tanımlanan bir elementin spesifik formudur. Türleme analizi; bir numunedeki bir veya daha fazla kimyasal türün ayrılması ve tanımlanmasıdır. Bir elementin türlemesi; bir elementin bir sistemde tanımlanan kimyasal türler arasında dağılımıdır.

Şekil 1.1'de gösterilen Tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) bileşikleri, n-butil ( $C_4H_9$ -) grupları ile kovalent bağlara sahip ve Q ile tanımlanan halojen, oksijen veya polimer parçası olabilen Sn (IV) türevleridir.

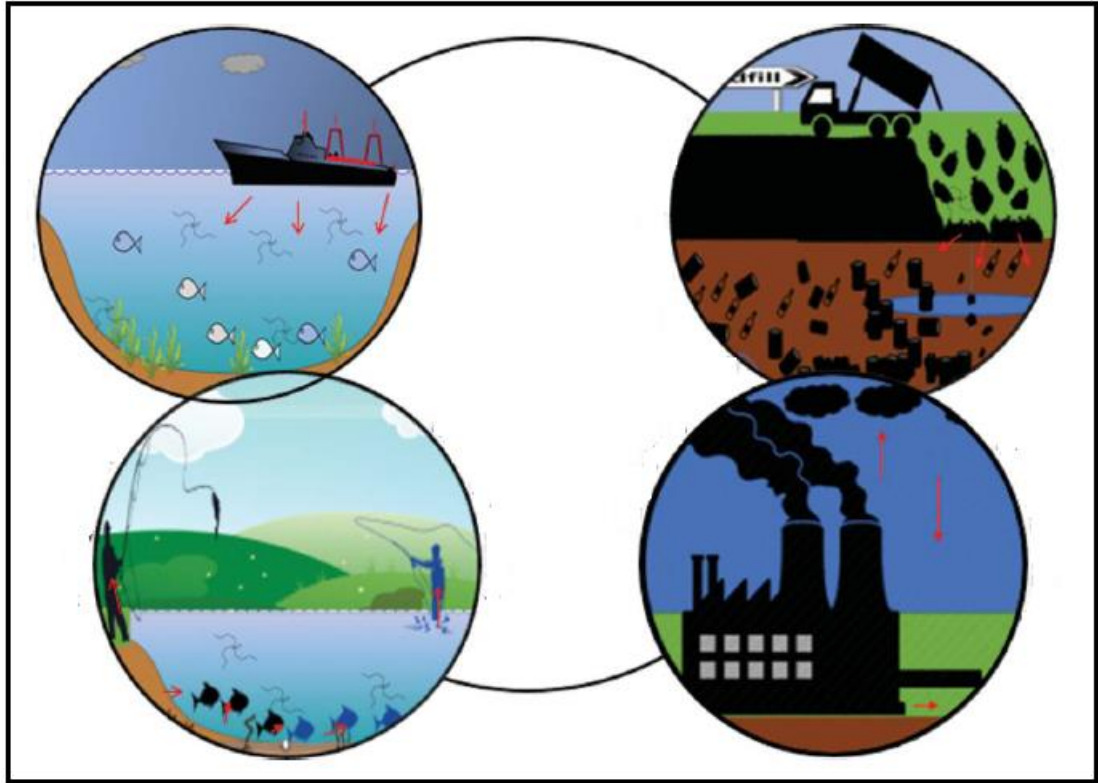


Şekil 1. 1. Tributilkalay (TBT), dibutilkalay (DBT) ve monobutilkalay (MBT) yapısı

#### 1.1.1. Kullanım yerleri ve çevre

Organokalaylı bileşiklerinin başlıca uygulamaları, polivinilklorür (PVC) stabilizatörleri, endüstriyel katalizörler, endüstriyel ve tarımsal biyositler, ahşap koruyucu maddeler

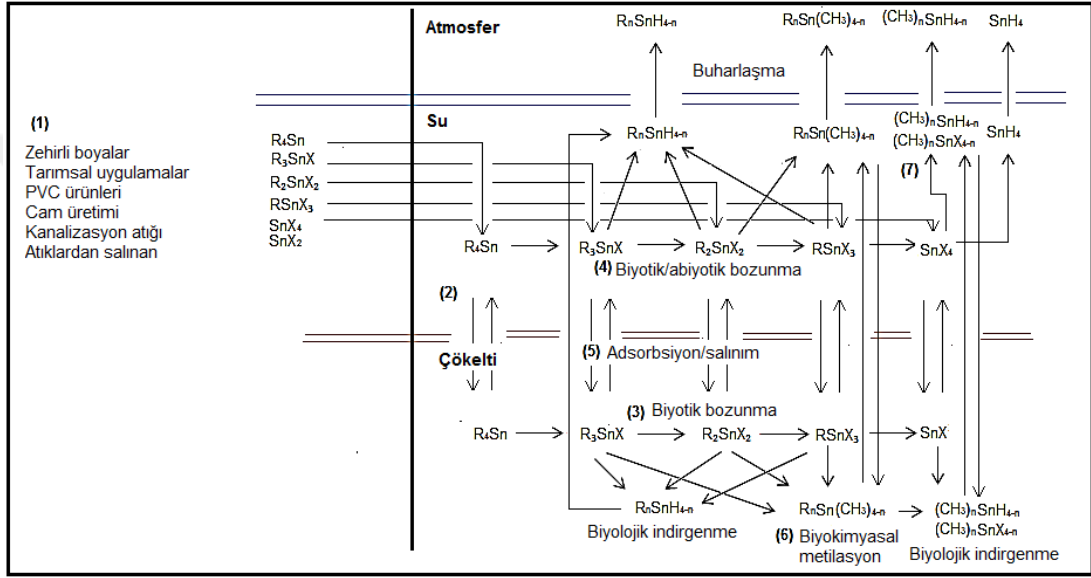
ve çürümeyi önleyici boya maddelerdir. Yıllık organokalaylı bileşik üretiminin üçte ikisinden fazlası plastik endüstrisinde termal ve ışık stabilizasyonu için katkı maddesi olarak, poliüretan köpük ve silikon üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. PVC, ısı ve ışığın etkisi altında kırılğan hale gelip rengini kaybederken, organokalaylı bileşiklerin eklenmesi bu etkileri önemli ölçüde azaltılabilir. Ahşap böcek, mantar ve bakteri saldırılarına karşı korumak için koruyucularla işleminden geçirilir ve bu sebeple 1960'ların başından itibaren organokalaylı bileşikler ahşap koruyucu olarak pazarlandı. Tipik formülasyonlar, aktif bileşen olarak organik bir çözücü içinde ağırlıkça % 1 - 3 TBT oksit, TBT naftenat veya TBT fosfat içerir (Bennett ve diğ., 1996). Monobutilkalay ve dibutilkalay bileşikleri, bir dizi endüstriyel işlemde katalizör olarak kullanılır. Tributilkalay bileşikleri, deniz taşıtları ve rıhtım boyaalarında çürüme önleyici boyalar olarak kullanılır. Canlıların organokalaylı bileşiklere maruz kalmasına yol açan olası çevresel yollar Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 2. İnsanların organokalaylı bileşiklere maruz kalmasına yol açan olası çevresel yollar (Finnegan ve diğ., 2018)

Organokalaylı bileşiklerin doğadaki çevrimi Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Daha çok suya karışan kirleticiler 2. aşamada çökelti ile buluşur. Esas olarak 3. aşamada algler, bakteriler ve mantarlar ile biyokimyasal etkileşimler yoluyla bozunmaya uğrayarak

farklı türlere dönüşürler. Su yüzeyine yakın konumda yani 4. aşamada ise abiyotik bozunma (UV degradasyonu) etkilidir. 5. aşamada görülen adsorbsiyon ve salınım organokalaylı bileşiklerin katı fazdaki tersinir süreci işaret eder. 6. aşamada organokalay bileşiğinin doğal türevlenmesiyle kalay atomuna hidrit ve metil grupları bağlanır. 7. aşamada gösterildiği gibi, metillenmiş organokalaylı bileşikler, metillenmemiş türlere kıyasla tortu fazı için daha düşük bir afiniteye sahiptir; bu nedenle, bunların su sütununa geri çekilme ve atmosfere buharlaşma eğilimi daha yüksektir.



Şekil 1. 3. Su ortamında organokalaylı bileşiklerin biyojeokimyasal döngüsü (Cole ve diğ., 2015)

### 1.1.2. Toksikolojisi ve ilgili yönetmelikler

Üç butilkalay bileşiği arasında, TBT suda yaşayan organizmalar için en toksik olarak kabul edilirken, DBT daha az toksiktir ve MBT en az toksiktir (Fent, 1996). Bu bileşiklerin organizmaların farklı yaşam evreleri üzerindeki toksisitesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Giderek daha fazla sayıda kanıt, bu bileşiklerin birçok deniz türünün gelişiminde, üremesinde ve hayatta kalmasında önemli bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir. TBT'nin gastropod yumuşakçalarda imposekse neden olduğuna dair ilk kanıt 1970'lerde bildirildiğinden beri, butilkalayların farklı organizmalar üzerindeki toksisitesini değerlendirmek için bir dizi çalışma yapılmıştır. Imposeks, dişi gastropodlarda erkek cinsiyet özelliklerinin gelişimi ile tanımlanır, bu da türlerin azalmasına ve dolayısıyla popülasyonlarda bir düşüşe ve hatta yerel yok oluşa neden olur. Imposeks indeksleri, organokalaylı bileşiklerin biyo-izleme çalışmalarında çok çeşitli sucul ortamlar için kullanılmıştır. Biyo-izleme teknikleri, bir

kirleticinin mevcut konsantrasyonlarını belirleyemez; ancak, TBT kontaminasyonu ve gastropodların imposeks indeks verileri birlikte değerlendirildiğinde, TBT konsantrasyonlarının bu indis değerleri kullanılarak tahmin edilebileceğini göstermiştir (Horiguchi ve diğ., 2012). Organokalaylı bileşikler, memelilerde üreme işlevi üzerinde kanıtlanabilir etkilere sahiptir ve ayrıca endokrin bozucular, hepatoksinler, immünotoksinler, nörotoksinler ve obezojenler olarak tanımlanmıştır (Graceli ve diğ., 2013). İmmün fonksiyon çalışmalarına dayanarak, TBT için  $0,25 \mu\text{g} (\text{kgbw})^{-1} \text{gün}^{-1}$  Tolere Edilebilir Günlük Alım (TDI) değeri bildirilmiştir (Penninks, 1993). İnsanların bu bileşiklere maruz kalmasına yol açabilecek ana yol, balık ve deniz ürünleri tüketimidir, TBT lipofilik yapısı nedeniyle deniz biyotasının yağlı dokularına, özellikle istiridye, midye ve salyangozlara kolayca adsorbe olabilir.

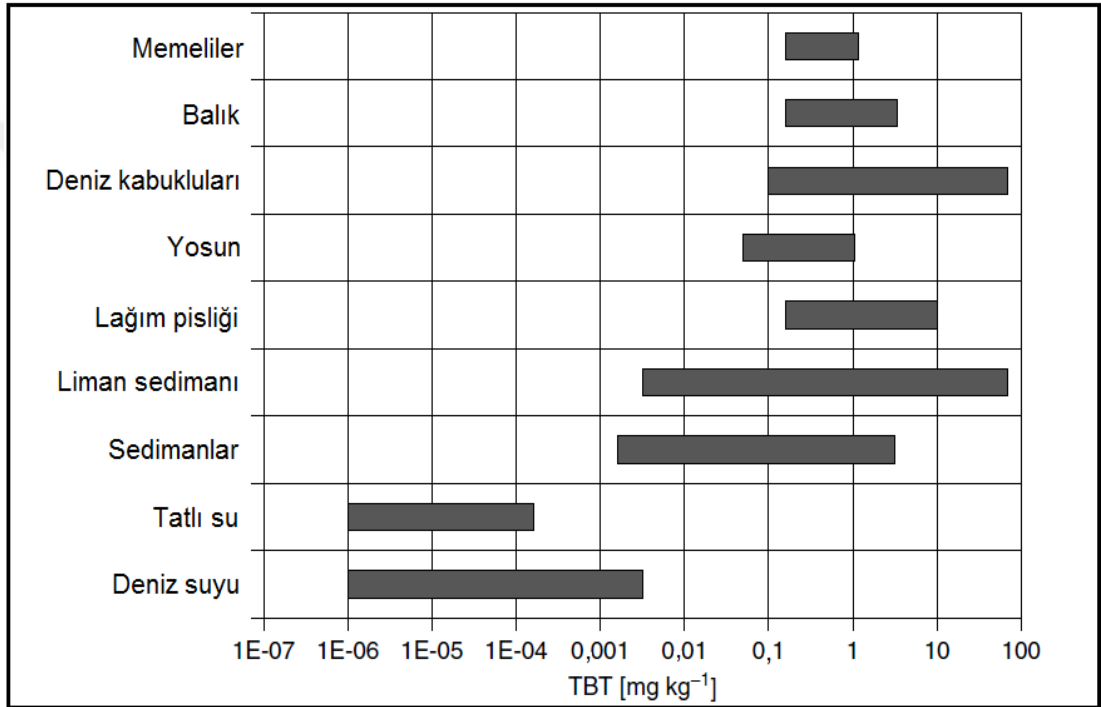
TBT içeren boyalar, Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO) Deniz Çevre Koruma Komitesi (MEPC) tarafından 2008 yılında yasaklandı. Düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksitesi nedeniyle TBT bileşikleri, yeni ortaya çıkan bir kirletici olarak Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi'ne (WFD) 2013 yılında dahil edilmiştir (URL-1). Bu yönetmelik, yüzey sularındaki TBT bileşikleri için çevresel kalite standardı (EQS) seviyelerini tanımladı. TBT'nin tüm yüzey sularında yıllık ortalama (AA) ve maksimum izin verilen konsantrasyon (MAC) çevresel kalite standartları (EQS) tributilkalay katyonu (TBT<sup>+</sup>) olarak sırasıyla  $0,2$  ve  $1,5 \text{ ng L}^{-1}$  olarak belirlendi. Deniz suyunda TBT limitleri ile ilgili dikkate alınan yönetmelik ve rehberler Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1. 1. Deniz suyunda TBT limitleri ile ilgili dikkate alınan yönetmelik ve rehberler (Cole ve diğ., 2015)

Ülke/Bölge	Yönetmelik/Rehber	TBT limitleri
Avrupa Birliği	Su Çerçeve Direktifi	$0,2 \text{ ng L}^{-1}$ (AA) $1,5 \text{ ng L}^{-1}$ (MAC)
OSPAR Bölgesi	OSPAR CEMP	$0,1 \text{ ng L}^{-1}$
ABD	US EPA	$0,42 \mu\text{g L}^{-1}$ (akut) $0,0074 \mu\text{g L}^{-1}$ (kronik)
Avustralya	Avustralya Sucul Ortam Koruma Rehberi	$< 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$
Kanada	Kanada Sucul Yaşamı Koruma Rehberi	$0,001 \mu\text{g L}^{-1}$
Norveç	Norveç Deniz Suyu Kalite Rehberi	$0 \text{ ng L}^{-1}$ (iyi) $0,2 \text{ ng L}^{-1}$ (orta) $1,5 \text{ ng L}^{-1}$ (kirli) $3 \text{ ng L}^{-1}$ (ciddi şekilde kirli)

### 1.1.3. Deniz suyunda organokalaylı bileşikler

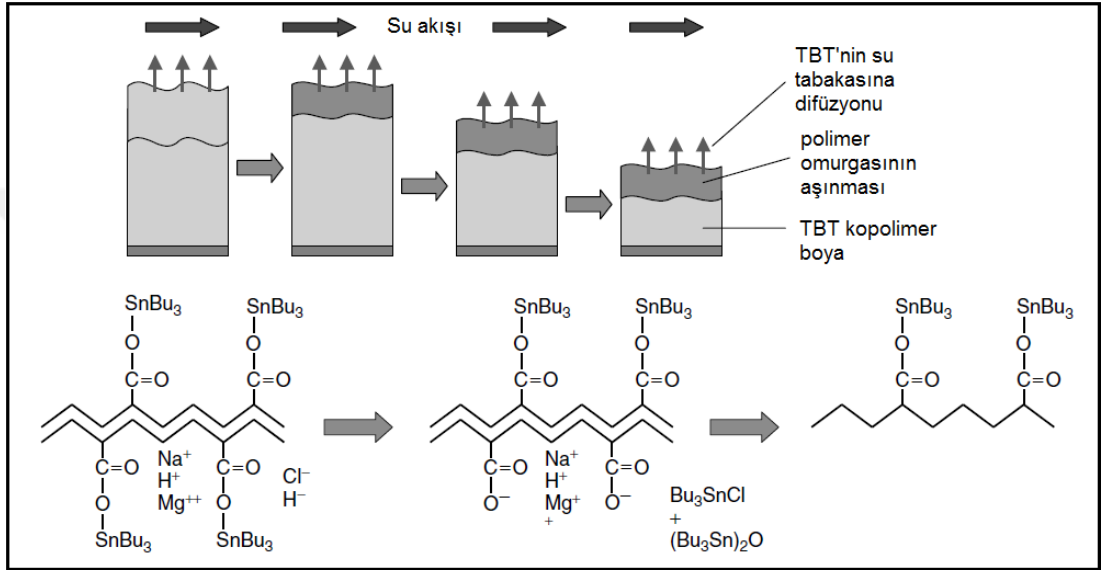
İnsan faaliyetinin birçok alanında yaygın kullanımı nedeniyle, büyük miktarlarda organokalay bileşikleri çeşitli ekosistemlere girmiştir. Bu nedenle, bu kirleticiler ve metabolitlerinin önemli konsantrasyonları su, askıda katı parçacıklar, sediment (çökelti) ve deniz canlılarında tespit edilmiştir. Şekil 1.4'te su bağlantılı çevresel örnekler içerisindeki farklı konsantrasyonlarda TBT bulunurluğu gösterilmiştir. Özellikle deniz kabuklularında ve liman sedimentinde yüksek derişimlerde bulunduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 1. 4. Çevresel örnekler içerisindeki farklı konsantrasyonlarda TBT bulunurluğu (Weidenhaupt ve diğ., 1997)

En küçük boyutta teknelerden devasa gemilere kadar her biri çürümeyi önleyici boyalar (antifouling paints) ile boyanırlar. 1960'lı yıllarda bakır oksit içerikli boyalar kullanılmaktaydı. Bu kaplamaların faydalı ömrü tipik olarak bir yılı geçmez, bu da sık sık yeniden boyamayı gerekli kılar. 1970'lerin başında tributilkalaylı boyaların piyasaya sürülmesi, gemi gövdelerinin bir yıldan önemli ölçüde daha uzun süre etkili bir şekilde korunmasını ve kopolimer veya kendinden cilalı boyalar diye adlandırılan ve beş yıla kadar etkili bir koruma sunarak bu probleme çözüm üretti. Bu nedenle bu boyalar çok yaygın bir kullanıma girmiştir (Ay, 1992). Amerika Birleşik Devletleri'nde, zehirli boyalarda TBT'nin yıllık kullanımının 1987'de 450 ton olduğu tahmin ediliyordu (Omae, 2003).

Çürüme önleyici bir boya içeriğinde, aktif biyosidal bileşen ve pigmentler ile film oluşturu malzemeler vardır. İşlevi, boya katmanından kontrollü miktarlarda biyositi gemi gövdesini çevreleyen su katmanına salmaktır, böylece yüksek TBT konsantrasyonuna sahip ince bir su bölgesi tekneyi korur. Çoğu durumda TBT metakrilat ve metil metakrilatın bir kopolimeri olan TBT bağlayıcı, deniz suyunda sabit bir doğrusal hızda hidrolize olur ve böylece Şekil 1.5'te görüldüğü gibi TBT'yi serbest bırakır.



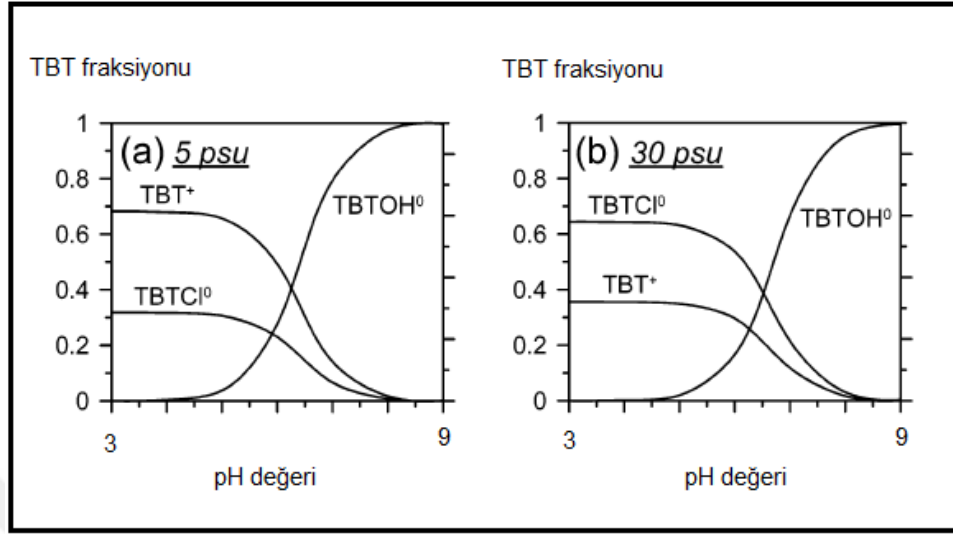
Şekil 1. 5. TBT içerikli çürümeyi önleyici boyaların deniz suyuna salınım mekanizması (Haak, 1996)

Deniz suyunda, TBT büyük ölçüde tributilkalay hidroksit (TBTOH) ve tributilkalay klorür (TBTCl) gibi nötr yüklü kompleksler olarak bulunur (Brandli ve diğ., 2009). Şekil 1.6 (a)'da gösterilen düşük tuzluluklarda (5 psu, % 0,5 tuzluluk), suyun pH'sı TBT asitlik sabitinin (pKa: 6,25) altında olduğunda, TBT<sup>+</sup> en yüksek fraksiyon olarak gözlemlenir. Sistemde bulunan anyonik ligandların (Cl<sup>-</sup> gibi) azlığı nedeniyle, nötr yüklü TBT (TBTCl<sup>0</sup>) kompleksleri daha az miktarda bulunur. Şekil 1.6 (b)'de gösterilen daha yüksek tuzluluklarda (30 psu, % 3 tuzluluk) sistemde mevcut olan anyonik ligandların artan mevcudiyetiyle bu nötr yüklü TBT kompleksleri, en bol fraksiyonlardır. pH değerleri > 6,25 olan yüksek ve düşük tuzluluk oranlarında TBTOH baskın türdür.

DBT ve MBT bileşiklerinin çevreye sentetik ürünler ile bulaşması da mümkün olmakla beraber çevresel koşullar yoluyla türler arası dönüşüm de birçok çalışmanın konusu olmuştur. Örneğin, nehir ağızı su örneklerinde TBT bozunmasının en olası

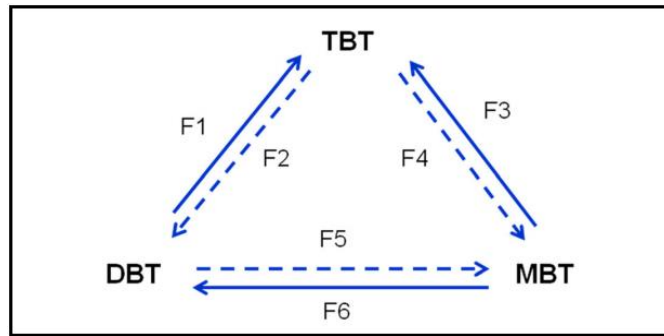


yolunun ışık varlığındaki biyolojik reaksiyonlar olduğu bildirilmiştir (Dowson ve diğ., 1996).



Şekil 1. 6. Sentetik deniz suyunda (a) % 0,5 tuzlulukta (b) % 3 tuzlulukta farklı pH değerlerinde farklı TBT fraksiyonları (Burton ve diğ., 2004)

Şekil 1.7'de gösterilen türler arası dönüşüm ile TBT bozunarak DBT ve MBT oluşumuna yol açmaktadır (Rodríguez-Cea ve diğ., 2015a). Bu şekilde, teorik olarak altı ara dönüşüm reaksiyonunu düşünebiliriz: üç debutilasyon reaksiyonu (F2, F4 ve F5) ve üç butilasyon reaksiyonu (F1, F3 ve F6). Bu kimyasal reaksiyonlardan bazıları doğası gereği pek olası değildir. Sn veya butilkalay bileşiklerinin butilasyonu çevresel koşullar altında hiç rapor edilmemiştir (F1, F3 ve F6). Aslında, bu tür işlemler, ortamda bulunamayan yüksek sıcaklık ve basınç koşullarını gerektirir.



Şekil 1. 7. Butilkalay bileşikleri için olası türler arası dönüşüm yolları (Rodríguez-Cea ve diğ., 2015a)

Farklı ülkelerdeki deniz suyu örneklerinde MBT, DBT ve TBT konsantrasyonları (ng L<sup>-1</sup>) Tablo 1.2'de gösterilmiştir. Tabloda en düşük değerler MBT - DBT - TBT için sırasıyla 0,003 - 0,0921 - 0,025 ng L<sup>-1</sup> iken en yüksek değerler ise sırasıyla 883,8 -

700 - 1900 ng L<sup>-1</sup> olarak beyan edilmiştir. Bu durum özet olarak bu bileşiklerin konsantrasyonlarının bölgesel olarak çok değişken olduğunu ve ng L<sup>-1</sup> seviyesinden birkaç mg L<sup>-1</sup> seviyesine kadar çıkabildiğini göstermektedir. Deniz sularında mg L<sup>-1</sup> seviyelerinde organokalaylı bileşiklerin bulunması o bölge canlıları için endişe vericidir.

Tablo 1. 2. Farklı ülkelerdeki deniz suyu örneklerinde MBT, DBT ve TBT konsantrasyonları (ng L<sup>-1</sup>)

MBT	DBT	TBT	Yer	Kaynak
<0,2-47,7	<0,4-113,2	<0,5-585,8	Slovenya	(Nemanic ve diğ., 2009)
<1	<1	1-6	İspanya	(Uveges ve diğ., 2007)
<LOD-39	0,3-107	2-200	Korsika	(Michel ve diğ., 2001)
<28-883,8	<1,5-185,5	<0,5-976,9	Çin	(Jiang ve diğ., 2001)
<0,09-67	<0,11-49	<0,06-60	Çin	(Wang ve diğ., 2008)
0,637-4,97	3,03-26,8	0,295-30,4	Hindistan	(Rajendran ve diğ., 2001)
<0,0352-2,09	0,0921-3,69	0,184-13,6	Japonya	(Kurihara ve diğ., 2007)
0,08-30,6	1,0-20,9	0,1-4,3	Japonya	(Hashimoto ve diğ., 1998)
0,038-1,1	0,12-2,4	0,025-0,42	Çin	(Tao ve diğ. 1999)
0,003-2,1	0,36-19,9	0,1-10,6	Japonya	(Yonezawa ve diğ., 1994)
<1-69,9	<1	<1-10,2	Kore	(Lam ve diğ., 2017)
289-647	260-510	21,4-387	Arjantin	(Quintas ve diğ., 2019)
130-800	110-700	140-1900	Sudi Arabistan	(Al-Shatri ve diğ., 2015)
4,20-24,1	12,3-63,8	6,88-28,8	Tayvan	(Liu ve diğ., 2011)
0,2-1,7	<LOD-2,0	<LOD-1,2	Kore	(Kim ve diğ., 2014)
<LOD-460	<LOD-270	<LOD-500	Kanada	(Chau ve diğ., 1997)
<LOD-13,4	<LOD-22,3	<LOD-4,5	Kore	(Shim ve diğ., 2005)
2,5-23	2,1-13	3,-27	Japonya	(Ohji ve diğ., 2007)
<LOD-51	6,8-20	9,1-79	İspanya	(Gomez-Ariza ve diğ., 1998)
<LOD-19	<LOD-159	<LOD-70	Yunanistan	(Thomaidis ve diğ., 2007)
0,8-11,6	0,3-33,7	0,4-196,6	İspanya	(Rodriguez-Gonzalez ve diğ., 2006)

## 1.2. Türevlendirme ve Ekstraksiyon

### 1.2.1. Türevlendirme

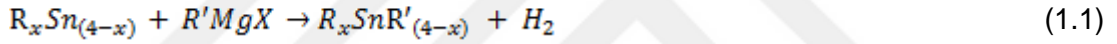
Organokalay türlerinin uçucu bileşikler oluşturmak üzere türevlendirilmesi, gaz kromatografisi ile tayininin anahtar bir bileşenidir. Türevlendirme yöntemleri, alkilasyon veya hidridizasyon reaksiyonlarına dayanır.

### 1.2.1.1. Hidridizasyon

Organokalaylı bileşiklerinin kalay hidrit türlerini üretmek için sodyum tetrahidroborat ( $\text{NaBH}_4$ ) ile reaksiyonu uzun zamandır bilinmektedir. Türevlendirme reaktifi 4 - 11 pH aralığında çalışır. Hidridizasyon reaksiyonu, sulu ortamda gerçekleştirilebilir, ekstraksiyon ve türevlendirme aynı anda,  $\text{NaOH}$  -  $\text{MeOH}$  içerisinde gerçekleştirilebilir. Bu yöntem, off-line (numune hazırlamanın ölçüm cihazına bağlı olarak otomatik ve kapalı yapılamadığı sistemler) ölçümler için daha az kullanılır, çünkü hidrit türevlerinin uçuculuğu ve reaktivitesi yüksektir.

### 1.2.1.2. Alkilasyon

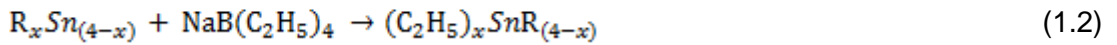
Organokalay türleri bir Grignard reaktifi veya sodyum tetraetilborat ( $\text{NaBEt}_4$ ) ile tamamen alkile edilmiş formlara dönüştürülür. Çeşitli Grignard reaktifleri ( $\text{RMgBr}$ ) kullanılabilir, ancak bunlar sadece polar olmayan çözücülerde (hidrokarbonlar veya eterler) uygulanabilir. Grignard reaktifleri genellikle dietileter içinde çözülür ve inert bir atmosferde kullanılır. Reaksiyon Eşitlik (1.1)'de gösterilmiştir,



Burada R ve R' organik substituentler x ise 1 - 3 arasında değişiklik gösterir.

Organokalaylı bileşiklerin analizinde Grignard türevlendirmesinin kullanımına ilişkin ilk yöntemlerden bazıları 1970'lerde ortaya çıktı. Alkilasyon grubu ne kadar küçük olursa, türevlendirme ürünleri o kadar uçucu olur ve ekstraksiyon sırasındaki kayıplar o kadar büyük olur. Öte yandan, alkil grubunun karbon sayısı ne kadar büyük olursa, GC kolonunda kalma süresi de o kadar uzun olur ve bu toplam analiz süresini önemli ölçüde artırabilir. Bu gerçekler göz önüne alındığında, Grignard reaktifi olarak genellikle pentil veya heksil magnezyum bromürler kullanılır.

Organokalay türlerinin sodyum tetraetilborat ( $\text{NaBEt}_4$ ) ile etilasyonu alkilasyon için başka bir seçenektir. Bu reaktif ile etilasyon, sulu veya metanollü bir ortamda gerçekleştirilebilir ve ekstraksiyon aşaması ile birlikte yapılabilir.  $\text{NaBEt}_4$  ile türevlendirme çok hızlıdır ve 4 ile 6 arasında bir pH'da gerçekleşir. Reaksiyon Eşitlik (1.2)'de gösterilmiştir,



Burada R organik substituent x ise 1 - 3 aralığında değişebilir.

pH 4'ün altında, türevlendirme reaktifi H<sup>+</sup> iyonları ile reaksiyona girer ve bozunur, pH 6'nın üzerinde ise organokalaylı bileşikler hidroksit formlarına dönüşür. pH'yı kontrol etmek için kullanılan tampon miktarı, özellikle ekstraksiyon sırasında yüksek konsantrasyonda asit kullanılmışsa, yeterli olmalıdır. pH, reaksiyon süresi ve NaBEt<sub>4</sub> konsantrasyonunun, bütil ve fenil kalay bileşiklerinin belirlenmesinde türevlendirme verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek türevlendirme verimi, 2 ila 3 dakikalık reaksiyon süresi ile 4,5 – 5,0 pH aralığında gözlenmiştir. TBT, DBT ve MBT klorür formları NaBEt<sub>4</sub> ile türevlendirildiğinde etilasyon gerçekleşir ve bu bileşiklerin klorür formları ve etil türevlerinin 760 mmHg basınçta kaynama noktaları Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1. 3. TBT, DBT ve MBT klorür ve etil türevleri kaynama noktaları (°C) (Le Gac ve diğ., 2003)

Bileşikler	Kaynama noktaları (°C)		
	Tributikalay	Dibutikalay	Monobutikalay
Klorür formları	302	286	230
Etil türevleri	244	201	160

NaBEt<sub>4</sub> hızlı nem kapabilen ve oldukça yanıcı bir kimyasal olduğundan dolayı tehlikelidir. Bu sebeple inert bir gaz (argon v.b.) atmosferinde tamamen nemden ve oksijenden arındırılmış bir ortamda (glove box v.b.) kullanılmalıdır. Böyle inert bir ortamda cam bir viyale istenilen miktarda NaBEt<sub>4</sub> tartılır ve daha sonra bir çeker ocak içerisinde uygun çözücüler ile çözündürülmesi sağlanır.

### 1.2.2. Ekstraksiyon

Organokalaylı bileşikler için kullanılan geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), Soxhlet ve katı-sıvı ekstraksiyonu (SLE) gibi bazı ekstraksiyon yöntemleri zaman alıcı, ve yüksek hacimli toksik çözücülerin kullanımını gerektirebilir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve hızlandırılmış numune ekstraksiyonu (ASE) (basınçlı sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinir), otonom hızlı ekstraksiyon süreleri, yüksek numune verimi ve genellikle azaltılmış solvent tüketimi gibi faydalar sağlayan diğer yöntemlerdir. Katı faz ekstraksiyon, (SPE), katı faz mikro ekstraksiyon (SPME), sıvı faz mikro ekstraksiyon (LPME), tek damla mikro ekstraksiyonu (SDME), dağıtıcı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) ve karıştırma çubuğu ekstraksiyonu (SBSE) teknikleri de organokalaylı bileşiklerin ekstraksiyonunda ve deriştirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Çeşitli su matrislerinde TBT tayinine yönelik

uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ve elde edilen LOD değerleri Tablo 1.4'te verilmiştir.

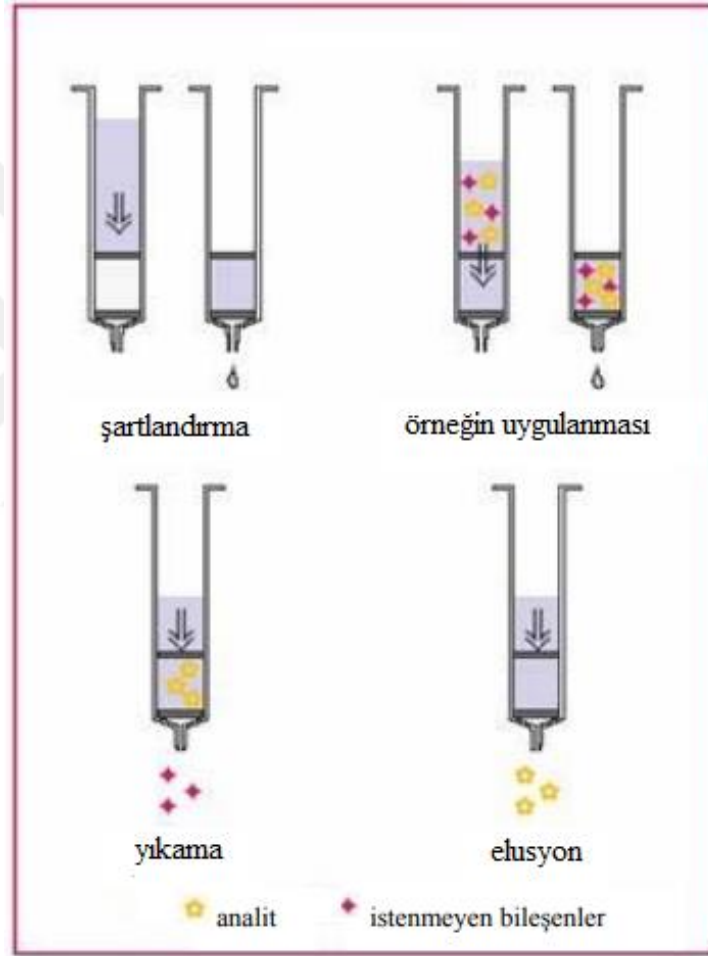
Tablo 1. 4. Çeşitli su matrislerinde TBT tayinine yönelik uygulanan ekstraksiyon yöntemleri ve elde edilen LOD (ng L<sup>-1</sup>) değerleri

Ekstraksiyon Tekniği	Matriks	TBT (LOD)	Kaynak
SPME	Deniz suyu	1,2	(Jiang ve diğ., 2000)
SPME	Tatlı su	0,001	(Aguerre ve diğ., 2001)
LLE	Deniz suyu	0,00005	(Rajendran ve diğ., 2001)
SPME	Göl suyu	50	(Wu ve diğ., 2001)
SPE	Mineralli su	14,4	(Bermejo-Barrera ve diğ., 2002)
SPME	Saf su	0,2	(Le Gac ve diğ., 2003)
SPME	Deniz suyu	16,8	(Centineo ve diğ., 2004)
SDME	Saf su	7,3	(Colombini ve diğ., 2004)
LPME	Saf su, deniz suyu	0,4	(Shioji ve diğ., 2004)
SPME	Saf su	0,4	(Devosa ve diğ., 2005)
SDME	Deniz suyu	0,8	(Xiao ve diğ., 2008)
DLLME	Nehir suyu, deniz suyu	0,2	(Birjandi ve diğ., 2008)
SPE	Göl suyu, deniz suyu	20	(Sun ve diğ., 2009)
SPME	Deniz suyu, atık su	0,03	(Segovia-Martínez ve diğ., 2010)
LLE	Deniz suyu, saf su	0,2	(Vahčič ve diğ., 2011)
SBSE	Deniz suyu	0,8	(Camino-Sánchez ve diğ., 2012)
SPE	Saf su, nehir suyu	23	(Alasonati ve diğ., 2015)

#### 1.2.2.1. Katı faz ekstraksiyon (SPE)

Katı faz ekstraksiyon (SPE) metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur.

SPE uygulaması özet olarak Şekil 1.8'de gösterilmektedir. SPE kolonundaki tutucu maddenin önce şartlandırılması gerekmektedir. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun çözelti geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matristeki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Daha sonra örneğin uygulanması ile SPE kolonundaki tutucu madde ile analitin etkileşimi sağlanır. Ardından uygun bir çözücü ile yapılan yıkama işleminde istenmeyen bileşenlerin kolondan ayrılması sağlanır ve en sonunda analitin elusyonu işlemine geçilir.



Şekil 1. 8. SPE uygulaması özet gösterimi (URL-2)

#### 1.2.2.2. Sıvı sıvı ekstraksiyon (LLE)

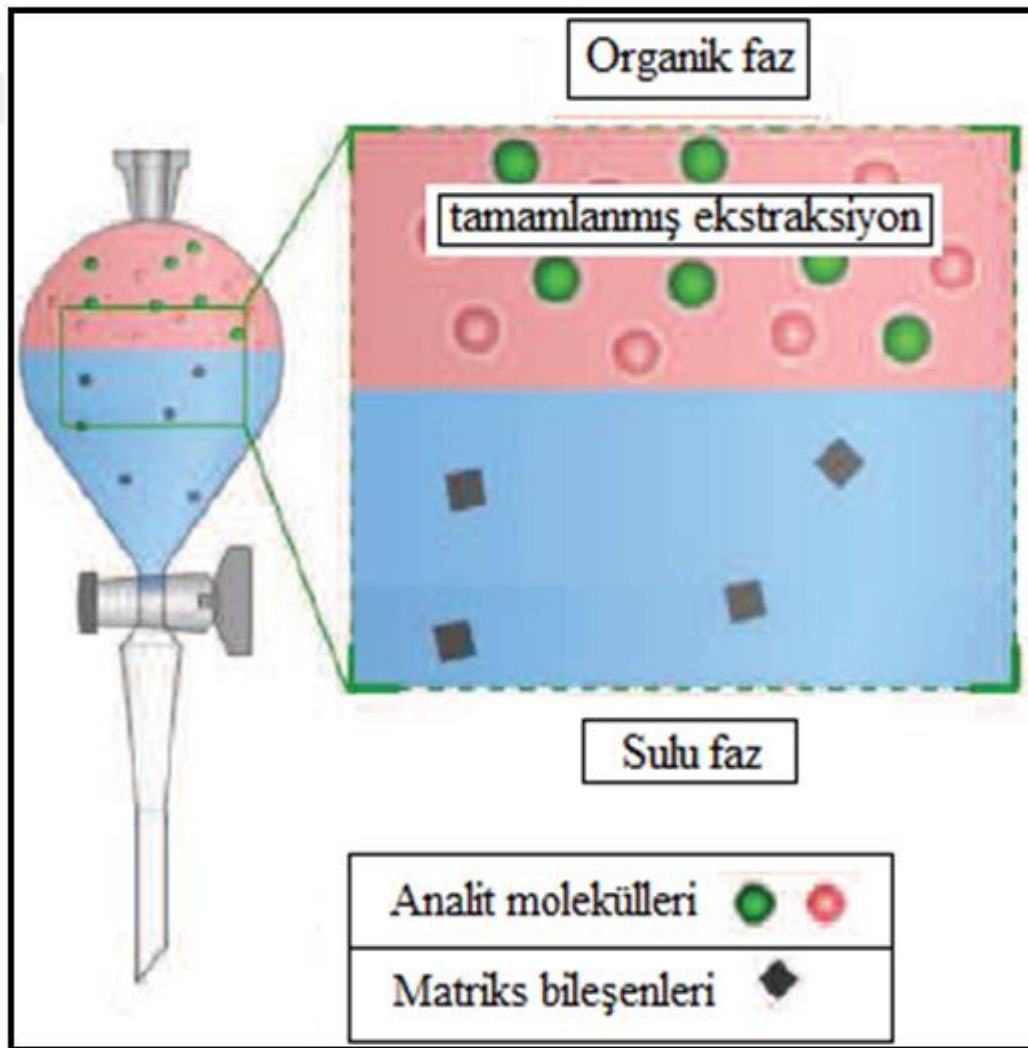
Sıvı sıvı ekstraksiyon (LLE), en yaygın kullanılan ekstraksiyon tekniklerinden biridir. Bir analiti sulu bir matristen ekstrakte etmek için, ekstrakt fazı olarak organik, su ile karışmayan ve polar olmayan bir solvent kullanılır. Nernst dağılım yasasına göre, X analiti, çözünürlüğüne bağlı olarak her iki faz arasında dağılacaktır. Reaksiyon ve dağılım katsayısı formülü sırasıyla Eşitlik (1.3) ve (1.4)'te verilmiştir,

$$X_{aq} \rightleftharpoons X_{org} \quad (1.3)$$

$$K_D = \frac{[X_{org}]}{[X_{aq}]} \quad (1.4)$$

Burada  $K_D$ , dağılım katsayısıdır.

Başarılı bir ekstraksiyon için en önemli parametrelerden biri seçilen çözücüdür, çünkü analit organik çözücü içinde sudan daha fazla çözünür olmalıdır. Sıvı sıvı ekstraksiyon ile bileşenlerin ayrışması temsili olarak Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1. 9. Sıvı sıvı ekstraksiyon ile bileşenlerin ayrışması (URL-3)

### 1.3. Kalibrasyon Teknikleri ve İzotop Seyreltme

Analitik kimyada kalibrasyon, analit konsantrasyonu ile cihaz tepkisi arasındaki ilişkiyi tanımlayan matematiksel bir fonksiyonun belirlenmesidir. Dış kalibrasyon

(external calibration), standart ekleme (standard addition), matriks eşleşmeli/uyumlu kalibrasyon (matrix matched calibration) ve bu kalibrasyon teknikleri ile birlikte kullanılan iç standart (internal standard) yöntemleri, kantitatif analitik kimyada geniş uygulama alanıyla en yaygın kalibrasyon stratejileridir.

Dış kalibrasyon yöntemi en basit olanıdır ve bu nedenle geleneksel kalibrasyon stratejileri arasında en çok kullanılan yöntemdir. Matris etkilerinin olmadığını veya analitik sinyal üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğunu varsayar. Analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilir ve cihazın verdiği cevaptan bir kalibrasyon eğrisi çizilir. Kalibrasyon grafiğinde genellikle x eksenini analit derişimi, y eksenini cihaz sinyali olarak kullanılır. Normal olarak, kalibrasyon standartlarından elde edilen cihazın sinyalleri kör düzeltmesinden sonra kullanılır. Kör düzeltmesi için, kalibrasyon standartları çözeltilerinden önce analit içermeyen ve kalibrasyon standartları ile aynı şekilde hazırlanmış (analit hariç diğer tüm kimyasalları içeren) kör çözeltisi cihaza verilir. Elde edilen cihaz sinyali kalibrasyon standartlarının sinyallerinden çıkarıldıktan sonra kalibrasyon grafiği çizilir. Kalibrasyon grafiği ile belli bir derişim aralığında genellikle doğrusallık gösteren eğriler elde edilir. Beklenen de odur, çünkü bunlar doğrusal olmayan kalibrasyon eğrilerine göre daha az hata verirler. Ancak bazı durumlarda doğrusal olmayan eğriler elde edilebilir. Bu durumda derişim ile dedektör cevabı arasında daha doğru bir ilişki kurabilmek için daha çok sayıda kalibrasyon verisi bulunmalıdır. Kalibrasyon eğrisinden en küçük kareler yöntemi ile bir eşitlik türetilir ve böylece numune derişimleri doğrudan hesaplanabilir.

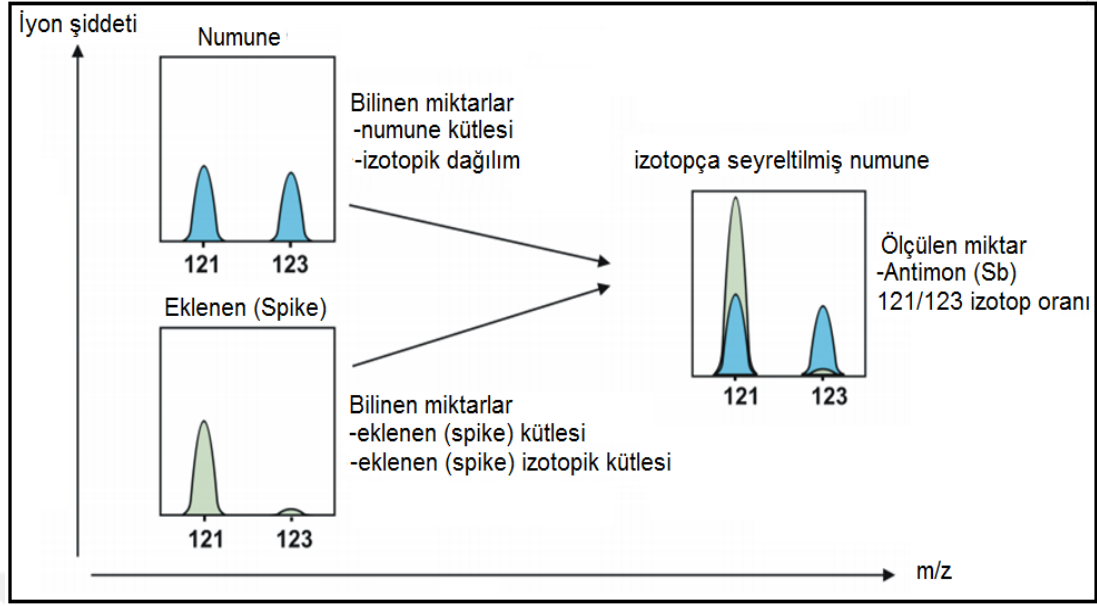
Standart ekleme kalibrasyon yöntemi, çoğu zaman örneğin içeriğinin bilinmediği veya kompleks bir karışım olduğu ve analit dışındaki diğer başka maddelerin de analit sinyalini etkilediği durumlarda uygulanan bir kalibrasyon işlemidir. Matriks etkisi diye de adlandırılan bu durum birçok enstrümantal analiz tekniğinde karşılaşılan bir durumdur. Özellikle ICP-OES ve ICP-MS gibi tekniklerde numune plazmaya bir sisleştirici (nebulizer) yardımıyla püskürtüldüğü için bu aşamada standart çözelti ile numune çözeltisi arasındaki çözünmüş katı madde miktarı ve yoğunluk farklılıklarından dolayı sisleşme verimi farklılıkları oluşabilir. Bu da analit sinyalini değiştirebilir. Bu tür matriks farklılıklarını ortadan kaldırmak için standart çözeltileri içerisine numune çözeltisine benzer oranda numune konularak standart ekleme kalibrasyonu yöntemi kullanılabilir.



Matriks eşleşmeli kalibrasyonda, kalibrasyon standart çözeltilerinin matrisi numunelerinkini taklit eder. Hem kalibrasyon standartlarının hem de numunelerin yapısı birbiriyle yakından eşleşirse, göz ardı edilebilir matris etkileri beklenir. Örneğin, aynı oranda su ile seyreltilmiş bir biyoetanol numunesinin doğrudan analizinde kalibrasyon için 1:1 (v/v) etanol ve su karışımında hazırlanan inorganik standartlar kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli konu biyoetanol içerisinde tayini yapılacak analitin matriks eşleştirme amacıyla kullanılan etanol içerisinde bulunmaması gerektiğidir.

İç standart, bir analizde belirli miktarda numuneye ve kalibrasyon standartlarına ilave edilen maddedir. Dış kalibrasyon, standart ekleme veya matriks eşleşmeli kalibrasyon teknikleri ile birlikte kullanılır, tek başına bir kalibrasyon tekniği değildir. Bu durumda kalibrasyon grafiği, analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı kullanılarak çizilir. Dikey eksen (y) analit iç standart oranı, yatay eksen (x) yine standart çözeltideki analit derişimleridir. İç standart analite benzer özellikler taşımalı ve numune matriksinde bulunmamalıdır. Uygun bir iç standart cihazdaki sinyal kaymalarını ve enjeksiyon hatalarını giderebildiği gibi matriks farklılıklarından ve ekstraksiyondan kaynaklanan problemleri de tolere edebilir. Organokalaylı bileşiklerin analizinde monobutilkalay, dibutilkalay ve tributilkalay analitleri için sırasıyla monoheptilkalay, diheptilkalay ve tripropilkalay sık kullanılan iç standartlardır.

İzotop seyreltme analizi (IDA) izotop oranı ölçümüne dayanan ve özellikle ICPMS yöntemi ile element analizinde sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Şekil 1.10'da gösterildiği gibi miktarsal tayini yapılmak istenen elementin izotop oranları bakımından doğal dağılım gösteren örnek içerisine doğal dağılımdan farklı izotop oranlarına sahip bir malzeme eklenir ve kütle spektrometrisi tekniği ile bu izotopların ölçümü yapılır (Vogl ve diğ., 2010). İzotop seyreltme analizi son yıllarda elemental türleme analizlerinde organometalik bileşikler için de sıklıkla kullanılmaya başlamıştır. Farklı organometalik türlerin çevreye ve insan sağlığına fayda ve zararlılık açısından farklı özellikler taşıması toplam element miktarının yanısıra bu türlerin de miktarsal tayininin yapılması gerekliliğini ortaya koymuştur. GC, LC gibi ayırım teknikleri ile ICPMS tekniğinin birleştirilerek birlikte kullanımı sayesinde yüksek hassasiyette ve doğrulukta elemental türleme analizleri yapılmaktadır.



Şekil 1. 10. İzotop seyreltme tekniği uygulaması (Vogl ve diğ., 2010)

### 1.3.1. Tekli izotop seyreltme

Tekli izotop seyreltme en basit yoldur. Burada izotopça zenginleştirilmiş standart bir sertifikalı referans malzemedir (SRM) ve analit derişimi ile bu analite ait izotop dağılımları karakterize edilmiş ve sertifikasında belirsizlikleri ile birlikte beyan edilmiştir. Bu malzeme numuneye eklenir ve izotopik denge sağlandıktan sonra seçilen izotopların oranı ölçülür. Numune içindeki analitin miktarı Eşitlik (1.5)'te gösterilen formül kullanılarak hesaplanır (Frank ve diğ., 2013),

$$w_x = w_y \frac{m_{yx} M_x (R_y - R_{bx}) \sum_i R_{xi}}{m_x M_y (R_{bx} - R_x) \sum_i R_{yi}} \quad (1.5)$$

$w_x$  ve  $w_y$ , numune (x) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standart (y) için analitin kütlece fraksiyonu (mg kg<sup>-1</sup> gibi). ( $w_y$ , sertifikadan elde edilir.)

$m_x$  ve  $m_{yx}$ , numune karışımı (bx) içindeki numunenin (x) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın (y) kütlesi.

$M_y$  ve  $M_x$ , numune (x) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın (y) molar kütleleri. Bu veri, IUPAC'ın ilgili teknik raporlarından elde edilir (De Laeter ve diğ., 2003) (Meija ve diğ., 2016a).

$R_x$ ,  $R_y$  ve  $R_{bx}$ , numune (x), eklenen izotopça zenginleştirilmiş standart (y) ve numune karışımı (bx) için analitin seçilen iki izotopunun oranı. ( $R_y$ , sertifikadan elde edilir.)

*i*, analitin farklı izotoplarını temsil eder. Numune ile ilgili tüm izotopların dağılım değerleri IUPAC'ın ilgili teknik raporundan elde edilir (Meija ve diğ., 2016b). İzotopça zenginleştirilmiş standart ile ilgili tüm izotopların dağılım değerleri sertifikadan elde edilir.

### 1.3.2. Çiftli izotop seyreltme

Tekli izotop seyreltme tekniğinin uygulanabilmesi için izotopça zenginleştirilmiş standardın bir sertifikalı referans malzeme olması yani hem derişiminin hem de izotop dağılımının karakterize edilmiş olması zorunludur. Fakat bu tür sertifikalı referans malzemelerin ihtiyaç duyulan tüm elementler için üretilmemiş olması, var olan ürünlerin derişim açısından yapacağınız uygulamaya uygun olmaması veya bu ürünlerin çok pahalı olması gibi sebeplerden ötürü tekli izotop seyreltme tekniği kullanılamamaktadır. Bu durumda derişimi karakterize edilmemiş fakat izotop dağılımı bilinen izotopça zenginleştirilmiş standart temin edilerek çiftli izotop seyreltme uygulanabilir. Analitin izotopik kompozisyonunun numune ve referans standart için aynı olduğu koşulda (kurşun, lityum v.b. bazı istisnalar hariç birçok element için elementlerin doğal izotopik dağılımları değişiklik göstermez.) Eşitlik (1.6) çiftli izotop seyreltme için kullanılır (Frank ve diğ., 2013),

$$W_x = W_z \frac{m_{yx} m_z (R_y - R_{bx}) (R_{bz} - R_z)}{m_x m_{yz} (R_y - R_{bz}) (R_{bx} - R_x)} \quad (1.6)$$

$w_x$  ve  $w_z$ , numune ( $x$ ) ve referans standart ( $z$ ) için analitin kütlece fraksiyonudur ( $\text{mg kg}^{-1}$  gibi).

$m_x$  ve  $m_{yx}$ , numune karışımı ( $b_x$ ) içindeki numunenin ( $x$ ) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın ( $y$ ) kütlesidir.

$m_z$  ve  $m_{yz}$ , kalibrasyon karışımı ( $b_z$ ) içindeki referans standardın ( $z$ ) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın ( $y$ ) kütlesidir.

$R_x$  ve  $R_y$ , numune ( $x$ ) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standart ( $y$ ) için analitin seçilen iki izotopunun oranıdır ( $R_y$ , sertifikadan elde edilir).

$R_{bx}$  ve  $R_{bz}$ , numune karışımı ( $b_x$ ) ve kalibrasyon karışımı ( $b_z$ ) için analitin seçilen iki izotopunun oranıdır.

### 1.3.3. Üçlü izotop seyreltme

İzotopça zenginleştirilmiş standartın hem derişimi hem de izotop dağılımları tam olarak bilinmiyorsa veya karakterize edilmemiş ise ne tekli ne de çiftli izotop seyreltme uygulanabilir. Bu durumda izlenecek yol üçlü izotop seyreltme olmalıdır (Pagliano ve diğ., 2013). Bu tekniğin birkaç avantajlı olduğu durum da söz konusu olabilir (Frank ve diğ., 2013). Üçlü izotop seyreltme tekniği ile izlenebilirlik doğal dağılımlı standart üzerinden verilebilir. Analitin kararlılığı ile ilgili soru işareti olduğu durumlarda izotopça zenginleştirilmiş standardın hem derişiminden hem de sertifikadaki izotop dağılımı değerlerinden şüphe duyulabilir. Üçlü izotop seyreltme tekniğinde bunların sonuca etkisi olmadığından analizciye esneklik ve kolaylık sağlar. Yine benzer şekilde çok düşük derişimlerde ölçümler yapıldığı durumlarda izotopça zenginleştirilmiş standardın seyreltilmesi ile kontamine olması yoluyla derişimindeki ve izotop dağılımındaki değişimler üçlü izotop seyreltme ile elde edilen sonucu etkilemeyecektir. Analitin izotopik kompozisyonunun numune ve referans standart için aynı olduğu koşulda (kurşun, lityum v.b. bazı istisnalar hariç birçok element için elementlerin doğal izotopik dağılımları değişiklik göstermez.) Eşitlik (1.7) üçlü izotop seyreltme için kullanılır (Frank ve diğ., 2013),

$$w_x = w_z \frac{m_{yx}}{m_x} \frac{1}{R_x - R_{bx}} \left[ \frac{m_{z1}}{m_{yz1}} \frac{R_{bz2} - R_{bx}}{R_{bz2} - R_{bz1}} (R_x - R_{bz1}) + \frac{m_{z2}}{m_{yz2}} \frac{R_{bx} - R_{bz1}}{R_{bz2} - R_{bz1}} (R_x - R_{bz2}) \right] \quad (1.7)$$

$w_x$  ve  $w_z$ , numune (x) ve referans standart (z) için analitin kütlece fraksiyonudur (mg/kg gibi).

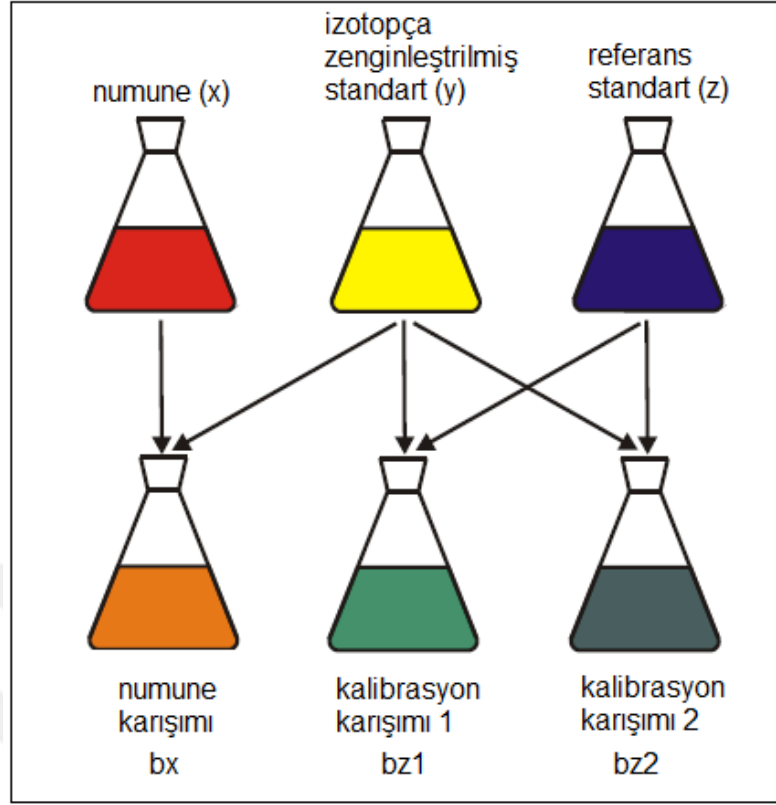
$m_x$  ve  $m_{yx}$ , numune karışımı ( $b_x$ ) içindeki numunenin (x) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın (y) kütlesidir.

$m_{z1}$  ve  $m_{yz1}$ , kalibrasyon karışımı 1 ( $b_{z1}$ ) içindeki referans standardın (z) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın (y) kütlesidir.

$m_{z2}$  ve  $m_{yz2}$ , kalibrasyon karışımı 2 ( $b_{z2}$ ) içindeki referans standardın (z) ve eklenen izotopça zenginleştirilmiş standardın (y) kütlesidir.

$R_x$  ve  $R_{bx}$ , numune (x) ve numune karışımı ( $b_x$ ) için analitin seçilen iki izotopunun oranıdır.

$R_{bz1}$  ve  $R_{bz2}$ , kalibrasyon karışımı 1 ( $b_{z1}$ ) ve kalibrasyon karışımı 2 ( $b_{z2}$ ) için analitin seçilen iki izotopunun oranıdır.



Şekil 1. 11. İzotop seyreltme tekniğinde hazırlanan çözeltiler (Frank ve diğ., 2013)

Şekil 1.11'de görüldüğü gibi tekli izotop seyreltmede sadece numune karışımı ( $b_x$ ), çiftli izotop seyreltmede numune karışımı ( $b_x$ ) ve kalibrasyon karışımı 1 ( $b_{z1}$ ), üçlü izotop seyreltme de ise numune karışımı ( $b_x$ ), kalibrasyon karışımı 1 ( $b_{z1}$ ) ve kalibrasyon karışımı 2 ( $b_{z2}$ ) için seçilen iki izotopun oran ölçümüne ihtiyaç duyulur.

#### 1.4. Metot Geçerli Kılma (Validasyon)

ISO/IEC 17025 standardı, metotların geçerli kılınmasını “belirlenen gerekliliklerin amaçlanan kullanım için yeterli olduğu durumda yapılan doğrulama” olarak tanımlar (ISO/IEC 17025, 2017). Geçerli kılma çalışmalarında hangi metot performans parametrelerinin çalışılması gerektiği çalışma alanı ile ilgilidir. Metot performans parametreleri algılama sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), gerçeklik (trueness), tekrarlanabilirlik (repeatability), ara kesinlik (intermediate precision) ve ölçüm belirsizliği (measurement uncertainty) olarak ele alınabilir (Barwick ve diğ., 2014).

##### 1.4.1. Algılama sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Düşük derişimlerde nicel analiz için kullanılan analitik metotların geliştirilmesi, geçerli kılınması ve raporlanan analiz sonuçlarının yorumlanmasında metodon

güvenilir ölçüm yapabildiği en düşük derişimin bilinmesi gerekir. Bu parametrenin hesaplanması için farklı alanlarda farklı hesaplamalar ve terimler kullanılmaktadır. Sıklıkla karşılaşılan terimler; algılama sınırı (LOD – limit of detection), tayin sınırı (LOQ – limit of quantification), düşük tayin sınırı (LLOQ – lower limit of quantification), karar sınırı (CC $\alpha$  – decision limit), algılama kapasitesi (CC $\beta$  – detection capability), kritik değer ( $x_c$  – critical value) ve en düşük algılanabilir değerdir ( $x_d$  – minimum detectable value). Bu terimlerin Türkçe karşılıkları da farklılıklar göstermektedir. Algılama sınırı ve tayin sınırı hesaplamalarında en çok kullanılan 2 yöntemden birincisi kör (blank) ölçümlerinin standart sapması kullanılan, ikincisi sinyal gürültü oranına göre yapılandır.

#### 1.4.1.1. Kör (blank) ölçümlerinin standart sapmasına göre

EURACHEM' in metot geçerli kılma rehberine göre LOD ve LOQ tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen kör numune ölçümlerinden hesaplanır (Barwick ve diğ., 2014). Rutin analiz sonuçlarına kör düzeltmesi uygulanması ya da uygulanmamasına göre standart sapma ( $s'_0$ ) için iki farklı hesaplama önerilmektedir.

LOD ve LOQ değerlerinin zamana bağılı olarak önemli ölçüde değiştiği bazı durumlarda, LOD ve LOQ tahmini için ara kesinlik koşulları altında elde edilen kör numunelerin ölçümleri kullanılmalıdır. LOD ve LOQ hesaplanmasında kullanılan standart sapma ( $s'_0$ ), ara kesinlik koşullarında elde edildiğinde, kör düzeltmesinin dikkate alınmasına gerek yoktur ( $s'_0 = s_0$  alınır).

Böyle bir çalışma için tespit edilebilir seviyede analit içermeyen kör numuneler kullanılabilir. Örneğin, atomik spektroskopi gibi kör numuneler için ölçülebilir sinyallerin elde edilebildiği teknikler için kullanılır. Beklenen LOD değerine yakın analit derişimine sahip numuneler de bu amaçla kullanılabilir. Örneğin, kromatografi gibi gürültü seviyesinin üstünde bir sinyali algılamaya dayanan teknikler için bu tür numuneler daha uygun olabilir.

Yukarıda sayılan numunelerin olmadığı durumlarda reaktif körleri tercih edilir. Reaktif körleri, tüm prosedür basamakları ve eklenen kimyasalları içermelidir. Fakat reaktif körleri ile yapılan ölçümler matriks etkisini yansıtmaz. Farklı matriksleri kapsayan metotlar için her matrikse ait standart sapma değerinin ayrı ayrı belirlenmesi önerilir. Algılama sınırı ve tespit sınırı hesaplamaları sırasıyla Eşitlik (1.8) ve (1.9)'da verilmiştir,

$$\text{LOD} = 3 \times s'_0 \quad (1.8)$$

$$\text{LOQ} = k_Q \times s'_0 \quad (1.9)$$

Çarpım faktörü ( $k_Q$ ) olarak genellikle 6 veya 10 kullanılır.

Metotta test numunelerine kör düzeltmesi uygulanmıyorsa LOD ve LOQ hesabında kullanılacak standart sapma ( $s'_0$ ) Eşitlik (1.10) kullanılarak hesaplanır,

$$s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}} \quad (1.10)$$

$s_0$ , sıfır veya sıfıra yakın derişimlerde,  $m$  sayıda (tekrar sayısı 6-15 arası) tekli sonuçdan hesaplanan standart sapma değeridir.  $s_0$ , kör numunelerine ait cihaz sinyallerinin standart sapması değil elde edilen derişimlerin standart sapmasıdır.

$s'_0$ , LOD ve LOQ hesaplamak için kullanılan standart sapma değeridir.

$n$ , tüm ölçüm prosedürü takip edilerek elde edilen ve rutin analizler sırasında sonuçlar raporlanırken ortalaması alınan tekrarlı gözlem sayısıdır.

Metotta test numunelerine kör düzeltmesi uygulanıyorsa LOD ve LOQ hesabında kullanılacak standart sapma ( $s'_0$ ) Eşitlik (1.11) kullanılarak hesaplanır,

$$s'_0 = s_0 \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} \quad (1.11)$$

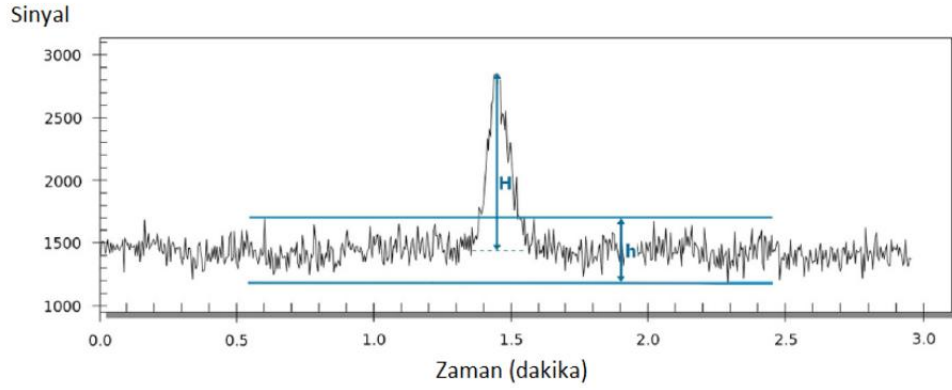
$n_b$ , ölçüm prosedürüne göre kör düzeltmesinin hesaplanmasında ortalaması alınan gözlemlerin sayısıdır.

Örneğin, ölçüm prosedürü rutin analizde test numunelerinin 3 kez ölçülmesi gerektiğini ve 2 adet kör numunenin ortalaması ile kör düzeltmesi yapılması gerektiğini belirtiyorsa;  $n = 3$  ve  $n_b = 2$  olacaktır.

#### 1.4.1.2. Sinyal gürültü oranına göre

Bu yaklaşım yalnızca zemin (baseline) gürültüsü (noise) gösteren analitik prosedürlere uygulanabilir. Kromatografik ölçüm tekniklerinde LOD hesabında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sinyal-gürültü oranının belirlenmesi, bilinen düşük analit derişimleri olan numunelerden ölçülen sinyallerin gürültü sinyali ile

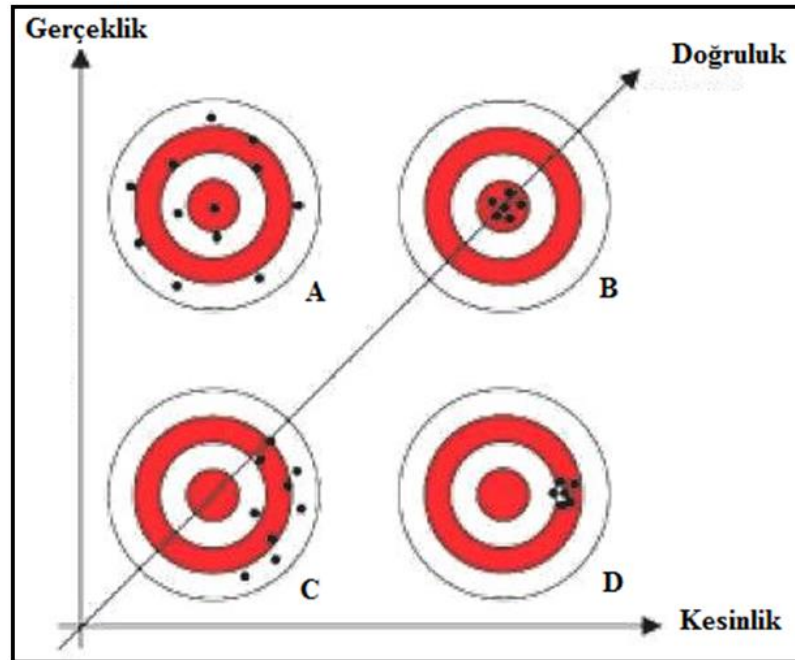
karşılaştırarak ve analitin güvenilir bir şekilde tespit edilebileceği minimum derişimi belirleyerek gerçekleştirilir. Genellikle sinyal-gürültü oranı 3 olduğu derişim LOD olarak kabul edilir (URL-4). Şekil 1.12'de H, analitin pik yüksekliğini, h ise gürültü sinyalinin yüksekliğini temsil eder.



Şekil 1. 12. Kromatografik bir pikin sinyal (H) ve gürültü (h) seviyelerinin gösterimi (Çoruh ve diğ., 2019)

#### 1.4.2. Doğruluk (accuracy)

Ölçümlerin doğruluğu deney sonucu ile ölçülen büyüklüğün gerçek değeri arasındaki yakınlık derecesi olup kesinlik ve gerçeklik olarak iki bileşenden oluşur. Şekil 1.13'te görüldüğü gibi ölçüm sonucunun doğru olabilmesi için hem gerçekliğinin (hedefe yakınlık) hem de kesinliğinin (tekrarlı bir şekilde) iyi olması gerekir.

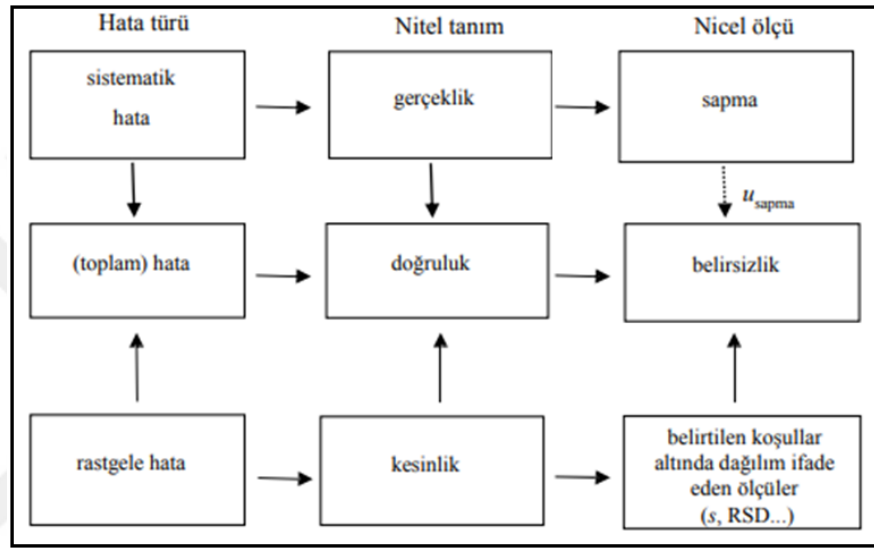


Şekil 1. 13. Doğruluk, gerçeklik ve kesinlik ifadelerinin şematik gösterimi (URL-5)



Bu koşulu sağlayan B durumudur. A durumunda kesinlik yetersiz, D durumunda ise gerçeklik yetersiz ve C durumunda her ikisi de yetersizdir.

Doğruluk, gerçeklik ve kesinlik tanımlarının hata türü ve nicel ölçüler ile ilişkisi Şekil 1.14'te gösterilmektedir. Doğruluk, hata türü olarak toplam hata olarak ifade edilir ve belirsizlik hesabı ile nicelendirilir. Benzer şekilde gerçeklik, hata türü olarak sistematik hata olarak ifade edilir ve sapma hesabı ile değerlendirilirken kesinlik ise rastgele hatanın bir göstergesidir ve standart sapma ile bir nicel ölçüt halini alır.



Şekil 1. 14. Doğruluk, gerçeklik ve kesinlik tanımlarının hata türü ve nicel ölçüler ile ilişkisi (Menditto ve diğ., 2006)

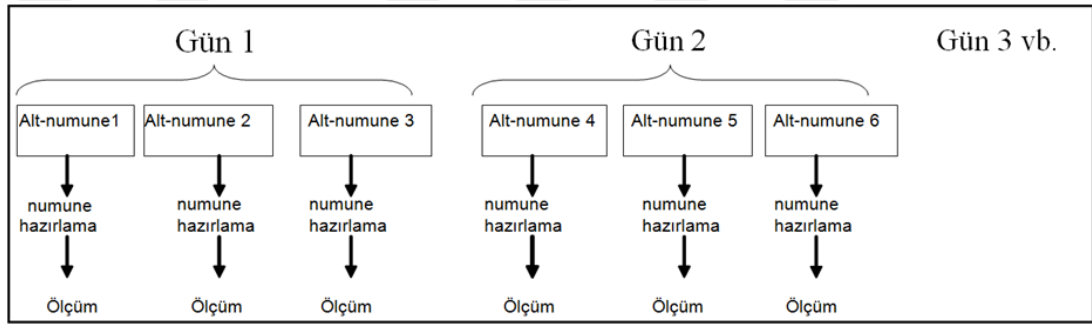
#### 1.4.2.1. Kesinlik (precision)

Kesinlik ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığının ölçüsüdür. Kesinlik çalışması ile toplam hatanın, rastgele hata ile ilgili kısmı belirlenir. Ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Çalışma koşullarına göre kesinlik; tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve tekrarüretilebilirlik olarak üç farklı şekilde ifade edilebilir. Laboratuvar içi metot geçerli kılma çalışmaları söz konusu olduğunda sadece tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik değerlendirilir. Tekrar üretilebilirliğin değerlendirilebilmesi için farklı laboratuvarlardan elde edilmiş verilerin olması gerekir. Kesinlik, standart sapma (SD, s), bağıl standart sapma (RSD), değişim katsayısı (CV) cinsinden ifade edilebilir.

Tekrarlanabilirlik standart sapması ( $s_r$ ) tekrarlanabilirlik koşulları altında elde edilen deney sonuçlarının standart sapmasıdır. Tekrarlanabilirlik koşulları deney metodunun izin verdiği kadar kısa zaman aralıklarında, aynı cihaz kullanılarak, aynı

kişi tarafından, aynı laboratuvarında, özdeş numunelere aynı metodun uygulanmasını ifade eder.

Ara kesinlik standart sapması ( $s_i$ ) ara kesinlik koşulları altında elde edilen deney sonuçlarının standart sapmasıdır. Ara kesinlik koşulları bağımsız deney sonuçlarının uzun zaman aralıkları içinde, aynı ve/veya farklı donanım kullanılarak, aynı ve/veya farklı kişiler tarafından, aynı laboratuvarında, özdeş numuneler ve aynı metotla elde edildiği koşullardır. Kısacası bir laboratuvarında karşılaşılabilecek değişkenliklerin belirsizliğe yansıtılmasıdır. Ara kesinlik koşullarının tekrarlanabilirlik koşullarından ayıran önemli bir parametre de kalibrasyon çözeltilerinin yeniden hazırlanması ve ölçülmesidir. Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik örnek çalışma planları Şekil 1.15'te sunulmuştur.



Şekil 1. 15. Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik örnek çalışma planları (Barwick ve diğ., 2014)

Deney tasarımına göre standart sapma hesabı aşağıdaki formüller kullanılarak yapılabilir.

$n$  sayıda özdeş numuneler kullanılarak yapılan tekli ölçümlerin standart sapması Eşitlik (1.12) kullanılarak hesaplanır,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1.12)$$

Burada  $X_i$  tekli ölçüm sonucunu,  $\bar{X}$  ise ölçümlerin ortalamasını ifade eder.

$n$  sayıda özdeş numuneler kullanılarak yapılan iki tekrarlı ölçümlerin standart sapması Eşitlik (1.13) kullanılarak hesaplanır,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{2n}} \quad (1.13)$$

Burada  $x_i$  ve  $y_i$  tekrarlı ölçümlerin sonuçlarını ifade eder.

Bağıl standart sapma Eşitlik (1.14) kullanılarak hesaplanır,

$$\% RSD = \frac{s}{\bar{x}} 100 \quad (1.14)$$

Keskinlik standart sapması yukarda anlatıldığı gibi basit tekrarlar içeren bir deneysel tasarım ile hesaplanabileceği gibi iç içe deney tasarımı kullanılarak Tablo 1.5'te gösterilen Anova ile de hesaplanabilir.

Tablo 1. 5. Tekrarlanabilirlik ve ara keskinlik çalışması için Anova (Barwick ve diğ., 2014).

Varyans Kaynağı	Karelerin Toplamı (SS)	Serbestlik derecesi (df)	Karelerin Ortalaması (MS)	F <sub>bulunan</sub>	P	F <sub>kritik</sub>
Gruplar Arasında	SS <sub>b</sub>	p-1	MS <sub>b</sub> = SS <sub>b</sub> / (p-1)			
Gruplar İçinde	SS <sub>w</sub>	N-p	MS <sub>w</sub> = SS <sub>w</sub> / (N-p)			
Toplam						

Tekrarlanabilirlik standart sapması ( $s_r$ ) Eşitlik (1.15) kullanılarak hesaplanır,

$$s_r = \sqrt{MS_w} \quad (1.15)$$

Ara keskinlik standart sapması ( $s_i$ ) Eşitlik (1.16) ve (1.17) kullanılarak hesaplanır,

$$s_b = \sqrt{(MS_b - MS_w) / n} \quad (1.16)$$

$$s_i = \sqrt{s_r^2 + s_b^2} \quad (1.17)$$

Burada n, gün içi ölçüm tekrarı sayısıdır.

#### 1.4.2.2. Gerçeklik (trueness)

Gerçeklik, belirli sayıdaki analiz sonucu ortalamasının gerçek değere yakınlık derecesinin göstergesidir. Bilimsel çalışmaların doğası gereği ölçümlerin çok azı gerçek değerlerin doğrudan ölçülebilmesine olanak sağlar. Yapılan çalışmalarda kullanılan deney/test numunesinin tüm numuneleri temsil etmesindeki yetersizlik, kimyasal analizlerde matriks etkisi, ölçümün çevresel koşullara bağımlılığı ve

ölçümlerde kullanılan donanımlardan kaynaklanan değişkenlikler ölçülen değere etki eder. Bu değişkenlikler ölçüm sonucunun belirsizliği olarak somut bir şekilde raporlanır ve ölçüm sonuçlarının kalitesinin bir göstergesidir. Gerçekliğin ölçütü bir referans değerden sapmadır. Referans değer bazen gerçek değerdir, bazen ise üzerinde uzlaşmış değerdir. Gerçeklik çalışması ile toplam hatanın, sistematik hata ile ilgili kısmı belirlenir. Sistematik hataları tanımlayan performans parametresi gerçeklik, ölçütü ise sapma (bias) veya geri kazanımdır. Sapma, pozitif veya negatif yönlü olabilir. Sapma metodun/ölçümün saptması olabileceği gibi, metodu uygulayan laboratuvarın metodu uygulayabilme yeteneğini yansıtmak üzere laboratuvar saptması olarak da ifade edilebilir. Metot geçerli kılma çalışmalarının tek bir laboratuvar tarafından yürütüldüğü durumlarda elde edilen sapma laboratuvar saptması ve metot saptmasının toplamıdır. Gerçekliğin tespiti iki şekilde yapılabilir:

- i. Matriks uyumlu referans malzemelerin analizi,
- ii. Analit eklenmiş malzemelerle (spike) yapılan çalışmalar

Matriks uyumlu referans malzeme ile  $n$  adet ölçüm yapıldığında ve  $C_M$  ortalaması ve  $S_{REF}$  standart saptması olmak koşulu ile Eşitlik (1.18) ile saptma ( $b$ ), Eşitlik (1.19) ile saptmanın standart belirsizliği ( $u_b$ ) hesaplanır,

$$b = C_m - C_{REF} \quad (1.18)$$

$$u_b = \sqrt{\frac{S_{REF}^2}{n} + \frac{U_{REF}}{k}} \quad (1.19)$$

$C_M$ , yapılan ölçümlerin ortalaması

$C_{REF}$ , referans değer

$U_{REF}$ , referans değer ölçüm belirsizliği

$S_{REF}$ , yapılan ölçümlerin standart saptması

$b$ , saptma

$n$ , ölçüm sayısı

$k$ , referans değere ait ölçüm belirsizliğinin genişletme faktörü

$u_b$ , saptmadan kaynaklanan standart belirsizlik

$|b| \leq 2u_b$  ( $k = 2$  için) ise sapma önemsiz,  $|b| > 2u_b$  ( $k = 2$  için) ise sapma önemlidir.

Eğer referans malzeme kullanımı ile gerçeklik, % geri kazanım olarak ifade edilecekse Eşitlik (1.20) yardımı ile bulunabilir,

$$\% R = \frac{C_m}{C_{REF}} 100 \quad (1.20)$$

Matriks uyumlu referans malzemelerin olmadığı kimyasal analizlerde analit ekleme (spike) yolu ile sistematik hataların ölçülmesinin mümkün olup olmadığına bakılır. Bu durumda % geri kazanım değeri Eşitlik (1.21) yardımı ile bulunabilir,

$$\%R = \frac{C_{son} - C_{ilk}}{C_{eklenen}} 100 \quad (1.21)$$

$C_{son}$ , analit eklenmiş numunenin derişimi

$C_{ilk}$ , analit eklenmemiş numunenin derişimi

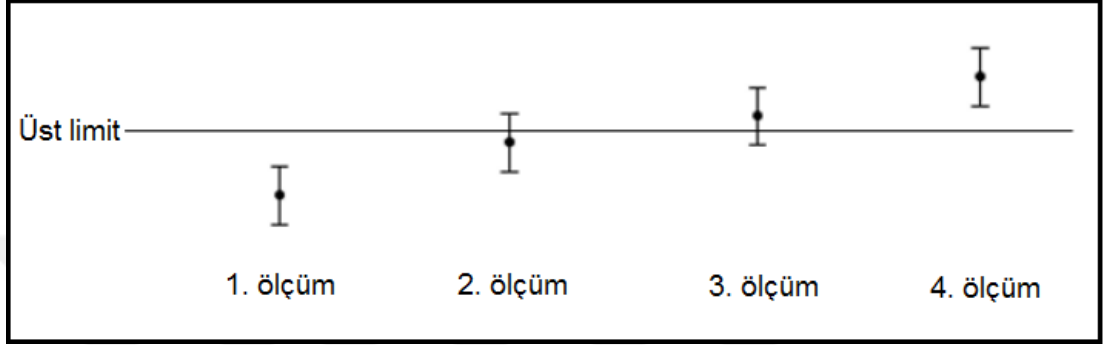
$C_{eklenen}$ , eklenen analit derişimi

Sapma ve geri kazanım ifadeleri birbirini 100'e tamamlar (% sapma = 100 - % geri kazanım).

### 1.4.3. Ölçüm belirsizliği (measurement uncertainty)

"Belirsizlik" sözcüğü tek başına kullanıldığında "kesin olmayış", "güvenilir olmayış" gibi olumsuz anlamlar çağırır. Ancak "ölçüm belirsizliği" teknik terim biçiminde kullanıldığında farklı bir anlama bürünür. Elde edilen bilgiye dayanılarak ölçüme atfedilen büyüklük değerlerinin dağılımını niteleyen, negatif olmayan sayısal parametredir. Ölçüm belirsizliği ölçüm sonucuyla beraber mutlak suretle yer alması gereken bir parametredir. Bunun birçok nedeni vardır. Örneğin, iki laboratuvar aynı ölçümü gerçekleştirmiş ve her ikisi de birer sonuç beyan etmiş olsun. Bu iki laboratuvarın üretmiş olduğu iki sonuç arasındaki farkın anlamlı derecede büyük mü yoksa anlamsız derecede küçük mü olduğunu yorumlamak zordur. Oysa, ölçüm sonucu ile birlikte belirsizlik değeri de verilirse, bazı istatistiksel testlere tabi tutulan sonuçların benzer olup olmadığı ortaya konulabilecektir. Bununla birlikte laboratuvarın yaptığı ölçümün sonucu eğer bir limit değeri ile kıyaslanacak ise yine ölçüm belirsizliğinin önemi ortaya çıkıyor. Çünkü sonucun limit değere göre uygun olup olmadığı kararı ölçüm belirsizliği de dikkate alınarak verilir. Sonuçlara göre

verilebilecek değişik karar ve yorumlar Şekil 1.16'da gösterilmiştir. Burada 1. ölçüm sonucu belirsizlik aralığı ile birlikte limitler içindedir ve geçer olarak nitelendirilir. 2. ölçüm sonucu üst limitin altındadır, fakat belirsizliği ile birlikte üst limiti aşmaktadır ve geçer olarak nitelendirilir. 3. ölçüm sonucu üst limitin üstündedir, fakat belirsizliği ile birlikte üst limitin altına da dahildir ve kalır olarak nitelendirilir. 4. ölçüm sonucu belirsizlik aralığı ile birlikte limitler dışındadır ve kalır olarak nitelendirilir (URL-6).



Şekil 1. 16. Ölçüm sonucunun belirsizliği ile birlikte limit değerlere göre değerlendirilmesi (URL-6)

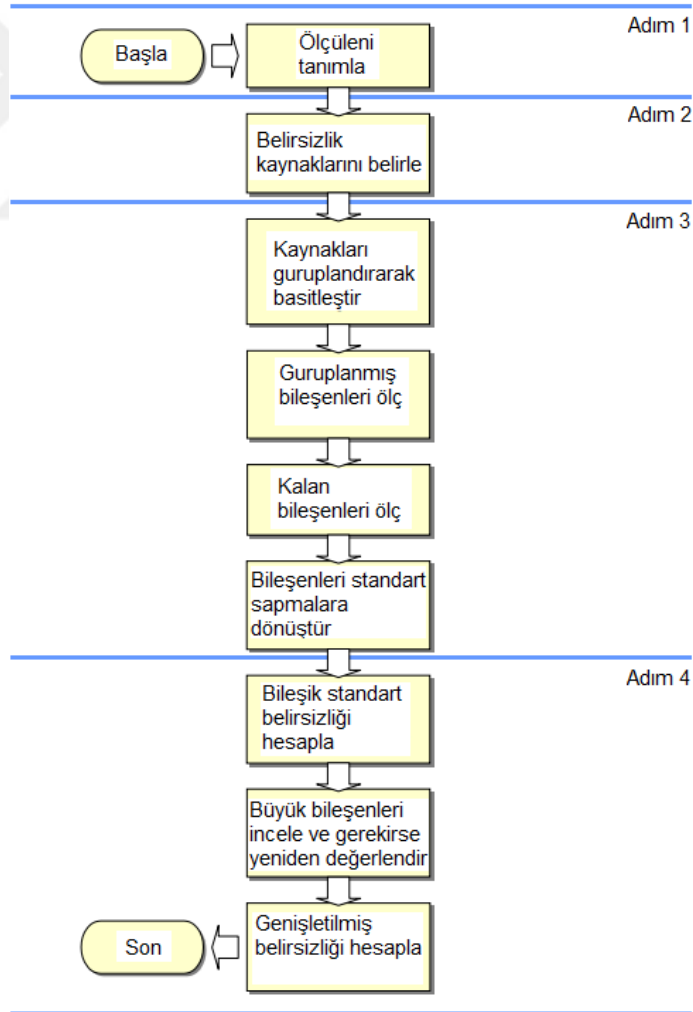
Kimyasal ölçümlerde belirsizlik hesaplamaları için kullanılan en temel rehberler BIPM'in hazırladığı "GUM, Ölçüm verilerinin değerlendirilmesi - Ölçümdeki belirsizliğin ifade edilmesine yönelik kılavuz" (URL-7) ve Eurahem' in hazırladığı "Analitik Ölçümde Belirsizliği Ölçme" dir (URL-8). Ölçüm belirsizliği hesabında kullanılan 3 temel belirsizlik ifadesi vardır. Bunlar; standart ölçüm belirsizliği, bileşik standart ölçüm belirsizliği ve genişletilmiş ölçüm belirsizliğidir. Standart ölçüm belirsizliği, standart sapma olarak ifade edilen ölçüm belirsizliğidir. Bileşik standart ölçüm belirsizliği, bir ölçümü etkileyen pek çok sayıda parametreye ait standart ölçüm belirsizliklerinin birleştirilmesi olarak ifade edilir. Genişletilmiş ölçüm belirsizliği ise bileşik standart ölçüm belirsizliğinin bir kapsam faktörü (k) ile çarpılmasıyla elde edilir. Kapsam faktörü farklı güven seviyeleri için farklı değerler alır. Genellikle sıklıkla kullanılan % 95 güven seviyesi için kullanılan kapsam faktörü 1,96'dır. Kimyasal ölçümlerde belirsizlik hesabının aşamalarının özet gösterimi Şekil 1. 17'de verilmiştir.

Ölçülenin tanımlanması adımı, analit ile birlikte ölçülenin birimi ve hangi matriks içinde olduğu da tanımlanır. Örn; içme suyunda arsenik ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) v.b.

Belirsizlik kaynaklarının belirlenmesi adımı, ölçüm belirsizliğine etki edebilecek tartım, kalibrasyon, ölçüm tekrarları, pipet, balon joje, sıcaklık v.b. tüm bileşenler

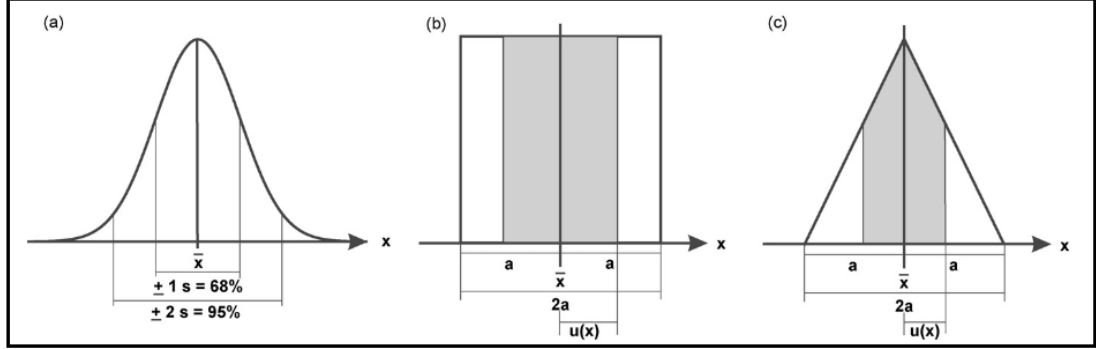
belirlenir. Bileşenlerin tek tek belirlenerek etkilerinin birleştirildiği bu yaklaşıma aşağıdan yukarı ölçüm belirsizliği hesabı yaklaşımı da denir.

Üçüncü adımda ise sırasıyla, belirsizlik kaynakları gruplandırılır, ölçülür ve herbir bileşenin standart sapması hesaplanır. Bunların herbiri standart ölçüm belirsizliği olarak adlandırılır. Aşağıdan yukarı yaklaşımı ile ölçüm belirsizliği hesabında ölçüm belirsizliğini etkileyen parametrelerin belirsizlikleri hesaplanarak tümü birleştirilir. Burada birleştirilen belirsizlikler A tipi veya B tipi belirsizliklerdir. A tipi standart belirsizlik, tekrarlı ölçümler yoluyla elde edilen verilerin istatistiksel kurallara uygun olarak yapılan standart sapma hesaplamasıdır. B tipi standart belirsizlik, A tipi standart belirsizliği hesabının dışında kalan yöntemler ile standart sapma hesabıdır. B tipi standart belirsizlik, genellikle ölçüm ile ilgili malzeme veya cihazların sertifikasından elde edilir. B tipi verilerini standart belirsizliğe dönüştürebilmek için elde edilen verilerin hangi dağılım türüne sahip olduğunu bilmek gerekir.



Şekil 1. 17. Belirsizlik hesaplama basamakları (URL-8)

Genellikle normal, üçgen ve dikdörtgen dağılım olmak üzere 3 farklı dağılım türü kullanılır. Şekil 1.18 (a) normal dağılım, (b) dikdörtgen dağılım ve (c) üçgen dağılım grafiksel gösterimlerini temsil eder.



Şekil 1. 18. (a) normal dağılım, (b) dikdörtgen dağılım ve (c) üçgen dağılım grafiksel gösterimleri (Meyer, 2007)

Normal Dağılım; genellikle sertifikada belirsizlik değerleri % 95 güven aralığında verilir ve bu durumda belirsizlik değerini standart belirsizliğe dönüştürmek için 1,96'ya bölünür. Dikdörtgen dağılım; sertifikada herhangi bir güven aralığı verilmediğinde uygulanır ve belirsizliği oluşturan verilerin uç değerlerde olması ekleniyorsa beyan edilen belirsizlik değeri 1,73' e bölünür. Üçgen dağılım; yine dikdörtgen dağılıma benzer şekilde sertifikada herhangi bir güven aralığı beyan edilmemişse ve belirsizliği oluşturan verilerin ortalama değer etrafında dağılacığı bekleniyorsa uygulanır. Beyan edilen belirsizlik değeri 2,45'e bölünür.

Dördüncü adımda, tespit edilen belirsizlik bileşenlerinin standart belirsizlikleri karelerinin toplamının karekökü alınarak birleştirilerek bileşik belirsizlik hesaplanır. Daha sonra genellikle % 95 güven aralığında 1,96 katsayısı ile çarpılarak genişletilmiş belirsizlik elde edilir.

### 1.5. Metroloji, Uluslararası Karşılaştırmalar ve İzlenebilirlik

Bilimsel metroloji, ölçüm büyüklükleri birim standartlarının tanımlanması, oluşturulması, muhafazası ve geliştirilmesi çalışmalarını kapsayan bir faaliyet alanıdır. Metre, kilogram, amper, saniye, kandela, mol, kelvin gibi temel ve bunlardan türetilmiş birimlerin standartlarının nesnel etkiler üzerinden tanımlanarak birincil düzeyde oluşturulması için yoğun araştırma geliştirme faaliyetleri içeren çalışmalardır. Birincil düzeyde oluşturulan standartlarla, metrolojinin diğer alanlarında faaliyet gösteren laboratuvarların uluslararası SI sistemine izlenebilirliği



sağlanmakta, ulusal standartlar aracılığı ile ülkelerde yapılan ölçümlere referans oluşturmaktadır.

Ülkemizde, TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) bilimsel metroloji, Metroloji ve Standardizasyon Genel Müdürlüğü (MSGM) yasal metroloji, Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) akreditasyon ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) ise standardizasyon alanı için görevlendirilmiş kamu kurumlarıdır. Metroloji ile ilgili kuruluşlar Tablo 1.6'da gösterilmiştir.

Tablo 1. 6. Metroloji ile ilgili kuruluşlar

	Bilimsel Metroloji	Yasal Metroloji	Akreditasyon	Standardizasyon
Türkiye	TÜBİTAK UME	MSGM	TÜRKAK	TSE
Bölge (Avrupa)	EURAMET	WELMEC	EA	CEN/CENELEC
Uluslararası	CGPM-BIPM	OIML	ILAC	ISO/IEC

Bu çerçevede TÜBİTAK UME'nin amacı,

- i. Ulusal ölçüm standartlarını oluşturmak ve uluslararası izlenebilirliği sağlamak,
- ii. Ülkemizde yapılan ölçümleri güvence altına almak,
- iii. Türkiye'nin bilimsel ve teknolojik gelişimine katkıda bulunmak,
- iv. Ölçüm teknikleri, kalibrasyon yöntemleri ve temel metroloji alanlarında uluslararası düzeyde araştırma ve geliştirme çalışmalarına katılmak,
- v. Yeni ölçüm teknikleri geliştirmek,
- vi. Metroloji konusunda uluslararası kuruluşlar nezdinde Türkiye'yi temsil etmek,
- vii. Türk endüstriyel ürünlerinin kalitesini artırmak için gerekli Ulusal Metroloji Sistemi'nin kurulmasına katkıda bulunmak,
- viii. Uluslararası ticarete karşılaşılan teknik engellerin aşılmasında ülke endüstrisine yardımcı olmaktır.

TÜBİTAK UME, Türkiye'de yapılan ölçümlerin uluslararası geçerliliğinin sağlanması amacıyla gerekli faaliyetleri yerine getirmekle birlikte Avrupa Metroloji Enstitüleri Birliği'nin (EURAMET) de kurucu üyelerindendir.

TÜBİTAK UME, CIPM, EURAMET gibi uluslararası metroloji organizasyonları tarafından, uluslararası alanda düzenlenen laboratuvarlar arası karşılaştırma veya yeterlik deney programlarında aldığı başarılı sonuçlar ile, oluşturduğu ve muhafaza ettiği ulusal standartların diğer ülkelerin ulusal standartları ile denkliğini göstermiş ve

ölçüm sonuçlarının geçerliliğini kanıtlamıştır. Bu doğrultuda, TÜBİTAK UME tarafından gerçekleştirilen kalibrasyon ve ölçümler, CIPM (Uluslararası Ağırlıklar ve Ölçüler Komitesi) CMC (Kalibrasyon ve Ölçüm Kabiliyeti) veri tabanında yer alır. Aynı zamanda uluslararası metroloji dünyasında önemli kuruluşlar olan, IMEKO (Uluslararası Ölçme Konfederasyonu) ve EURACHEM'e (Avrupa Analitik Kimya Laboratuvarları Birliği) tam üyesidir.

Analitik sonuçların karşılaştırılabilirliği için izlenebilirlik esastır ve ISO/IEC 17025'in bir gerekliliğidir. Kimyasal ölçümlerde izlenebilirlik örneği: Ton balığında civa analizi (URL-9). Bir ton balığı örneğinde civa ölçüm sonucu (kütle kesri)  $(4,03 \pm 0,11)$  mg/kg'dır. Sonuç, kuru kütle bazında (ayrı bir numune porsiyonunda 105°C'de 12 saat kurularak tespit edilmiştir) toplam Hg olarak ve ölçüm belirsizliği %95 güvenilirlik aralığında (kapsam faktörü,  $k = 2$ ) raporlanmıştır. Bu durumda, civa, mikrodalga parçalama işleminden sonra bir civa analizörü (soğuk buhar atomik spektroskopi) ile tayin edilmiştir. Numuneler, terazide tartılmıştır. Asit ile parçalanan numune, bir ölçülü balon kullanılarak seyreltilmiştir.

Laboratuvarın civa sonucunun izlenebilirliğini göstermesi için gerekli kanıt aşağıda verilmiştir:

1. Civa çözültisinin derişimi – bir sertifikalı referans malzeme (SRM) çözültisinin sertifikası
2. numunenin kütlesi – terazinin kalibrasyon sertifikası
3. ölçülü balonun hacmi – üreticinin kalibrasyon sertifikası
4. kurutma sıcaklığı – etüv sıcaklığının kalibrasyonu sertifikası
5. parçalama şartları – mikrodalga sisteminin sıcaklık probu kalibrasyonu sertifikası
6. kurutma süresi – saat veya kronometre kalibrasyonu sertifikası

1. madde, kalibrasyon standardının kalitesi ve izlenebilirliğinin sağlanması için özel dikkat gerektirir. TÜRKAK'ın ilgili rehberinde ölçümlerin İzlenebilirliği Rehberinde sertifikalı referans malzemeler yoluyla sağlanan izlenebilirliğin koşulları belirtilmiştir (TÜRKAK R10.12, 2018). Buna göre CIPM MRA Anlaşmasında yer alan ve BIPM nin KCDB Veri tabanında karşılaştırma ölçümü sonuçları bulunan ulusal metroloji enstitülerinin bu kapsamda üretmek değer tayin ettikleri sertifikalı malzemelerin veya ISO 17034 esas alınarak akredite edilmiş referans malzeme üreticilerinin akredite kapsamı dahilinde ürettikleri sertifikalı referans malzemelerin geçerli bir izlenebilirlik sağladığı kabul edilir. ISO'nun ilgili standardında sertifikalı referans malzemelerin üretimi ve özellikleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir (ISO 17034,

2016). Buna ek olarak JCTLM veri tabanına girilmiş olan sertifikalı referans malzemelerin, kullanılan değerlerinin geçerli bir izlenebilirlik sağladığı kabul edilir. 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı maddelerdeki izlenebilirlikler, yeterli belirsizliğe sahip ticari ekipmanlar kullanılarak kolaylıkla sağlanabilir. Metodun geçerli kılınmasında matriks SRM kullanımı hayati derecede önemli, fakat kalibrasyon için kullanılmadığından izlenebilirlik zincirinin bir parçası değildir. Bu SRM geri kazanım düzeltmesi için kullanılırsa izlenebilirliğin bir parçası olmalıdır.

Anlaşıldığı üzere izlenebilirliğin temel ve en önemli bileşenlerinden biri kalibrasyon standartıdır. Buraya kadar verilen örnekler element analizleri üzerindedir, organik analitler için de durum benzerdir. Metroloji enstitüleri ve diğer kuruluşların ürettikleri element analizleri için gerekli tüm izlenebilir kalibrasyon standartlarına ticari olarak ulaşabilmektedir. Organik analizlerde analitlerin sayısının çok fazla olması sebebiyle yapılacak her ölçümün izlenebilir kalibrasyon standartı olmayabilir. Organik analizlerde ölçümü yapılacak bileşik yüksek saflıkta tedarik edilerek ve saflık tayini yapılarak bu malzeme izlenebilir bir kalibrasyon standardına dönüştürülebilir. Kalibratörlerin saflığı, geleneksel olarak, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, termal gravimetrik analiz ve Karl Fischer titrasyonu gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen safsızlık miktarının % 100'den çıkarılmasıyla kütle dengesi (mass balance) yöntemiyle belirlenir. Kütle dengesi yöntemi yerleşik olmasına rağmen, kromofor ve uçucu olmayan organik maddelere uygulanamaz. Dahası, çok zaman ve emek ister. Son zamanlarda, saflık analizi için kütle dengesi yöntemine alternatif olarak kantitatif NMR (qNMR) kullanılmıştır ve bu, analit saflığının bir standart ile karşılaştırılarak doğrudan belirlenmesine ve böylece genel saflık belirleme prosedürünün basitleştirilmesine olanak tanımaktadır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kimyasallar ve Malzemeler

Çalışmalar sırasında kullanılan tüm kimyasallar marka ve özellikleri ile beraber Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Marka	Tür/Seviye/Safılık
<sup>119</sup> Sn İzotopça zengin mix standart	ISC Science	Standart
<sup>117</sup> Sn izotopça zengin TBT standardı	LGC	Standart
Monobutikalay triklorür	Aldrich	95%
Dibutikalay diklorür	Aldrich	95%
Tributikalay klorür	Aldrich	96%
Tripropikalay klorür	EMD Millipore	98%
Tetrahidrofuran	Merck	Analitik saflıkta
Sodyum tetraetilborat	Alfa Aesar	98%
Metanol	Fluka	Kromatografik saflıkta
Asetik asit	Merck	Analitik saflıkta
Sodyum asetat	Aldrich	Analitik saflıkta
Hegzan	Aldrich	Analitik saflıkta
1-Propanol	Aldrich	Kromatografik saflıkta
Hidroklorik asit	Merck	Analitik saflıkta
Sodyum klorür	Merck	Analitik saflıkta
Diklorometan	Merck	Analitik saflıkta
Etilasetat	Merck	Analitik saflıkta
İzo oktan	Merck	Analitik saflıkta
Formik asit	Merck	Analitik saflıkta
Asetonitril	Merck	Kromatografik saflıkta
Metanol D <sub>4</sub>	Merck	% 99,8
Azot gazı	Habaş	% 99,995
Argon gazı	Habaş	% 99,995
Helyum gazı	Habaş	% 99,995

Çok düşük seviyelerde miktarsal tayin yapılacağından dolayı kullanılan kimyasalların uygun saflıkta ve kalitede tedarik edilmesi önem taşımaktadır. Kullanılan tüm kimyasalların seçiminde bu durum dikkate alınmıştır.

Organometalik türlerin izotop seyreltme kalibrasyon tekniği ile miktarsal tayinlerinin yapılabilmesi için analitin izotopça zenginleştirilmiş standartının olması gerekmektedir. İzotopça zenginleştirilmiş organometalik türlerin standartları çok fazla firma tarafından üretilmediği için tedariki zor olabilmektedir. Tez çalışmamızda 2 adet farklı izotopça zenginleştirilmiş standart kullanıldı. Bir tanesi  $^{119}\text{Sn}$  izotopça zengin TBT, DBT ve MBT içeren ve ISC Science firmasının ürünüdür. Bu ürün 1 mL hacminde ve amber cam ampul içerisinde satılmaktadır. Asetik asit/metanol (3:1) karışımı içerisinde çözülmüş TBT ( $1,046 \text{ mg L}^{-1}$ ), DBT ( $0,691 \text{ mg L}^{-1}$ ) ve MBT ( $0,110 \text{ mg L}^{-1}$ ) içeren bu standart ihtiyaçlar doğrultusunda uygun oranda seyreltilerek kullanılır. Bu ve benzeri metanol gibi uçucu solventlerde çözülmüş standartlar ile çalışmanın en büyük zorluklarından biri ampulün kırılmasından sonraki muhafaza aşamasıdır. Çünkü uygun şekilde aktarım yapılmaz veya uygun sıcaklıkta saklanmaz ise uçucu solventin buharlaşması ile analit derişimi değişeceğinden artık standart kullanılamaz hale gelir. Bu sebeple ampul içerisindeki bu standart ile birlikte ampul kırıldıktan sonra standardı aktaracağımız 2 mL'lik GC viyali  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bekletildi. Daha sonra ampul kırılır kırılmaz hızlı bir şekilde pistonlu pipet yardımıyla hava sızdırmaz özellikteki 2 mL'lik GC viyaline aktarıldı ve tekrar  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye konuldu. Deniz suyunda  $\text{ng L}^{-1}$  seviyelerinde organokalaylı bileşiklerin analizi yapılacağı için bu standartın seyreltilmesi gerekmektedir. Seyreltme işlemi de aynı titizlikte yapılmalıdır. Bu amaçla her ölçüm öncesi ana stok çözeltiyi kullanmamak için uygun seyreltme oranlarında ara stok standartlar hazırlanarak ve gerekirse kullanım hacmi kadar porsiyonlara ayırarak çalışmak faydalı olmuştur.

Tez çalışmalarında kullandığımız diğer standart ise LGC firmasından tedarik edilen  $^{117}\text{Sn}$  izotopça zengin TBT ( $110 \text{ mg L}^{-1}$ ) standardıdır. LGC'den tedarik edilen ürün LGC'nin bir uluslararası karşılaştırma ölçümü için kendi laboratuvarında sentezlediği ve karşılaştırmaya katılan laboratuvarlara gönderdiği bir üründür. Sertifikası olan bir standart olmamakla beraber bu ürün için  $^{117}\text{Sn}$  izotopunun değerini  $\% 92,1 \pm 0,2$  olarak raporlamışlardır (Sutton ve diğ., 2000). Bu standart da diğeri gibi uygun oranlarda titizlikle seyreltilerek ve uygun saklama koşullarında muhafaza edilerek kullanıldı.

Literatürde benzer çalışmalar yapan araştırmacıların bazıları ihtiyaç duydukları izotopça zenginleştirilmiş organometalik standartları kendileri sentezlemişlerdir (Peeters ve diğ., 2014).

Çalışmalar sırasında kullanılan tüm malzeme/cihaz ve marka/modelin hangi amaçla kullanıldığı ile birlikte Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2. 2. Çalışmalar sırasında kullanılan tüm malzeme/cihaz bilgileri

Malzeme/Cihaz	Marka / Model	Açıklama
40 mL'lik PTFE kaplı silikon contalı vidalı kapaklı cam şişe	I-Chem	Sıvı sıvı ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldı.
15 mL' lik polipropilen vidalı kapaklı tüp	Isolab	Sıvı sıvı ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldı.
1 litrelik amber cam şişe	Isolab	İzmit Körfezi'nden alınan deniz suyu örnekleri ve uluslararası karşılaştırma örnekleri için kullanıldı.
1 litrelik teflon (PTFE) şişe	Savillex	Deniz suyunda TBT kararlılık çalışması için kullanıldı.
1 litrelik polikarbonat şişe	Nalgene	Deniz suyunda TBT kararlılık çalışması için kullanıldı.
SPE kartuşu C18-E	Phenomenex/ Strata	Katı faz ekstraksiyon ile sudan organokalaylı bileşiklerin ekstrakte edilmesi için kullanıldı.
SPE kartuşu X	Phenomenex/ Strata	Katı faz ekstraksiyon ile sudan organokalaylı bileşiklerin ekstrakte edilmesi için kullanıldı.
Pistonlu pipet	Brand / Transferpette	Tez çalışmaları boyunca pipetleme işlemleri için kullanıldı.
Soğutmalı santrifüj	Beckman Coulter / Allegra X-15R	Katı faz ekstraksiyon işlemlerinin tüm aşamalarında kullanıldı.
Terazi	Sartorius/MSA524S	Tez çalışmaları boyunca tartım işlemleri için kullanıldı.
Çalkalayıcı	Heidolp/Multi Reax	Sıvı sıvı ekstraksiyon aşamalarında örneklerin karıştırılmasında kullanıldı.
Gaz kromatografisi	Thermo/Trace Ultra	Organokalaylı bileşiklerin ölçümlerinde FPD dedektörüne ve ICPMS cihazına bağlı olarak kullanıldı.
İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi	Thermo/Element 2	Organokalaylı bileşiklerin ölçümlerinde GC cihazına bağlı olarak kullanıldı.
Nükleer Manyetik Rezonans	Varian/ VNMRs 600	Organokalaylı bileşiklerin saflık tayinlerinde kullanıldı.
Saf su cihazı	Millipore/Milli-Q	Saf su ihtiyaç duyulan seyreltme ve yıkama işlemlerinde kullanıldı.

## 2.1. Ölçüm Metotları ve GC-ICPMS

Günümüzde organokalaylı bileşiklerin türleme analizi, uygun bir ayırma tekniğinin moleküle veya elemente özgü bir detektörle kombinasyonuna dayanmaktadır. Çevresel numunelerde organokalaylı bileşiklerin tayini için analitik bir teknikle karşılanması gereken şartlar oldukça katıdır ve su numuneleri için  $\text{ng L}^{-1}$  seviyesinde ve sediment (çökelti) ve biota için  $\text{ng g}^{-1}$  seviyesinde tespit limitleri gerektirir. Aynı zamanda, metodun seçiciliği, çeşitli girişimleri önlemek için yeterince yüksek olmalıdır. Gaz kromatografisi ile birlikte dedeksiyon sistemi olarak Alev Fotometrik Dedeksiyon (FPD), Darbeli Alev Fotometrik Dedeksiyon (PFPD), Kütle Spektrometrisi (MS), Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (AAS), Mikrodalga Kaynaklı Plazma Atomik Emisyon Dedeksiyonu (MIP-AED), ICPMS gibi teknikler organokalaylı bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır. Kalayın ısı yoluyla uyarılması zor olsa da enstrümantal bazı iyileştirmeler ve modifikasyonlar sayesinde GC-FPD ile 609,5 nm'de kırmızı moleküler floresansa dayalı olarak organokalaylı bileşiklerin hassas ve seçici tespiti mümkündür (Carlier-Pinasseau ve diğ., 1997). Daha sonraları GC-PFPD ile organokalaylı bileşiklerin tayini FPD dedeksiyonuna göre daha yüksek hassasiyet sağlamıştır (Aguerre ve diğ., 2001). Elemente özgü dedeksiyon teknikleriyle birleştirilmiş gaz kromatografisi, organokalaylı bileşiklerin belirlenmesinde en yaygın kullanılan tekniktir ve birçok türün çok iyi çözünürlükle ayrılmasını sağlar. Sıvı kromatografisi de organokalaylı bileşiklerin ayrımı için kullanılan diğer bir metottur. Ayrım gücü gaz kromatografisinde olduğu kadar güçlü olmasa da türevlendirmeye ihtiyaç duyulmadan organokalaylı bileşiklerin ölçümü yapılabilmektedir. Gaz kromatografisinde olduğu gibi sıvı kromatografisinde de element spesifik olan (AAS, ICP v.b.) veya olmayan birçok dedeksiyon sistemi ile birlikte bu amaçla kullanılabilir. Son yıllarda, sıvı kromatografisi kütle spektrometrisi (elektrosprey veya atmosferik basınçlı kimyasal iyonizasyon (APCI)) tekniği de, organokalaylı bileşiklerin analizi için kullanılmıştır.

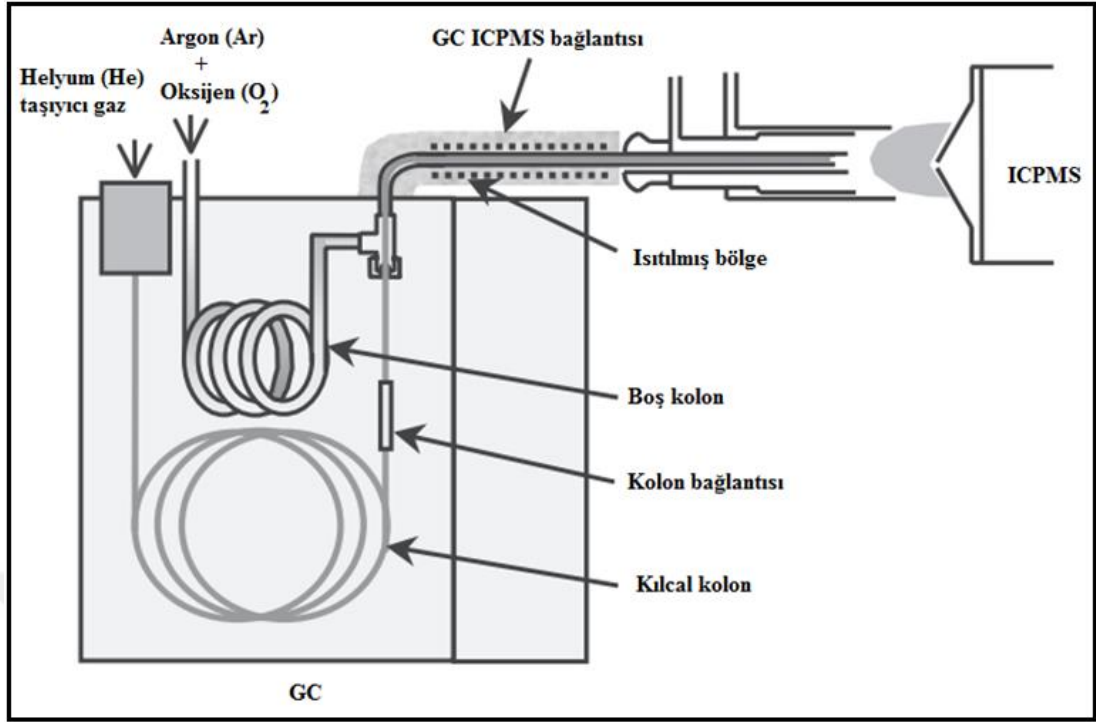
Organokalaylı bileşiklerin özellikle su matriksindeki ölçümlerinde en yaygın metotlardan biri yüksek hassasiyetinden dolayı gaz kromatografisi-indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (GC-ICPMS)'dir. GC'nin ICPMS ile birlikte kullanımı yüksek hassasiyetin yanı sıra izotop seyrelme analizine (IDA) imkan sağlaması sebebiyle ölçümlerin doğruluğunu arttırmaktadır. Tablo 2.3'te su matriksinde yapılan çalışmalarda elde edilen metot LOD ( $\text{ng L}^{-1}$ ) değerleri farklı ölçüm metotları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 2. 3. Su matrisinde yapılan çalışmalarda farklı ölçüm metotları kullanılarak elde edilen metot LOD (ng L<sup>-1</sup>) değerleri

Metot	TBT	DBT	MBT	Kaynak
LC-MSMS	244	-	-	(Nichols ve diğ., 2014)
GC-ICPMS	0,8	1,8	1,4	(Xiao ve diğ., 2008)
GC-MSMS	0,36	-	-	(Shioji ve diğ., 2004)
GCMS	27	17	28	(Beceiro-Gonzalez ve diğ., 2009)
GC-MSMS	9	33	4	
LC-ICPMS	449	-	-	(Ugarte ve diğ., 2009)
LCMS	20	-	-	(Sun ve diğ., 2009)
LC-ICPMS	16	16	29	(Mao ve diğ., 2015)
GCMS	-	3,9	4,4	(Cacho ve diğ., 2013)
GCMS	23	-	-	(Neng ve diğ., 2014)
LC-MSMS	0,8	-	-	(Camino-Sanchez ve diğ., 2012)
GCMS	17	7	1,4	(Centineo ve diğ., 2004)
GC-MIPAED	4	6	11	(Botana ve diğ., 2002)
GCMS	0,4	0,6	0,8	(Devosa ve diğ., 2005)
GCMS	0,7	0,2	-	(Cole ve diğ., 2016)

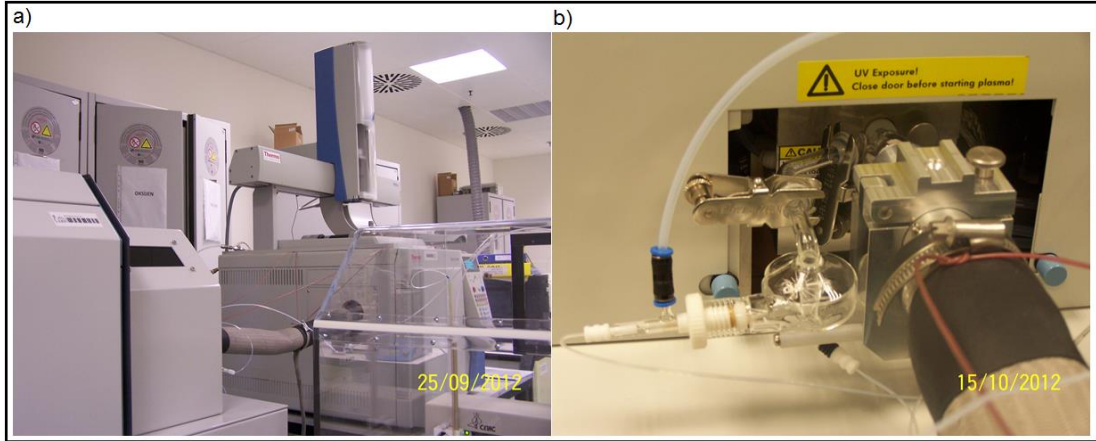
Gaz kromatografisini ICPMS cihazına bağlamak sıvı kromatografisini bağlamaktan daha karmaşıktır. Sıvı kromatografisinde kullanılan kapiler kolon ICPMS cihazının sisleştiricisine doğrudan bağlanabilir. Gaz kromatografisi ile ICPMS bağlantısı için kullanılan kapiler kolon analitin yoğunlaşmasını önlemek için ısıtılması gerekmektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi GC içinde ayırımı sağlayan kapiler kolon ile argon oksijen karışımının iletildiği kolon bir T bağlantı ile bağlanır. GC-ICPMS in en büyük avantajlarından biri LC-ICPMS e göre daha yüksek hassasiyete sahip olmasıdır. GC enjeksiyon hacmi (1 - 2 µL) LC enjeksiyon hacmine (10 - 100 µL) göre daha küçük olmasına rağmen GC de enjekte edilen numunenin yüzde yüzü plazmaya ulaşırken LC de yüzde birkaçı ancak ulaşır.





Şekil 2. 1. Tipik bir GC-ICPMS bağlantısı (Beauchemin D., 2020)

TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı'ndaki GC-ICPMS sistemi Şekil 2.2(a) GC-ICPMS bağlantısı ve Şekil 2.2(b) Ara yüzeyin hımlaç (torch) bağlantısı gösterilmiştir.



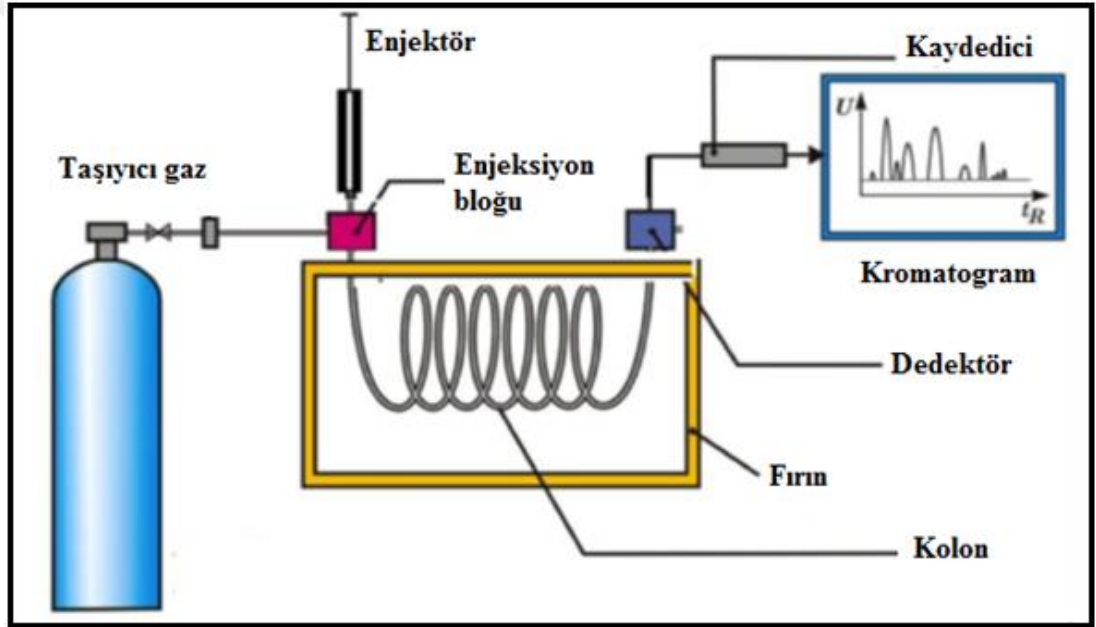
Şekil 2. 2. TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı'ndaki GC-ICPMS sistemi (a) GC-ICPMS bağlantısı ve (b) Ara yüzeyin hımlaç (torch) bağlantısı

GC-ICPMS bağlantısı farklı şekillerde tasarlanabilir. GC ara yüzeyi ile hımlaç bağlantısı sadece GC-ICPMS uygulamaları için değil de ICPMS ile normal ölçümler için de kullanılacak ise sprej odacığı ve sisleştirici ile birlikte de yapılabilir. Bu sayede sıvı numune aktarım sistemi ile ölçümler yapılacağı zaman ekstra sökme takma işlemlerinden kurtulmuş olunur. Aksi halde sıvı numune aktarım sisteminin

hamlaç gövdesi farklı olduğundan GC-ICPMS sisteminden normal ölçüm sistemine dönmek zor ve zaman alıcı olabilmektedir. Farklı marka ve model cihazlarda bu tür bağlantılar farklılıklar gösterebilir.

### 2.2.1. Gaz kromatografisi (GC) ve enjeksiyon türleri

Gaz kromatografisi, uçucu veya yarı uçucu maddelerin ayrımı için kullanılan kromatografik bir tekniktir. Ayırım, analitin sabit fazda dağılımına ve hareketli faz (taşıyıcı gaz) olarak kullanılan inert bir gaz yardımıyla sabit fazda taşınmasına dayanır. Yöntemin başarısı, basitliği, yüksek ayırma gücü ve hızından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, sadece kimya değil biyoloji, tıp, çevre analizleri gibi çok çeşitli alanlarda kullanım sahası bulunmaktadır.



Şekil 2. 3. Gaz kromatografi cihazının kısımları (URL-10)

Şekil 2.3' te gösterilen gaz kromatografisi cihazı, aşağıda belirtilen kısımlardan oluşmaktadır.

- Hareketli faz olarak kullanılan gazı sağlayan bir gaz tüpü
- Numunenin kolona verildiği numune giriş kısmı
- Kromatografik ayırımın gerçekleştiği kolon
- Termostat olarak görev yapan ve kolonun yer aldığı kolon fırını
- Madde sinyalini saptayan dedektör
- Sonuçları kaydedecek ve bu sonuçları kromatogramlara dönüştürecek veri sistemi

Gaz kromatografisinde hareketli faz olarak genellikle helyum, azot veya hidrojen gazları kullanılır. Gazın içerisinde bulunan su ve oksijen, sabit fazın bozulmasına neden olduğu için kullanılan gazlar yüksek saflıkta olmalı, su ve oksijen içermemelidir. Bu nedenle, bazen gaz sisteme girmeden önce taşıyıcı gaz, saflaştırma düzeneklerinden geçirilerek saflaştırılır ve sonra sisteme verilir. Gaz kromatografisinde dolgulu ve açık borusal kolonlar (kılcal kolonlar) kullanılmaktadır. Ancak, günümüzde kılcal kolonlar hem hız, hem de etkinlik bakımından dolgulu kolonlara göre üstün olduğu için tercih edilmektedir.

Sıvı örnek enjeksiyonunda kullanılan en yaygın teknik mikro şırıngalarla yapılan enjeksiyondur. Örnek, kauçuk bir septumdan liner adı verilen bir kanal içerisine enjekte edilir. Buharlaştırmanın tam olması için bu kanalın sıcaklığı, örnekteki bileşenlerin kaynama noktasından daha yüksek olmalıdır. Kromatografik analizler örneğin kolona uygulanması ile başlar. Gaz kromatografisinde buhar fazındaki numuneyi kolona aktarabilmek için çeşitli enjeksiyon sistemleri kullanılmaktadır. İyi bir enjeksiyon tekniği, bazı koşulları taşımalıdır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

- Az miktarda maddelerin enjeksiyonunda doğru ve tekrarlanabilir enjeksiyonlara izin vermelidir.
- Örneğin yapısında değişikliğe neden olmamalıdır.
- Örneklerdeki maddelerin kaynama noktası, polaritesi, derişim farklılığı temeline dayanan ayırımlara duyarlı olmamalıdır.
- Derişik örnekler kadar, eser analizler için de uygulanabilir olmalıdır.

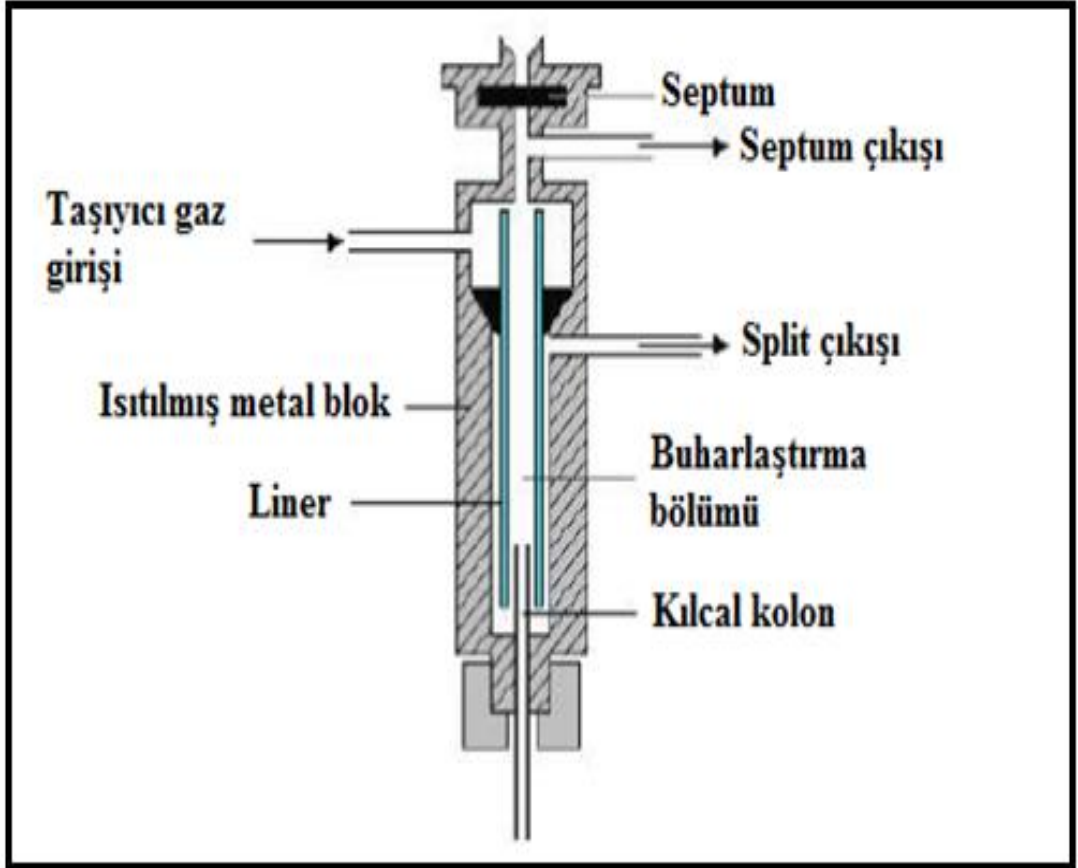
Gaz kromatografisinde numune, kolona bir defada verilmesi gerekmektedir. Numunenin yavaş verilmesi pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olur. Sıvı veya gazların gaz kromatografisi sistemine verilmesi sızdırmaz enjektörler yardımıyla bir septumdan yapılır. Septum ve kolon giriş ucu arasında örneği buharlaştırmak için buharlaştırıcı bölme (enjeksiyon bloğu veya bölmesi) yer alır. Enjeksiyon blokları genellikle üç türdür;

- Bölmeli (split) / Bölmesiz (splitless) enjeksiyon
- Kolon üstü (On-column) enjeksiyon
- Sıcaklık programlı buharlaştırıcı enjeksiyon

#### **2.2.1.1. Bölmeli (split) / bölmesiz (splitless) enjeksiyon**

Şekil 2.4'te gösterilen enjeksiyon bloğu kullanılarak genellikle 1 - 2 µL hacminde numune enjeksiyonu yapılır. Sıvı örnek, buharlaşmanın meydana geldiği liner bölümüne enjekte edilir. Hızlı bir buharlaşma sonucu burada örnek taşıyıcı gaz ile

karışır. Bu gaz karışımı yüksek bir hızla kolonun girişine doğru taşınır. Eğer bu gaz karışımının bir kısmı atılmak istenirse split adı verilen kısımdan dışarı atılır. Örneğin bölünmesinin nedenlerinden biri örnek miktarını, kılcal kolon kapasitesi ile uyumlu hale getirmektir. Kolona enjekte edilen madde miktarı bölme (split) oranı ile ayarlanır.

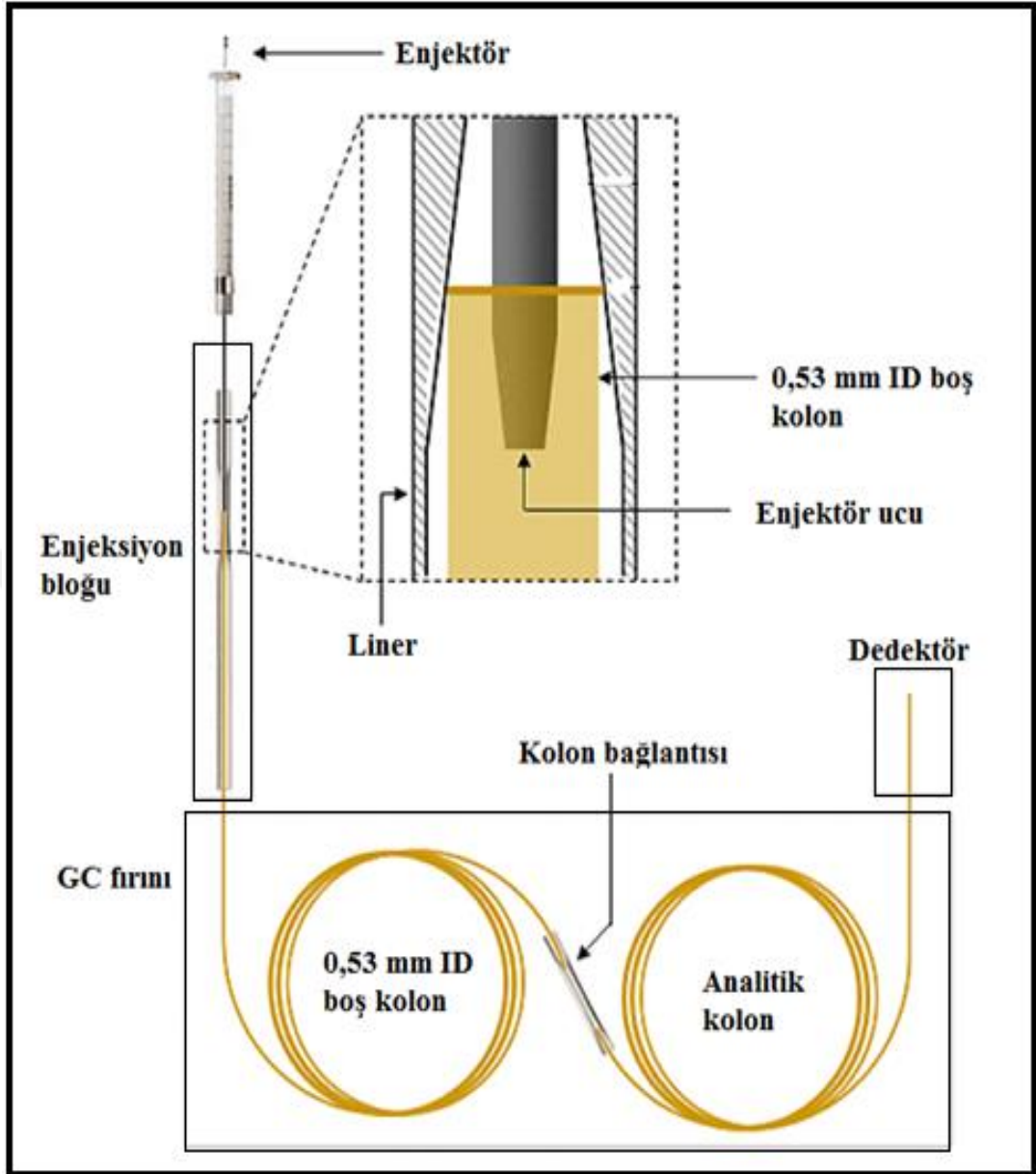


Şekil 2. 4. Bölmeli (split) / Bölmesiz (splitless) enjeksiyon (URL-11)

Bölmesiz (splitless) enjeksiyonda örnek, liner bölümünde buharlaştırılır ve enjeksiyonda numunenin tümü kolona verilir. Bölmeli enjeksiyonda açık olan split çıkışı burada kapalıdır. Bölmesiz enjeksiyon düşük derişimlerde bileşiklerin analizinde ve kalıntı analizinde kullanılır.

#### 2.2.1.2. Kolon üstü (on-column) enjeksiyon

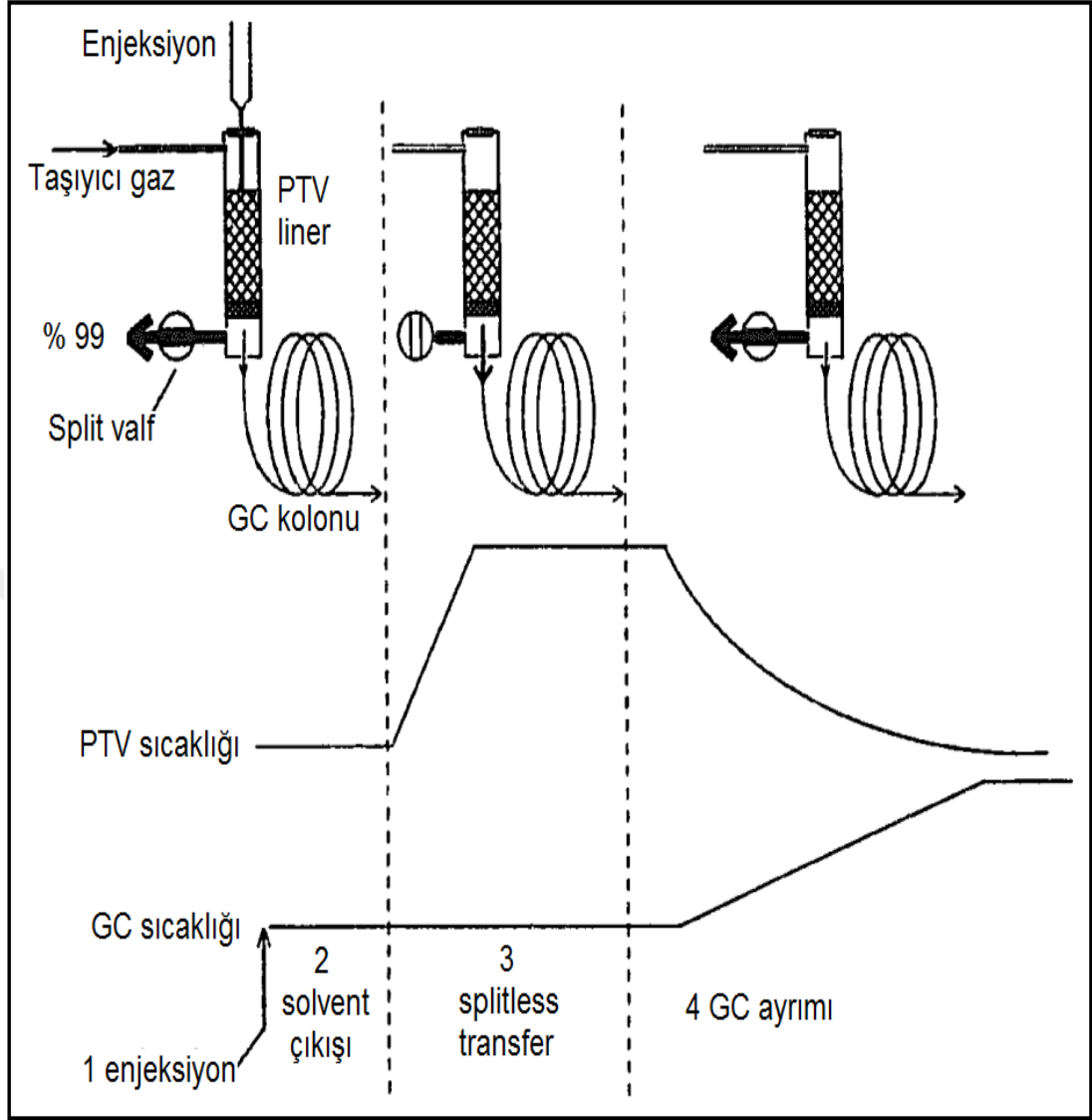
Şekil 2.5'te gösterilen kolon üstü (On-column) enjeksiyon sistemi ile sıvı olan örnek doğrudan kolona uygulanır. Bu teknik kullanılarak yüksek hacimde enjeksiyon yapmak mümkündür. Enjektör başlangıçta soğuktur, enjeksiyondan sonra ayırma işlemini başlatmak için hızla ısınır. Bu enjeksiyon tekniği geniş kaynama noktası aralığına sahip ve ısısal olarak kararlı olmayan maddeler için uygundur.



Şekil 2. 5. Kolon üstü (On-column) enjeksiyon (URL-12)

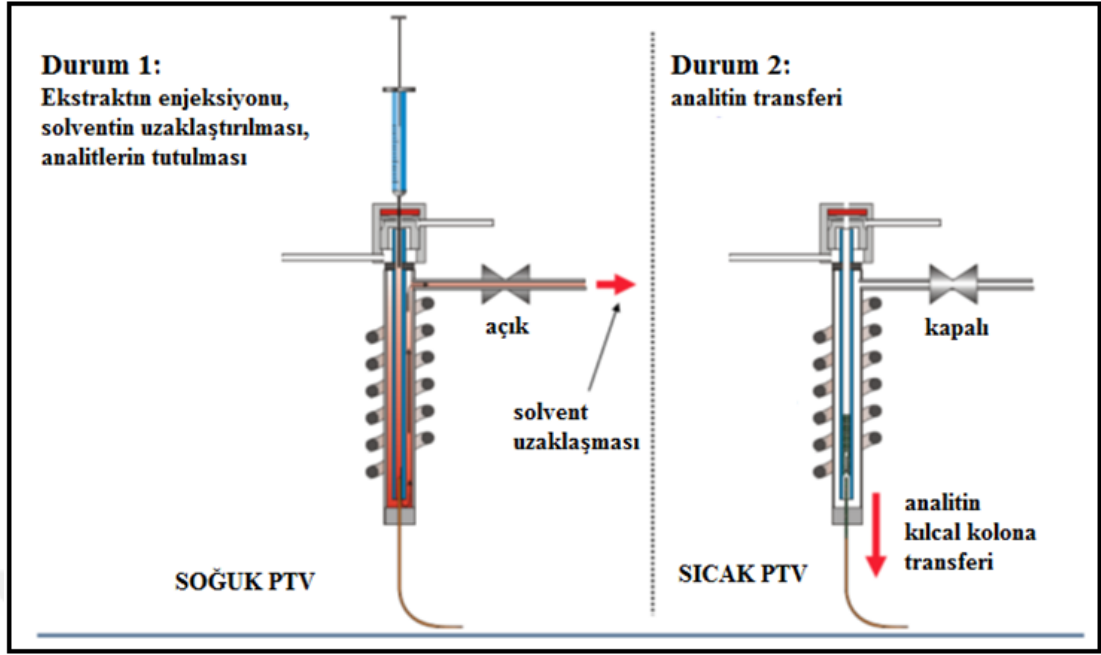
### 2.2.1.3. Sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) enjeksiyon

İlk olarak 1979 yılında yapılan bir çalışma ile yüksek hacim enjeksiyonu sıcaklık programlı bir enjektör kullanılarak yapılmıştır (Mol ve diğ., 1996). Şekil 2.6'da çalışma prensibi gösterilen sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) enjeksiyon, hassasiyeti artırmak amacıyla büyük miktarlarda (250  $\mu$ L' ye kadar) örneklerle çalışmaya olanak veren bir tekniktir. Numunenin enjeksiyonu sırasında, PTV'deki sıcaklık kontrolü zaman programlı olduğundan dolayı farklı uçuculuğa sahip bileşenler art arda buharlaştırılır. İşlem enjeksiyon, solvent çıkışı, transfer ve GC ayrımı olarak aşamalı tanımlanabilir.



Şekil 2. 6. PTV LVI çalışma prensibi (Mol ve diğ., 1996)

Sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) enjeksiyon sistemi klasik bölmeli (split) / bölmesiz (splitless) enjeksiyon ile aynı unsurlardan oluşur, ancak Şekil 2.7'de görüldüğü gibi verimli bir ısıtma ve soğutma sistemi ile donatılmıştır. Yöntemde örnek, kontrol edilen bir hızla liner bölümünün içine enjekte edilir. Başlangıçta liner sıcaklığı solventin kaynama noktasına yakın bir değerde tutulur. İstenilen durum analit kaybı olmadan solventin buharlaştırılmasıdır bu sebeple split valfi açık konumdadır. Bu sırada GC kolonuna solvent gitmemesi için fırın başlangıç sıcaklığı PTV sıcaklığından daha düşük bir değerde olmalıdır. Analit bileşenlerinin GC kolonuna transfer olması için split valfi kapatılarak PTV enjeksiyon bloğu hızla ısıtılır. Bu aşamada enjeksiyon hızı, taşıyıcı gaz akışı, buharlaşma sıcaklığı ve buharlaşma süresi önemli parametrelerdir.



Şekil 2. 7. Sıcaklık programlı buharlaştırma (PTV) enjeksiyon (URL-13)

### 2.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICPMS)

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICPMS), bir madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte yaygın olarak kullanılan bir metottur.

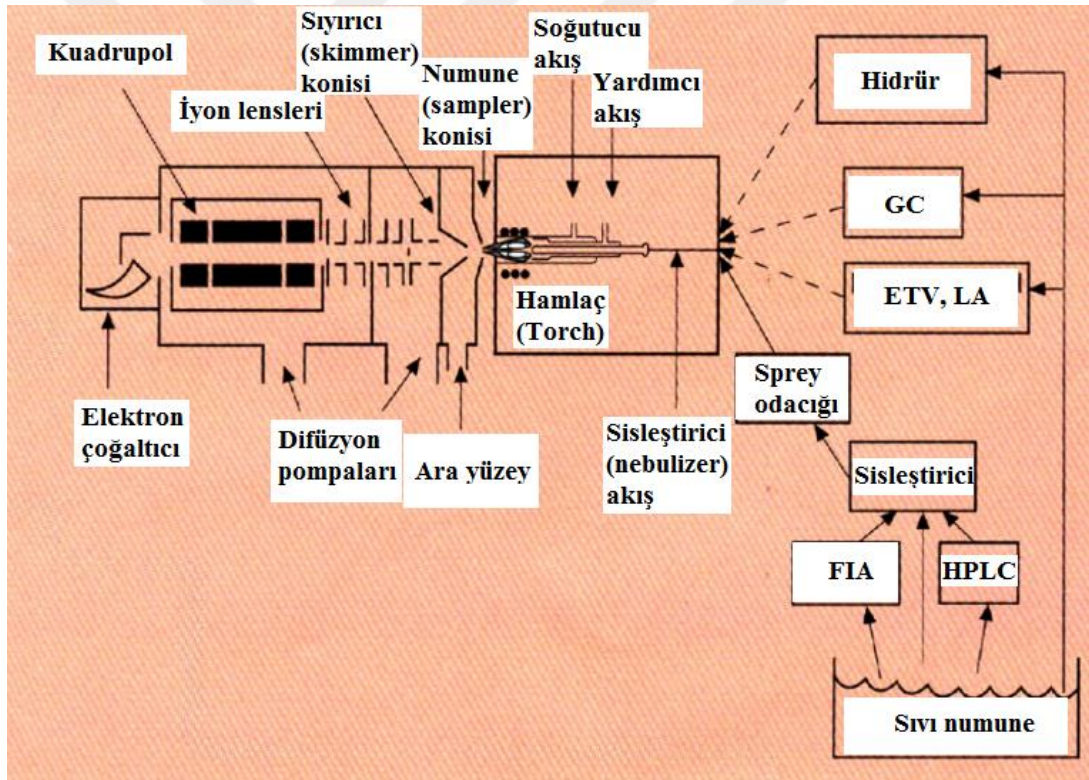
Algılama Sınırı (LOD)																		Plazma					
H																		He					
Li	Be																	Ne					
Na	Mg																	Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn					
Fr	Ra	Ac																					
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Şekil 2. 8. ICPMS cihazına ait tayin limiti (LOD) tablosu

Periyodik çizelgede yer alan elementlerin hemen hemen tümü kütle spektrometri ile tayin edilebilir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi elementlerin ICPMS ile ölçümleri farklı hassasiyet düzeylerinde olur. Bir atomik kütle spektrometrik analiz aşağıdaki

basamakları kapsar: (1) atomlaştırma, (2) Basamak 1'de oluşan atomların büyük bir kısmının, iyonlara dönüşümü (genellikle tek yüklü pozitif iyonlar) ve (3) Basamak 2'de oluşan iyonların kütle/yük oranlarına ( $m/z$ ) göre ayrılması (burada  $m$ , atomik kütle birimi olarak iyonun kütlesi,  $z$  ise yüküdür) ve (4) her tip iyonun uygun bir dedektöre çarpmasıyla iyonların ürettiği akımın ölçülmesidir.

Kalitatif ve kantitatif elemental analizler için birçok türde atomik kütle spektrometresi geliştirilmiştir ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICPMS) en yaygın kullanılan atomik kütle spektrometresi türüdür. 1980'lerin başından beri ICPMS, birçok element için düşük gözlenebilme sınırları, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliğiyle en önemli tekniklerden biri olarak gelişmektedir. Bu uygulamada bir ICP hamlacı (torch) atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak iş görür. Şekil 2.9'da ticari bir ICPMS sisteminin bileşenlerini şematik olarak göstermektedir.

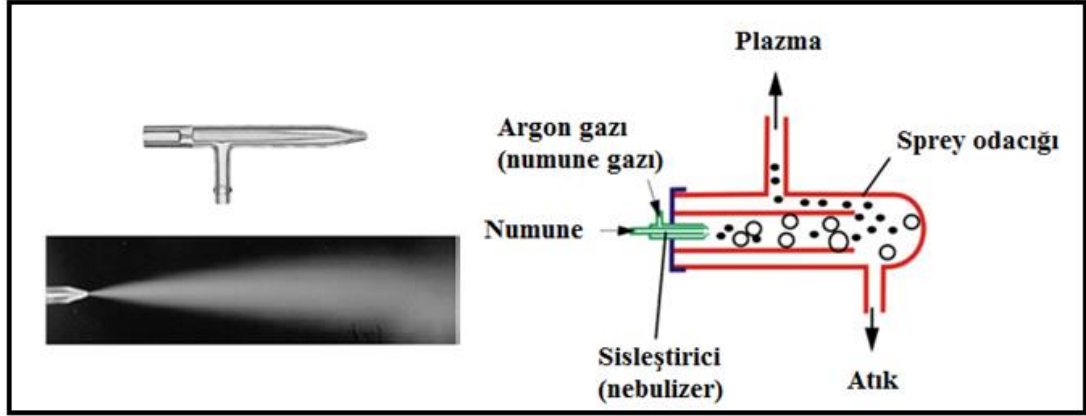


Şekil 2. 9. Ticari bir ICPMS sisteminin bileşenleri (Vela ve diğ., 1993)

ICPMS sistemi farklı numune verme teknikleri ile birlikte de kullanılabilir. Hidrür, gaz kromatografi (GC), lazer aşındırma (LA), elektrotermal buharlaştırma (ETV), akış enjeksiyon analiz (FIA), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) sistemleri ICPMS cihazına bağlanmak suretiyle farklı amaçlar için ölçüm düzenekleri kurulabilir. Numunenin ICPMS sistemine verilmesi bir tarafından argon gazı girişi olan



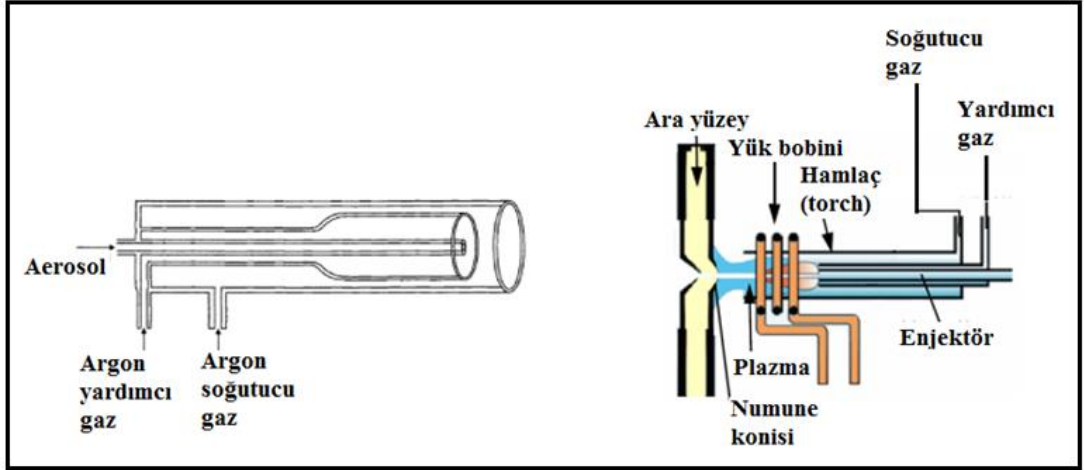
T şeklindeki sisleştiricinin (nebulizer) içindeki kılcal bir borudan sıvının püskürtülmesi yoluyla başlar. Sulu veya organik çözeltiler için farklı sisleştirici türleri kullanılabilirken, sulu çözeltilerin içeriği de sisleştiricinin farklılaşmasına sebep olabilir. Çözünmüş katı madde içeriği yüksek sulu çözeltiler için kullanılan kolay tıkanmayan türde sisleştiriciler olduğu gibi hidroflorik asitli çözeltiler için de teflondan yapılmış sisleştiricilerde mevcuttur. Sisleştiriciden püskürtülen sıvı tanecikleri spreycamerasına (spray chamber) gelir. Şekil 2.10'da sisleştirici ve spreycamerası gösterilmektedir. Burada büyük damlacıklar halinde olan tanecikler atığa yönlendirirken daha küçük boyutlu olanlar argon gazı ile plazmaya doğru taşınır. Uygulamaya göre sisleştirici ve spreycamerası (spray chamber) seçimi yapılır. Organik çözeltilerle çalışılırken spreycamerasının soğutulması tavsiye edilir ve argon gazına ek olarak oksijen gazı verilerek koni yüzeylerinde karbon oluşumu engellenebilir.



Şekil 2. 10. Sisleştirici (nebulizer) ve spreycamerası (spray chamber)(Thomas ve diğ., 2013)

Sisleştirici ile sıvının püskürtülmesi bir peristaltik pompa yardımıyla yapılabildiği gibi argon gazı çekilişinin sayesinde kendiliğinden (self aspiration) de gerçekleşebilir. Peristaltik pompa yardımıyla örnek taşınması amacıyla kullanılan esnek hortumlar (tubing) çözeltilerin türüne göre farklı malzemelerden (PVC, tygon, solva, viton v.b.) seçilebileceği gibi uygulamaya göre farklı iç çapları da tercih edilebilir. Genellikle, organik çözeltiler için solva veya viton malzemeden yapılmış 0,2-0,3 mm iç çapta olanları kullanılırken, sulu çözeltiler için ise PVC veya tygon malzemeden yapılmış 0,5 – 1,5 mm iç çapta olanları kullanılır. Sisleştiriciye numune verme amacıyla kullanılan malzemenin türü ile spreycamerasından yine peristaltik pompa yardımıyla atığı çekmek için kullanılacak esnek hortumun malzemesi aynı olmalıdır bununla birlikte otomatik numune örnekleyicisi (autosampler) kullanılacak ise prob yıkama haznesine çözeltiliyi verip çeken peristaltik pompa hortumları da aynı malzemeden

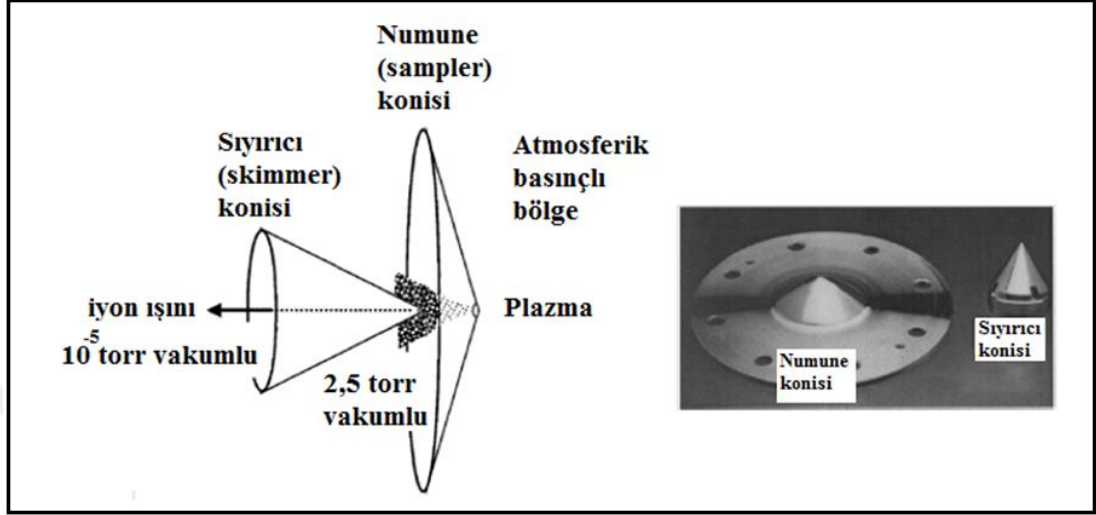
yapılmış olmalıdır. Sprey odacığında sonra sıvı tanecikler hamlaca (torch) gelir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi hamlaç iç içe geçmiş 3 adet borucuktan oluşur. En içteki kısma enjektör denilir. Enjektöre giren sıvı tanecikleri, plazmanın en sıcak bölgesi, atom ve iyonların oluştuğu kısım olan enjektörün ucundaki bölgeye argon gazı ile iletilir. Enjektörün dış kısmından geçen argon gazı, yardımcı (auxiliary) gaz, en dış kısımdan geçen ise soğutma (cool) gazı olarak tanımlanır. Organik çözeltilerle çalışılırken dar iç çaplı (1,5 mm) enjektör kullanılır.



Şekil 2. 11. ICPMS hamlacı (Torch) (Thomas ve diğ., 2013)

ICP hamlacı ile cihaz arasındaki ara birim  $10^{-4}$  torr'dan daha düşük bir basınçta olan kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışır. Bu bağlantı diferansiyel pompa ile vakuma alınan bir ara yüzey bağlantı birimi ile sağlanır. Bu birim, ortasında çapı 1 mm'den küçük bir deliği olan ve suyla soğutulan, numune konisinden (sampler cone) oluşur. Sıcak plazma gazı, bu delikten basıncı bir mekanik pompa yardımıyla 1 torr civarında tutulan bir bölgeye geçer. Bu bölgede gaz hızla genişler ve soğur. Gazın bir kısmı çapı 0,4 mm'den daha küçük olan sıyrıcı (skimmer) denilen ikinci bir koniye ve buradan da basıncı, kütle spektrometresinin basıncıyla aynı tutulan bir odacığa geçer. Şekil 2.12'de gösterilen numune konisi ve sıyrıcı konisi olarak genellikle nikel veya platin kaplı koniler kullanılır. ICPMS cihazlarının en temel sarf malzemelerinden biri de konilerdir. Numune ve sıyrıcı konisi zamanla kirlenir ve analiz sıklığına bağlı olarak belirli aralıklarla temizlenmesi gerekir. Temizlenmesi için genellikle % 5'lik nitrik asit içinde 10 - 15 dakika bekletme ve sulu alüminyum oksit süspansiyonu ile uygun bir malzeme yardımıyla çizmeden temizleme işlemidir. Bu işlemlerden sonra mutlaka saf su ile durulanmalı ve kurutulmalıdır. Uzun süreli kullanımdan sonra oksit oranlarındaki yükseliş ( $Ce/CeO > \% 3$ ) ve sinyallerdeki düşüş konilerin değişmesi

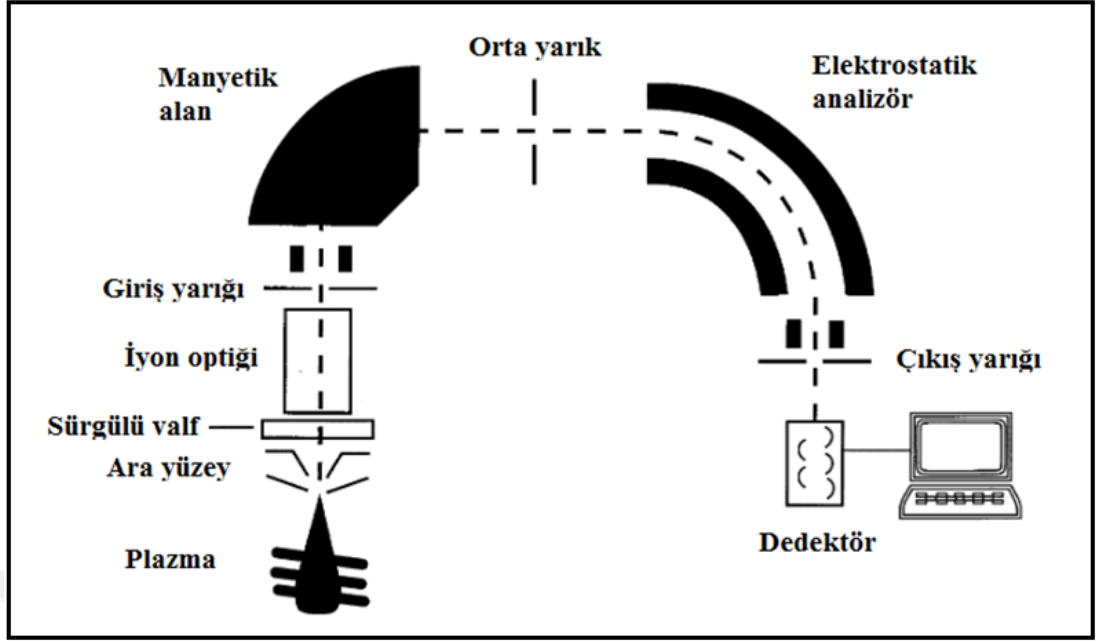
gerektiğinin bir göstergesidir. Burada pozitif iyonlar, negatif bir potansiyel yardımıyla hızlandırılarak, bir manyetik iyon merceği ile kütle analizörünün giriş deliğine odaklandırılır.



Şekil 2. 12. Numune konisi (sampler cone) ve sıyırıcı konisi (skimmer cone) (Thomas ve diğ., 2013)

Kantitatif elemental analiz konusunda ticari olarak satışı yapılan ve en çok kullanılan ICPMS cihazları kuadrupol kütle analizörüne sahip olan cihazlardır. Manyetik Alanlı kütle analizörüne sahip ICPMS cihazları da kuadrupol cihazlar kadar olmasa da oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür cihazların daha az tercih edilmesinin en büyük sebebi, kuadrupol kütle analizörlü ICPMS cihazlarına göre 2-3 kat daha yüksek alım ve işletim maliyetinin olmasıdır. Ticari olarak üretilen fakat çok daha az tercih edilen uçuş zamanlı kütle analizörüne sahip cihazlar eş zamanlı tarama kabiliyetleri ile ön plana çıkmaktadırlar.

Manyetik alanlı çift odaklamalı kütle analizörleri Şekil 2.13'de görüldüğü gibi bir iyon demetini odaklamak üzere bir elektrostatik bir de manyetik alan olarak iki kısımdan oluşur. Bu tür cihazlarda kaynaktan gelen iyonlar bir slitten geçerek hızlandırılırlar ve görevi dar bir aralıkta kinetik enerjiye sahip iyonları, eğrisel bir manyetik alanın önündeki slit üzerinde odaklamak olan eğrisel bir elektriksel alana gelirler. Manyetik alanda en hafif iyonlar en fazla en ağır olanlar en az olmak üzere bükülürler ve bu şekilde birbirinden ayrılırlar. Manyetik alanlı kütle analizörüne sahip ICPMS cihazlarının kuadrupol kütle analizörüne sahip cihazlara göre en büyük avantajları daha yüksek hassasiyete sahip olmaları (daha düşük deteksiyon limiti) ve yüksek çözünürlük sayesinde girişimlerin engellenmesinde hızlı ve kolay çözüm üretmesi gösterilebilir.



Şekil 2. 13. Manyetik Alanlı Çift Odaklamalı Kütle Analizörlü ICPMS (Thomas ve diğ., 2013)

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Önceki Çalışmalar

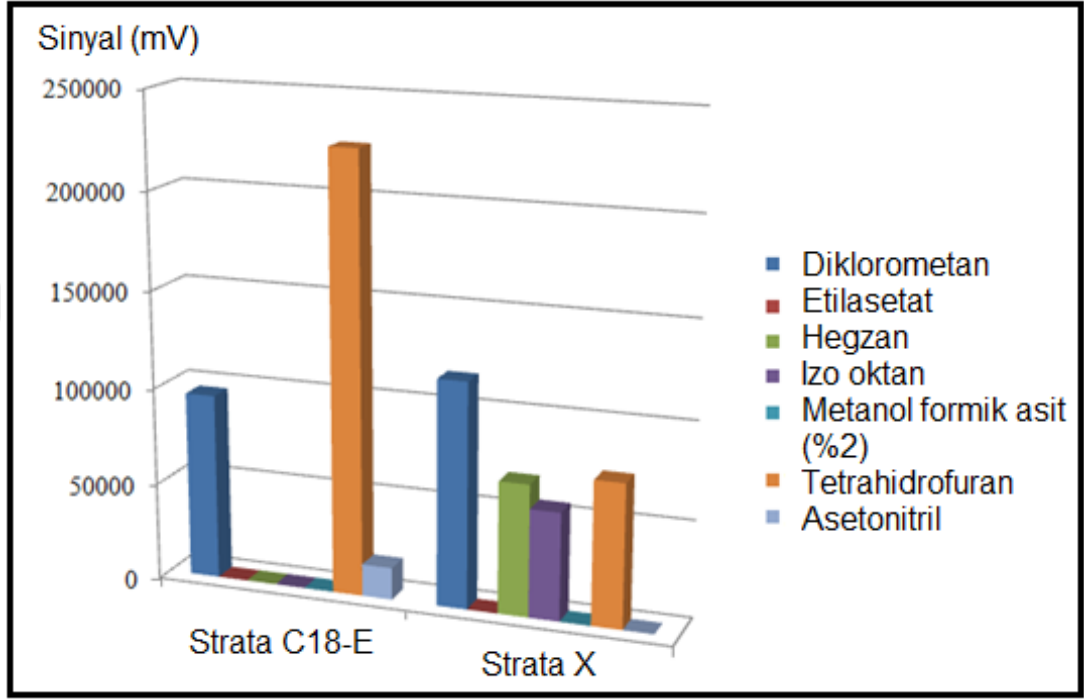
##### 3.1.1. Katı faz ekstraksiyon çalışmaları

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) çalışmalarında TBT için en yüksek ön deriştirme verimini elde etmek için iki farklı dolgu maddesine sahip SPE kartuşları Phenomenex Strata C18-E (50 mg, 1 mL<sup>-1</sup>) ve Strata X (30 mg, 1 mL<sup>-1</sup>) kullanıldı. Strata X, n-vinilpirrolidon içerikli polimer bazlı nötral ve aromatik bileşikleri tutma özelliği olan ters faz SPE kartuşu türüdür. Strata C18-E ise daha geniş kullanım amaçlı silika bazlı hidrofobik veya polar organik bileşikleri tutma özelliği olan ters faz SPE kartuşu türüdür. Optimizasyon çalışmaları 1 µg L<sup>-1</sup> tripropilikalay (TPrT) iç standartı (IS) içeren 1 µg L<sup>-1</sup> tribütikalay (TBT) standart çözeltisi ile gaz kromatografisi alev fotometrik dedeksiyon (GC-FPD) tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan cihaz parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan GC-FPD parametreleri

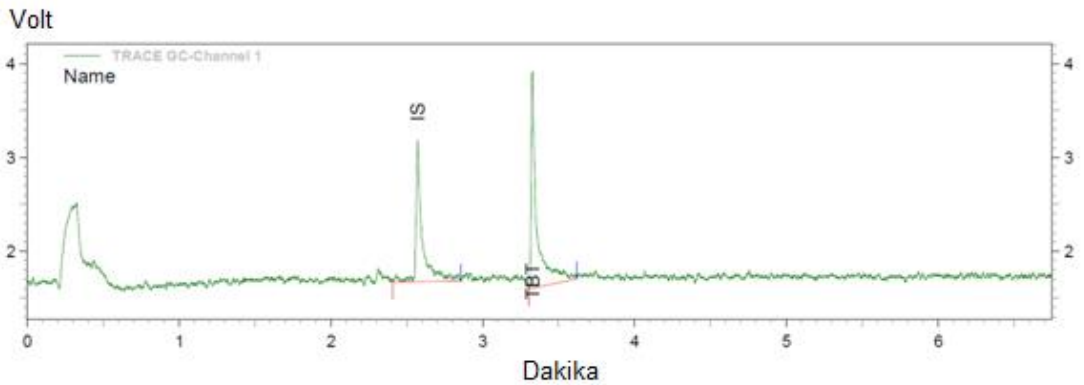
Fırın başlangıç sıcaklığı (°C)	40
Başlangıç sıcaklığında kalış süresi (dakika)	1
Fırın sıcaklığı artış hızı (°C dakika <sup>-1</sup> )	40
Fırın son sıcaklığı (°C)	250
Son sıcaklıkta kalış süresi (dakika)	1
GC Kolonu	Thermo Trace TR-5
Enjeksiyon hacmi (µL)	2
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı (°C)	250
Split akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	100
Splitless süresi (dakika)	1
Enjeksiyon süresi (dakika)	0,05
Taşıyıcı gaz (He) akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	7
FPD sıcaklığı (°C)	200
PMT voltajı	Yüksek
Hava akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	80
Hidrojen akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	120
Make up gazı (N <sub>2</sub> ) akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	30
Filtre	S-Sn (Kükürt-Kalay)

TBT için en yüksek ön deriştirmeyi elde etmek için her iki SPE kartuşu için de elusyon solventi olarak diklorometan, etilasetat, hegzan, izo oktan, metanol formik asit (% 2), tetrahidrofuran ve asetonytril kullanılarak optimizasyon yapıldı. Optimizasyonlar sonucunda elde edilen grafik Şekil 3.1'de verilmiştir.



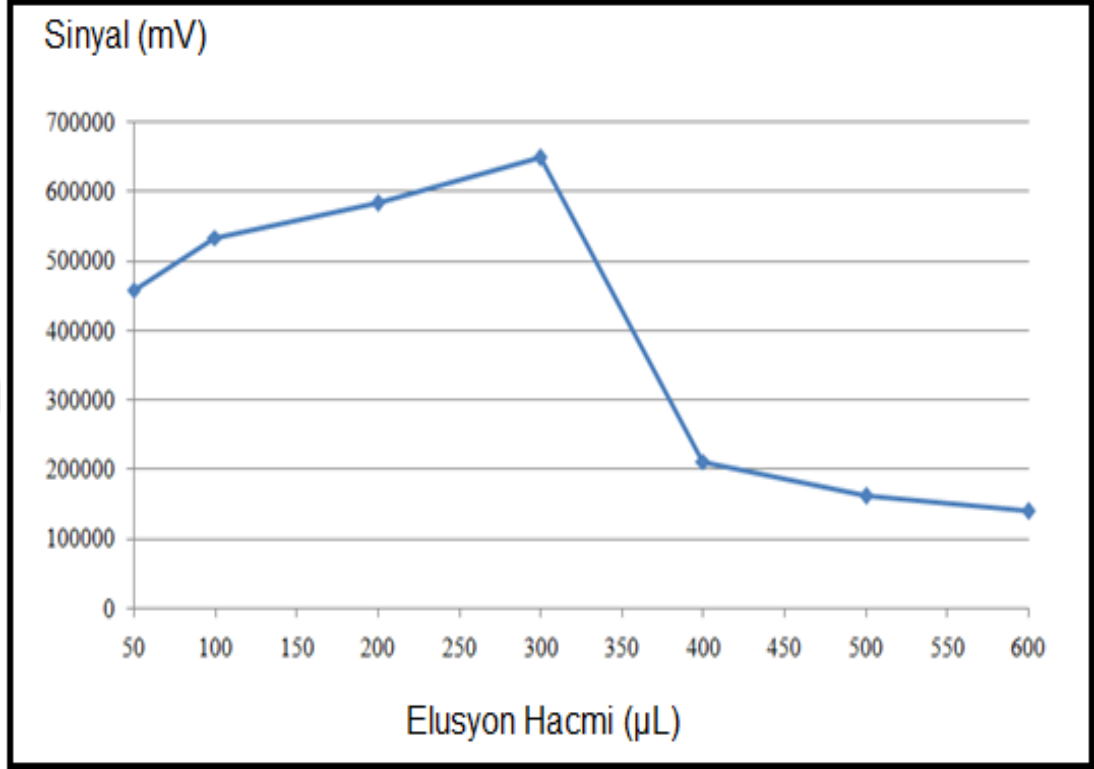
Şekil 3. 1. Katı faz ekstraksiyonu ile TBT ön deriştirmesi kartuş ve elusyon solventi optimizasyonu

Buna göre en yüksek verim Strata C18-E kartuşu kullanılarak ve elusyon solventi tetrahidrofuran olduğunda elde edilmiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2. Strata C18-E, Tetrahidrofuran kullanılarak elde edilen TBT ve IS kromatogramı

En uygun kartuş türü ve elusyon solventi belirlendikten sonra elusyon solventi hacminin de optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla 50, 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 µL THF kullanılarak elusyon yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Katı faz ekstraksiyonu ile TBT ön deriştirilmesi elusyon hacmi optimizasyonu

Elusyon hacmi optimizasyonu sonuçlarına göre en yüksek TBT sinyali 200 ile 300 µL aralığında THF kullanıldığında elde edilmiştir. Optimize edilen SPE prosedürü:

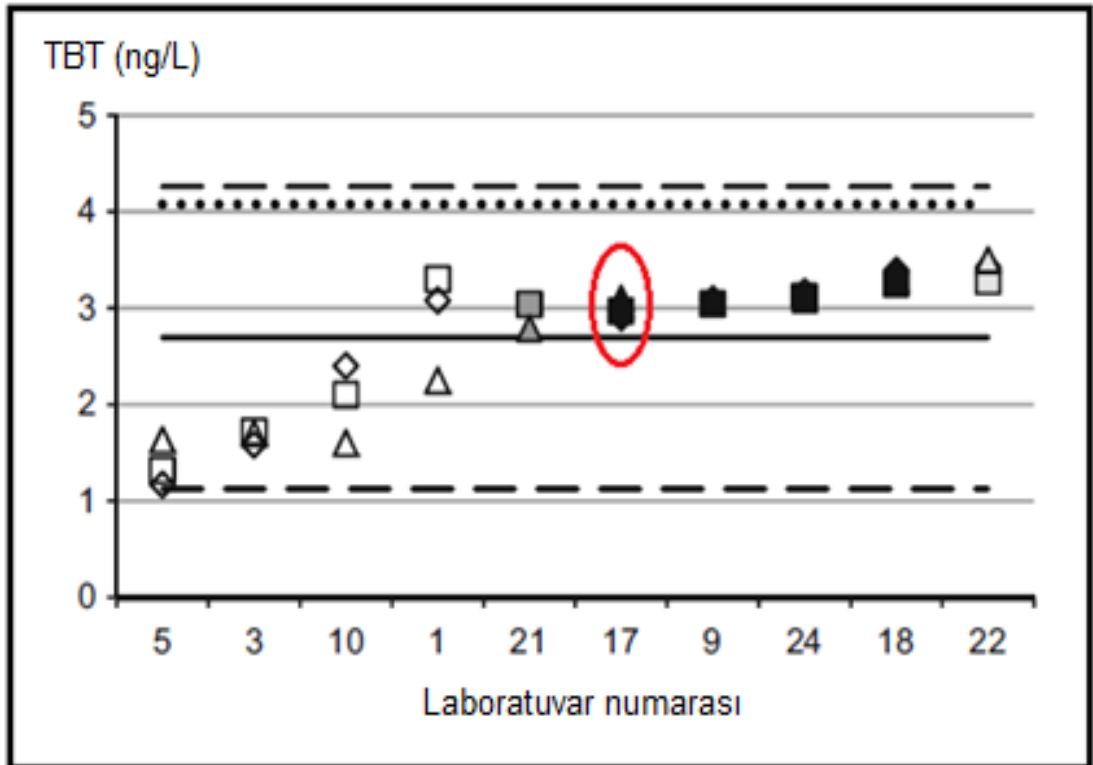
- 1) Strata C18-E SPE kartuşunun şartlandırılması; şartlandırma işlemi SPE kartuşundan sırasıyla 1 mL metanol ve 1 mL saf su geçirilerek yapıldı.
- 2) 400 mL  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  TBT standartının SPE kartuşundan geçirilmesi; TBT standardı öncelikle 10 mL 1 M asetat tamponu ile pH 4,9' a ayarlandı ve 100 uL % 1 NaBEt<sub>4</sub> (THF içinde) ile türevlendirildi. pH ayarı ve türevlendirme işlemi yapılan 400 mL lik  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  TBT standardı akışı  $5 \text{ mL dakika}^{-1}$  olan SPE manifoldu kullanılarak kartuştan geçirilmiştir.
- 3) SPE kartuşundan su fazının uzaklaştırılması; SPE kartuşu  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 3000 rpm uygulanarak 7 dakika süre ile tutularak su fazının uzaklaşması sağlanır. Elusyon işlemi THF ile yapılacağından ve THF ile su birbiri ile karışabilen sıvılar olduğu için bu aşamada su fazı kalması istenmiyor. Çünkü, birçok GC kolonu gibi bizim kullandığımız kolona da su zarar vermektedir.

4) Santrifüj ile elusyon; elusyon basamağında SPE kartuş içerisinde 300 µL THF konularak 4 °C' de 2000 rpm uygulanarak 6 dakika süre ile analitin elue edilmesi sağlanmıştır. Elusyon işlemi elue edilen çözelti 2 mL lik cam viyal içerisinde cam insert yerleştirilerek yapılmıştır.

5) GC-FPD ile ölçüm; elde edilen eluentin 2 µL si GC-FPD sistemine enjekte edilerek ölçümler yapıldı.

### 3.1.2. Suda TBT laboratuvarlar arası karşılaştırması

TÜBİTAK UME olarak Avrupa Metroloji Araştırma Programı (EMRP) projelerinden "Avrupa Su Çerçeve Direktifi kapsamında kritik kirleticileri izlemek için izlenebilir ölçümler" konulu proje kapsamında suda TBT analizi için düzenlenen laboratuvarlar arası karşılaştırmaya katılım sağlandı (Richter ve diğ., 2016). Laboratuvarlar arası karşılaştırmaya katılım sağlayan ülkeler Türkiye (TÜBİTAK UME), Almanya, Belçika, Fransa, İspanya, Slovenya, Finlandiya ve Romanya'dır.



Şekil 3. 4. Suda TBT laboratuvarlar arası karşılaştırması sonuçları (Richter ve diğ., 2016)

Şekil 3.4'te karşılaştırmaya katılan laboratuvarların aldığı sonuçlar gösterilmiştir. Grafikin ortasındaki kesintisiz düz siyah çizgi laboratuvarların raporladığı sonuçların ortalamasını ( $2,69 \text{ ng L}^{-1}$ ) temsil etmektedir. Siyah renkli semboller ölçümlerin



izotop seyreltme GC-ICPMS metodu ile yapıldığını gösteriyor ve katılımcı 4 laboratuvar (17, 9, 24 ve 18 nolu) bu metodu kullandığını beyan etmiştir. Koyu gri sembol ile gösterilen 1 laboratuvar (21 nolu) izotop seyreltme GC-MSMS, renksiz sembollerle gösterilen 4 laboratuvar (5, 3, 10 ve 1 nolu) GCMS metodunu temsil etmektedir. Açık gri sembol ile gösterilen 1 laboratuvar (22 nolu) ise iç standartlı (TPrT) GC-ICPMS metodu ile sonuç raporlamıştır. TÜBİTAK UME' nin sonucu 17 nolu laboratuvar kodu ile verilmiştir. TÜBİTAK UME ölçüm için dönderilen 3 şişeye ait sonuçları 2,9 - 2,97 - 3,1 ng L<sup>-1</sup> olarak raporlamıştır.

Numune karışımı çözeltilerini hazırlarken 1 litrelik örnek 1 litrelik ayırma hunisine aktarıldı. Üzerine 1 mL 10 µg L<sup>-1</sup> lik izotopça zenginleştirilmiş standarttan (Ara stok 2) eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Burada kullanılan izotopça zenginleştirilmiş standart, ISC Science firmasından temin edilen <sup>119</sup>Sn izotopça zengin TBT standartıdır. Derişimi 2,556 mg kg<sup>-1</sup> TBT olan standart için ara stok 1 ve 2 saf su ile seyreltilerek Tablo 3.2'de gösterildiği gibi hazırlandı.

Tablo 3. 2. <sup>119</sup>Sn izotopça zengin TBT stok çözeltiden seyreltilerek ara stok standart hazırlanması

Ara stok 1	Stok Çözelti (mL)	Çözücü (mL)	Derişim (µg L <sup>-1</sup> TBT)
	0,1	10	256
Ara stok 2	Ara stok 1 (mL)	Çözücü (mL)	Derişim (µg L <sup>-1</sup> TBT)
	0,04	10	10

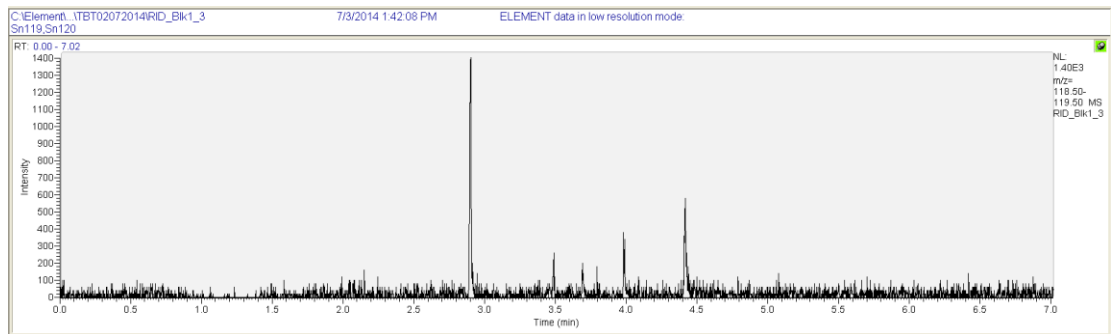
Daha sonra 10 mL pH 5 asetat tamponu (1 M) ve 0,5 mL % 1 lik NaBEt<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek türevlendirme sağlanması için 15 dakika karıştırıldı. Son olarak 5 mL hegzan eklendi ve 15 dakika karıştırıldıktan sonra faz ayrımının gerçekleşmesi için ayırma hunisi dik konumda beklemeye alındı. Organik faz ayırma hunisi yardımıyla cam viyale alındı. Numune karışımlarına ait kör çözeltileri analit eklenmemiş saf su içermektedir. % 97,73 safılıktaki TBTCl stok çözeltiden seyreltilerek ara stok standartlar Tablo 3.3'te gösterildiği gibi hazırlandı. Tüm çözelti hazırlama işlemleri 0,0001 g hassasiyetli terazi kullanılarak tartım yoluyla yapıldı. Ara stok 1, 2 ve 3 seyreltilirken çözücü olarak asetik asit/metanol (3:1) karışımı kullanılırken, ara stok 4 için saf su kullanılmıştır. TBTCl nin sudaki çözünürlüğü birkaç mg/L düzeyinde olduğu için yüksek derişimli ara stok çözeltileri asetik asit/metanol (3:1) karışımı ile seyreltilmiştir.

Tablo 3. 3. % 97,73 saflıktaki TBTCİ stok çözeltiden seyreltilerek ara stok standart hazırlanması

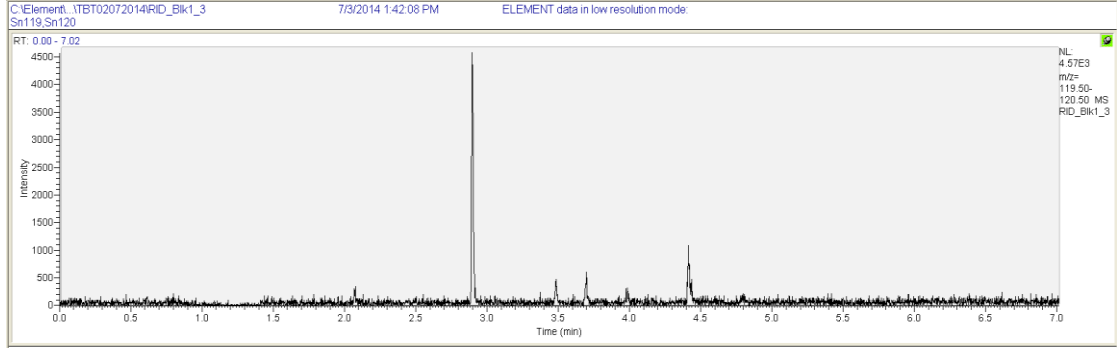
Ara stok	Stok Çözelti (mL)	Çözücü (mL)	Derişim (mg L <sup>-1</sup> TBT)
Ara stok 1	0,1	10	10000
Ara stok 2	Ara stok 1 (mL)	Çözücü (mL)	Derişim (mg L <sup>-1</sup> TBT)
	0,1	10	100
Ara stok 3	Ara stok 2 (mL)	Çözücü (mL)	Derişim (µg L <sup>-1</sup> TBT)
	0,1	10	1000
Ara stok 4	Ara stok 3 (mL)	Çözücü (mL)	Derişim (µg L <sup>-1</sup> TBT)
	0,1	10	10

Kalibrasyon karışımı çözeltilerini hazırlarken 5 mL 10 µg L<sup>-1</sup> TBT standardı (Ara stok 4) üzerine 5 mL 10 µg L<sup>-1</sup> izotopça zenginleştirilmiş standart (Ara stok 2) eklendi ve 15 dakika karıştırılır. Daha sonra 5 mL pH 5 asetat tamponu (1 M) ve 0,5 mL % 1 lik NaBE<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek türevlendirme sağlanması için 15 dakika karıştırıldı. Son olarak 5 mL hegzan eklendi ve 15 dakika karıştırıldıktan sonra faz ayırmasının gerçekleşmesi için ayırma hunisi dik konumda beklemeye alındı. Organik faz ayırma hunisi yardımıyla cam viyale alındı. Kalibrasyon karışımlarına ait kör çözeltileri de benzer şekilde hazırlandı bu amaçla doğal ve izotopça zenginleştirilmiş TBT standartlarının yerine 10 mL saf su konuldu. Her bir çözelti için 3 tekrarlı enjeksiyon yapıldı. 1 litre hacminde 10 ng L<sup>-1</sup> TBT derişimine sahip 6 adet kalite kontrol numunesinin sıvı sıvı ekstraksiyon ile ön derişirme sonrası çiftli izotop seyreltme GC-ICPMS ölçümlerinden % 109 geri kazanım ve % 29 bağıl standart sapma değerleri elde edilmiştir.

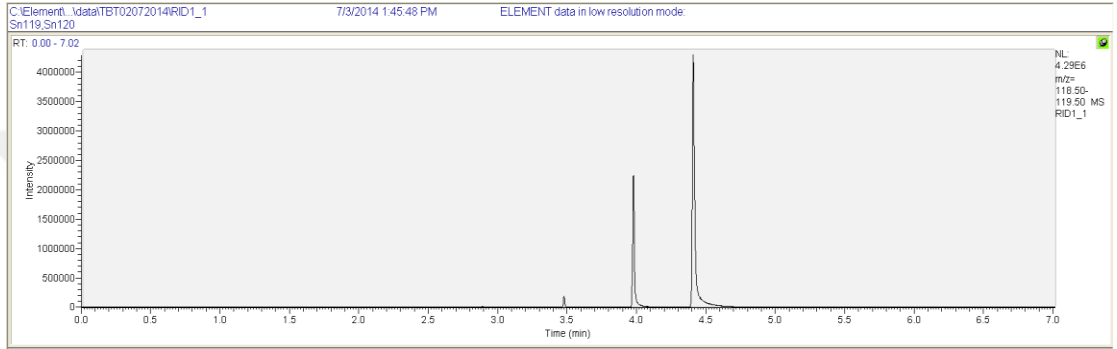
Ölçüm sırasında elde edilen kromatogramlardan bazıları temsilen Şekil 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8, 3.9, 3.10'da gösterilmiştir. Alıkonma zamanı 4,4 dakika olan pik TBT'ye aittir.



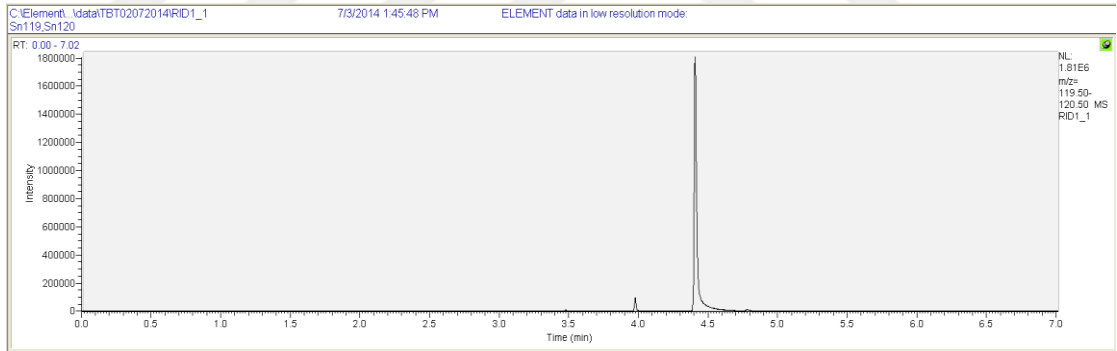
Şekil 3. 5. Kalibrasyon karışımı kör çözeltisi kromatogramı, <sup>119</sup>Sn



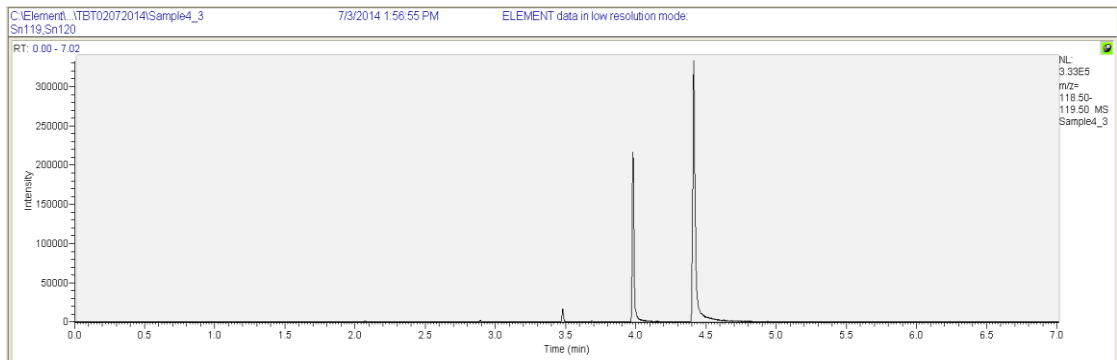
Şekil 3. 6. Kalibrasyon karışımı kör çözültisi kromatogramı,  $^{120}\text{Sn}$



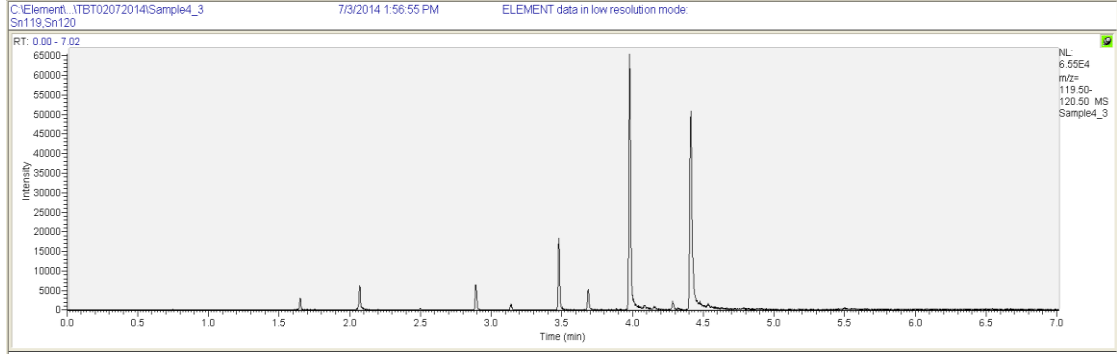
Şekil 3. 7. Kalibrasyon karışımı çözültisi kromatogramı,  $^{119}\text{Sn}$



Şekil 3. 8. Kalibrasyon karışımı çözültisi kromatogramı,  $^{120}\text{Sn}$



Şekil 3. 9. Numune karışımı çözültisi kromatogramı,  $^{119}\text{Sn}$



Şekil 3. 10. Numune karışımı çözeltisi kromatogramı,  $^{120}\text{Sn}$

Suda TBT karşılaştırması GC parametreleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3. 4. Suda TBT karşılaştırması GC parametreleri

GC kolonu	Thermo Trace TR-5
Enjeksiyon modu	Bölmesiz (Splitless)
Enjeksiyon hacmi ( $\mu\text{L}$ )	1
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
Splitless süresi (dakika)	6
Fırın başlangıç sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	40
Başlangıç sıcaklığında kalış süresi (dakika)	1
Fırın sıcaklığı artış hızı ( $^{\circ}\text{C dakika}^{-1}$ )	45
Fırın son sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
Son sıcaklıkta kalış süresi (dakika)	1
Taşıyıcı gaz (He) akışı ( $\text{mL dakika}^{-1}$ )	7
GC-ICPMS Ara yüzey sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	300

Suda TBT karşılaştırması ICPMS parametreleri Tablo 3.5 de verilmiştir.

Tablo 3. 5. Suda TBT karşılaştırması ICPMS parametreleri

RF gücü (W)	900	Tarama penceresi	% 0
Sisleştirici gaz (Ar) akışı ( $\text{L dakika}^{-1}$ )	1,02	İntegrasyon penceresi	% 10
Yardımcı gaz (Ar) akışı ( $\text{L dakika}^{-1}$ )	0,8	Çözünürlük modu	Düşük
Soğutucu gaz (Ar) akışı ( $\text{L dakika}^{-1}$ )	16	Koşu (Run)	4000
Ek gaz ( $\text{O}_2$ ) akışı ( $\text{L dakika}^{-1}$ )	0,1	Geçiş (Pass)	1
Konlar	Nikel	Pik başına numune	50
Veri toplama modu	Hızlı	Kütle penceresi	% 10
Ölçülen izotoplar	$^{119}\text{Sn}$ ve $^{120}\text{Sn}$		

### 3.1.3. İzotopça zenginleştirilmiş standardın karakterizasyonu

Tekli ve çiftli izotop seyreltme tekniğinde izotopça zenginleştirilmiş analitin standardına ait kalay izotop dağılımlarının ve atom ağırlığının bilinmesi gerekmektedir. ISC Science firmasının izotopça zenginleştirilmiş TBT standardına ait sertifikada izotop dağılımları bilgisi yer alıyor fakat bu verilere ait belirsizlik değerleri verilmemiştir. Ölçüm sonucunda elde edilecek nihai belirsizliğe katkısından dolayı zenginleştirilmiş izotoplu standardın izotop dağılımlarının da belirsizliğine ihtiyaç duyulmaktadır. Hem bu amaç ile hem de sertifikada verilen değerlerin verifikasyonu amacıyla ticari olarak satılan bu standardın izotop dağılımlarının karakterizasyonu yapıldı (Alasonati ve diğ.,2016).

İzotop dağılımları ölçümleri için 0,2 mL 0,1 mg L<sup>-1</sup> derişiminde doğal dağılıma sahip TBT standardı K faktör düzeltmesi amacıyla kullanıldı. Seçilen izotopların ölçümü yapılırken kütle ayrımı (mass discrimination) düzeltmesine ihtiyaç duyulur. Bu düzeltmeye ihtiyaç duyulmasının sebebi, doğal dağılım gösteren bir standardın kütle spektrometresi ile ölçümünden elde sonuç ile teorik veya sertifikadaki değer arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu düzeltme K faktörü hesabı ile yapılır. <sup>119</sup>Sn zenginleştirilmiş izotoplu TBT standardından 0,2 mL 0,1 mg L<sup>-1</sup> derişiminde çözelti ile birlikte K faktör çözeltilisine 5 mL pH 4,9 asetat tamponu (0,1 M) eklendi. Daha sonra 0,1 mL % 1 NaBEt<sub>4</sub> (THF içinde çözülmüş) ilave edilerek 10 dakika karıştırıldı. Sıvı sıvı ekstraksiyon için 1 mL hegzan eklenerek 5 dakika el ile karıştırıldı ve daha sonra organik faz GC viyaline alındı. Çözeltilerin hazırlanması ve ekstraksiyonu PFA/silikon septumlu vidalı kapaklı 10 mL lik cam şişede yapıldı. Bu çalışmada kullanılan GC ve ICPMS parametreleri sırasıyla Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de verilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerin cihazda ölçüm sırası aşağıdaki şekildedir;

Hegzan – Blank (1) – Blank (2) – K faktör çözeltisi (K-1) - K faktör çözeltisi (K-2) - K faktör çözeltisi (K-3) - Hegzan – Blank (3) - Blank (4) – ISC Standart (S-1) - ISC Standart (S-2) - ISC Standart (S-3) - Hegzan – Blank (5) - Blank (6) – K faktör çözeltisi (K-4) - K faktör çözeltisi (K-5) - K faktör çözeltisi (K-6) - Hegzan – Blank (7) - Blank (8) – K faktör çözeltisi (K-7) - K faktör çözeltisi (K-8) - K faktör çözeltisi (K-9) - Hegzan – Blank (9) - Blank (10) – ISC Standart (S-4) - ISC Standart (S-5) - ISC Standart (S-6) - Hegzan – Blank (11) – Blank (12) – K faktör çözeltisi (K-10) - K faktör çözeltisi (K-11) - K faktör çözeltisi (K-12) - Hegzan – Blank (13) - Blank (14) – ISC Standart (S-7) - ISC Standart (S-8) - ISC Standart (S-9)

Tablo 3. 6. İzotopça zenginleştirilmiş standardın karakterizasyonunda kullanılan GC parametreleri

GC kolonu	Thermo Trace TR-5
Enjeksiyon modu	Bölmesiz (Splitless)
Enjeksiyon hacmi ( $\mu\text{L}$ )	2
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	300
Splitless süresi (dakika)	5
Fırın başlangıç sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	40
Başlangıç sıcaklığında kalış süresi (dakika)	0,5
Fırın sıcaklığı artış hızı ( $^{\circ}\text{C}$ dakika $^{-1}$ )	50
Fırın son sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	300
Son sıcaklıkta kalış süresi (dakika)	1
Taşıyıcı gaz (He) akışı (mLdakika $^{-1}$ )	7
GC-ICPMS Ara yüzey sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	300

Tablo 3. 7. İzotopça zenginleştirilmiş standardın karakterizasyonunda kullanılan ICPMS parametreleri

RF gücü (W)	900
Sisleştirici gaz (Ar) akışı (L dakika $^{-1}$ )	1,1
Yardımcı gaz (Ar) akışı (L dakika $^{-1}$ )	0,8
Soğutucu gaz (Ar) akışı (L dakika $^{-1}$ )	16
Ek gaz ( $\text{O}_2$ ) akışı (L dakika $^{-1}$ )	0,07
Konlar	Nikel
Veri toplama modu	Hızlı
Ölçülen izotoplar	$^{116}\text{Sn}$ , $^{117}\text{Sn}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{119}\text{Sn}$ ve $^{120}\text{Sn}$
Kütle penceresi	% 10
Tarama penceresi	% 0
İntegrasyon penceresi	% 10
Çözünürlük modu	Düşük
Pik başına numune	100

Tablo 3.8'de  $^{119}\text{Sn}$  izotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT ve TBT standardına ait izotop dağılımlarının belirlenmesi çalışmasının sonuçları ile sertifika değeri, literatür verisi ve doğal dağılım ile karşılatırmaları görülmektedir. Kalay (Sn) izotopuna ait doğada 10 farklı izotop bulunmaktadır. İzotopça zenginleştirilmiş bu standartta sadece bunlardan 5 tanesi yer almaktadır ve diğerleri çok düşük miktarlarda bulunduğu için ihmal edilmiştir. Kalayın 119 izotopu doğal dağılımda % 8,59

oranında bulunurken bu izotopça zenginleştirilmiş standartta % 82,82 oranında bulunmaktadır. Bu sebeple standartın ismi kalay 119 izotopunca zenginleştirilmiş bütül kalay standardı olarak verilmiştir. Doğal dağılımlı kalayın atom ağırlığı  $118,710 \pm 0,007 \text{ g mol}^{-1}$  dir (De Laeter ve diğ., 2003).  $^{119}\text{Sn}$  izotopça zenginleştirilmiş bu standartta kalay atom ağırlığı  $118,789 \pm 0,02 \text{ g mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Hesaplamaların detayları ve ham verilere örnek teşkil edecek bölümü Tablo B.1, Tablo B.2 ve Tablo B.3'te verilmiştir.

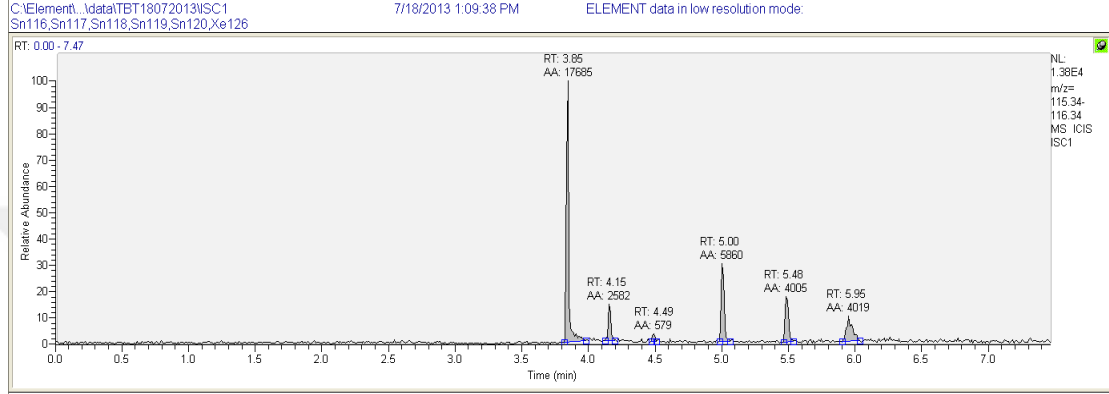
Tablo 3. 8.  $^{119}\text{Sn}$  izotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT ve TBT standardına ait izotop dağılımları (Alasonati ve diğ., 2016)

Sn izotopu	% Dağılım				Sn izotopu doğal dağılım
	TBT (Bu çalışma)	MBT, DBT, TBT (sertifika)	MBT, DBT, TBT (Encinar ve diğ., 2001)	TBT (Encinar ve diğ., 2001)	
112	-	-	-	-	0,97
114	-	-	-	-	0,66
115	-	-	-	-	0,34
116	$0,006 \pm 0,0004$	0,029	$0,029 \pm 0,008$	$0,013 \pm 0,009$	14,54
117	$0,103 \pm 0,003$	0,114	$0,114 \pm 0,005$	$0,105 \pm 0,004$	7,68
118	$14,11 \pm 0,23$	14,33	$14,33 \pm 0,12$	$14,32 \pm 0,32$	24,22
119	$82,82 \pm 0,26$	82,40	$82,40 \pm 0,15$	$82,47 \pm 0,38$	8,59
120	$2,96 \pm 0,08$	3,13	$3,13 \pm 0,032$	$3,095 \pm 0,065$	32,58
122	-	-	-	-	4,63
124	-	-	-	-	5,79

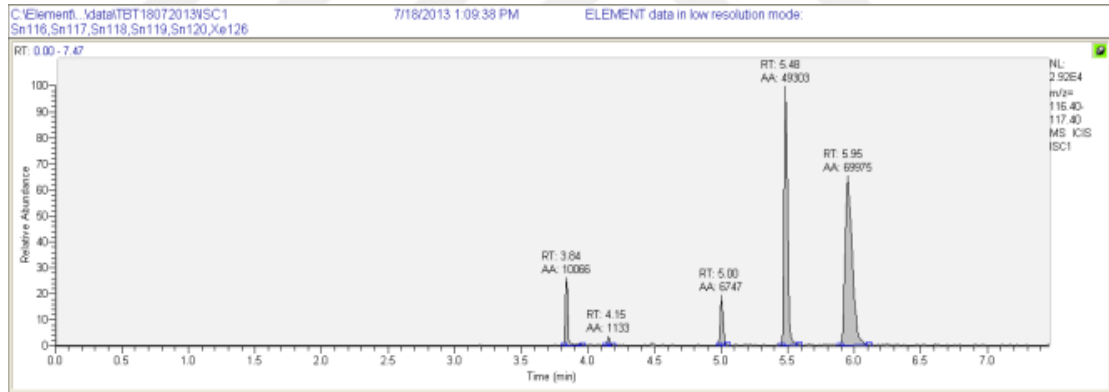
ISC Science firmasından tedarik edilen  $^{119}\text{Sn}$  izotopça zenginleştirilmiş standart çözeltinin sertifikasında bulunmayan belirsizlik değerlerine 2001 yılında Encinar ve arkadaşlarının yayınladığı makaleden ulaşılmıştır. Bu standartı kullanarak yaptığımız izotop seyrelme analizlerinde kalayın 119 ve 120 izotoplarının ölçümlerini yapmaktayız. Bu iki izotop özelinde bulduğumuz değerler ile sertifika ve literatür değerleri kıyaslandığında anlamlı fark olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte Avrupa Metroloji Araştırma Programı (EMRP) projelerinden "Avrupa Su Çerçeve Direktifi kapsamında kritik kirleticileri izlemek için izlenebilir ölçümler" konulu proje kapsamında yapılan suda TBT analizi karşılaştırmasına katılan laboratuvarlar

sertifika değerlerini değil bizim elde ettiğimiz değerleri kullanarak hesaplamalarını yapmışlardır.

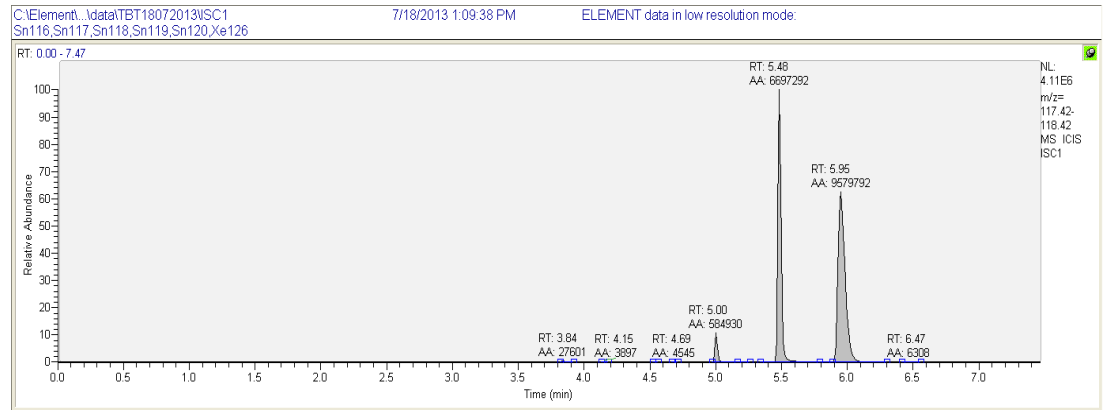
$^{119}\text{Sn}$  izotopça zenginleştirilmiş standartın izotop dağılımları belirleme çalışmasında ölçümlerden elde edilen kromatogramlara örnekler Şekil 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 ve 3.15'te verilmiştir. MBT, DBT ve TBT için alıkonma zamanları sırasıyla 5,00; 5,48 ve 5,95 dakikadır. Hesaplamalar analitlere ait pik alanları kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. 11. İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı,  $^{116}\text{Sn}$

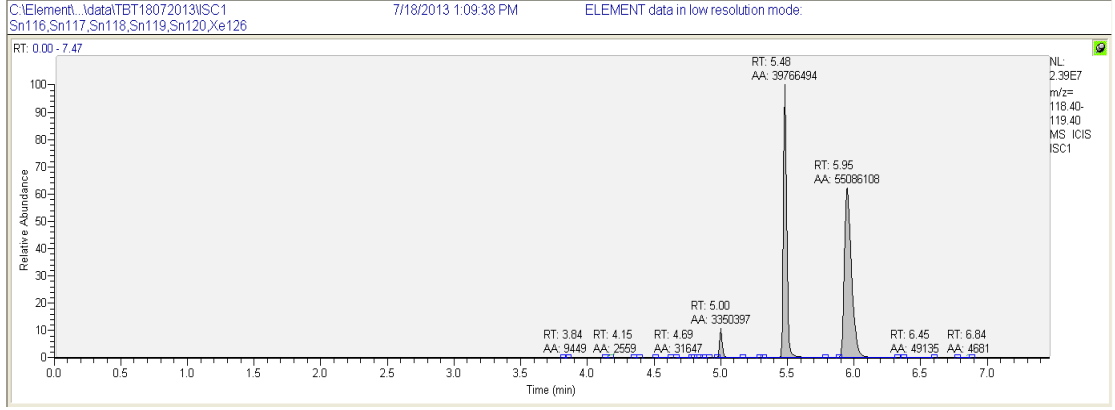


Şekil 3. 12. İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı,  $^{117}\text{Sn}$

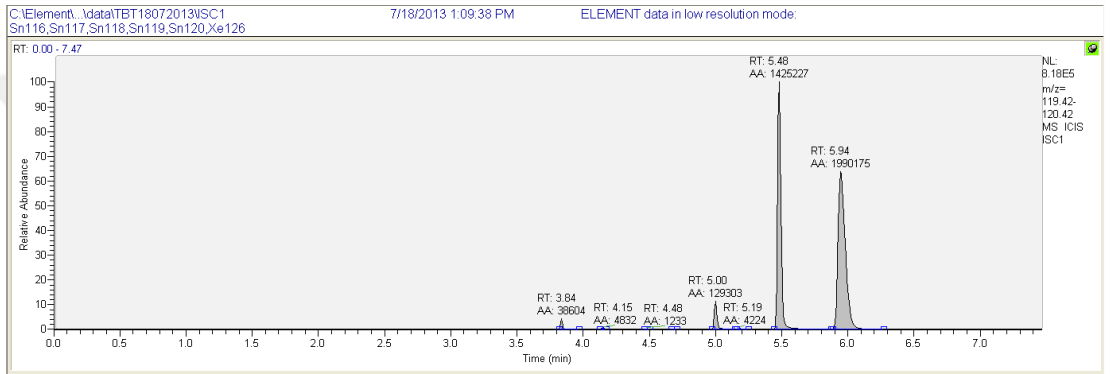


Şekil 3. 13. İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı,  $^{118}\text{Sn}$





Şekil 3. 14. İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>119</sup>Sn



Şekil 3. 15. İzotopça zenginleştirilmiş MBT, DBT, TBT standartı kromatogramı, <sup>120</sup>Sn

### 3.2. GC-ICPMS Yüksek Hacim Enjeksiyonu Optimizasyonu

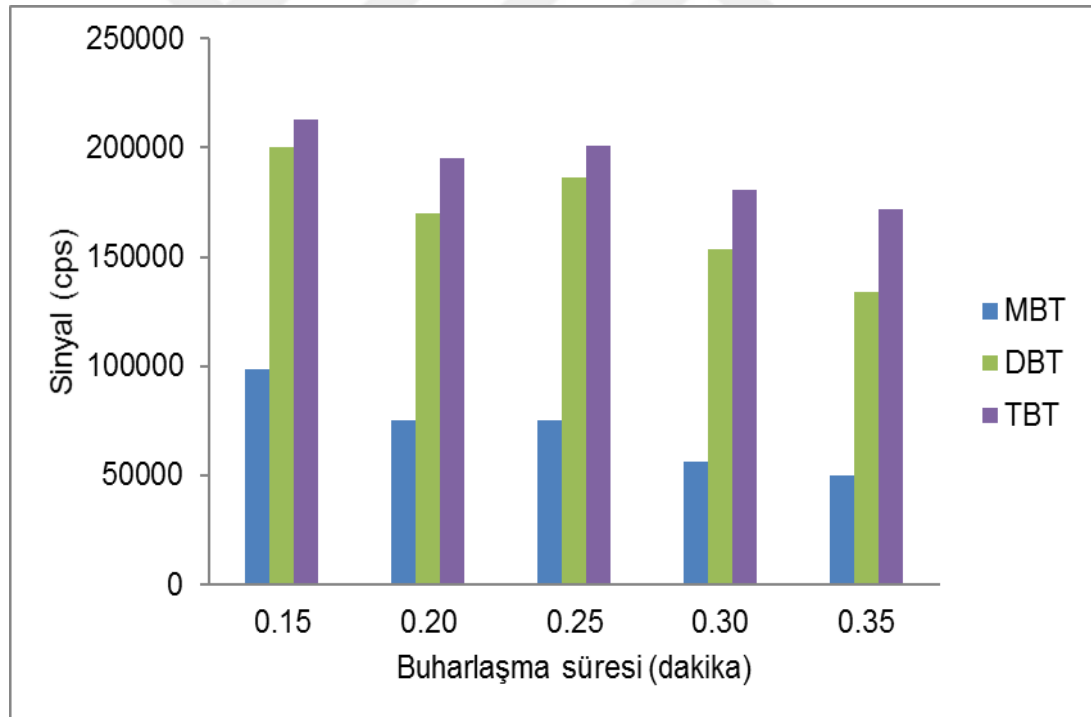
Analizde kullanılan örnek hacmini 1000 mL'den 12 mL'ye indirmek için önceden yapılan 1 µL'lik enjeksiyon hacmi 15 µL' ye çıkarıldı. Bu amaçla GC cihazının enjeksiyon bloğunda ve sıcaklık programında değişiklikler yapıldı. GC cihazı üzerinde bulunan sabit sıcaklıkta çalışan split/splitless enjeksiyon sistemi yerine sıcaklık programı yapılabilen PTV enjeksiyon sistemine geçildi. Yaklaşık 10 ng L<sup>-1</sup> derişiminde hazırlanan hedef analitler (MBT, DBT, TBT) için en yüksek sinyal değerini elde edebilmek için enjeksiyon bloğu sıcaklık ve akış programı üzerinde en uygun koşulların tespit edilebilmesi için optimizasyon çalışmaları yapıldı. GC-ICPMS ile yüksek hacim enjeksiyon optimizasyonunda dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri analitler için yüksek sinyal almaya çalışırken ICPMS plazmasının sönmesi durumudur. Solvent buharları verimli bir şekilde uzaklaştırılmaz ise ICPMS plazması söner ve ölçüme devam etme olanağı olmaz. GC-ICPMS ile yüksek hacim enjeksiyon optimizasyonu için klasik metot ve bir deneysel tasarım türü olan yanıt yüzey metodu kullanılarak en yüksek analit sinyali koşulları tespit edilmeye çalışılmıştır.

### 3.2.1. Klasik metot ile optimizasyon

Klasik metot kullanılarak Tablo 3.9'da belirtilen faktörler ve seviyeleri kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Bir faktördeki etkiyi tespit etmek için o faktöre ait tüm seviyelerde ölçüm yapılırken diğer tüm faktörler sabit tutulur. Bu sebeple klasik metot kullanılarak optimizasyon yapıldığında faktörlerin bileşiminin etkileri gözlenemez.

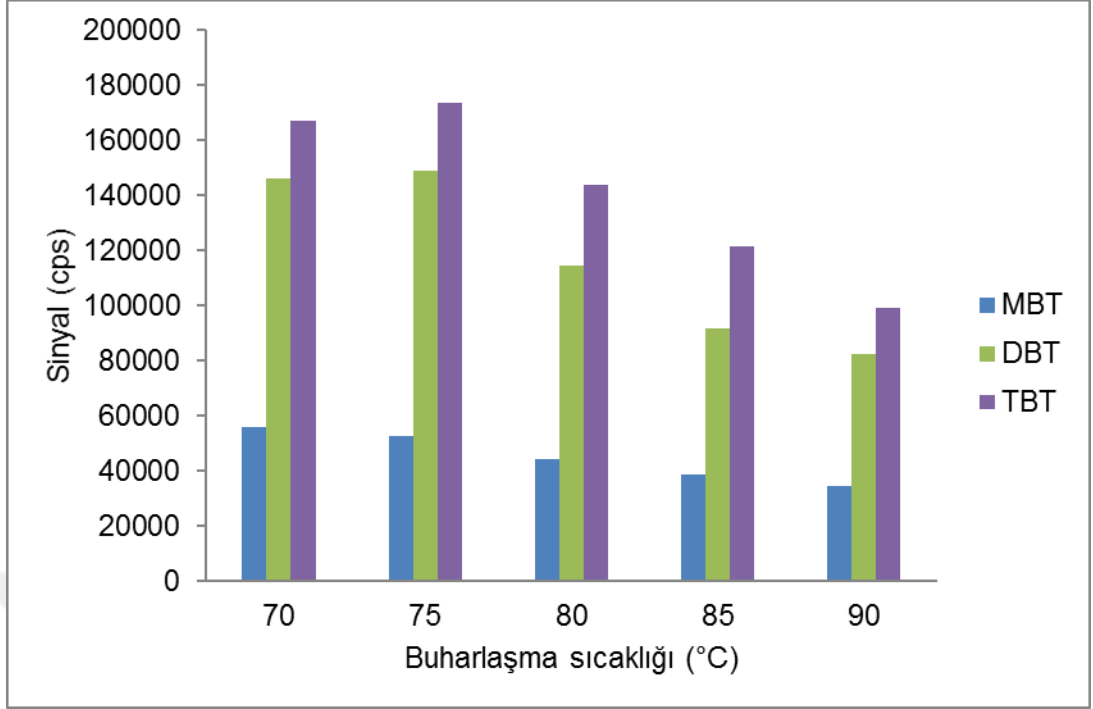
Tablo 3. 9. Klasik metot ile yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonu için faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Sembol	Faktörlerin seviyeleri				
		-2	-1	0	+1	+2
Buharlaştırma süresi (dakika)	E. time	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	E. temp.	70	75	80	85	90
Taşıyıcı akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	C. flow	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Enjeksiyon hızı (µL saniye <sup>-1</sup> )	I. speed	2	5	10	20	40



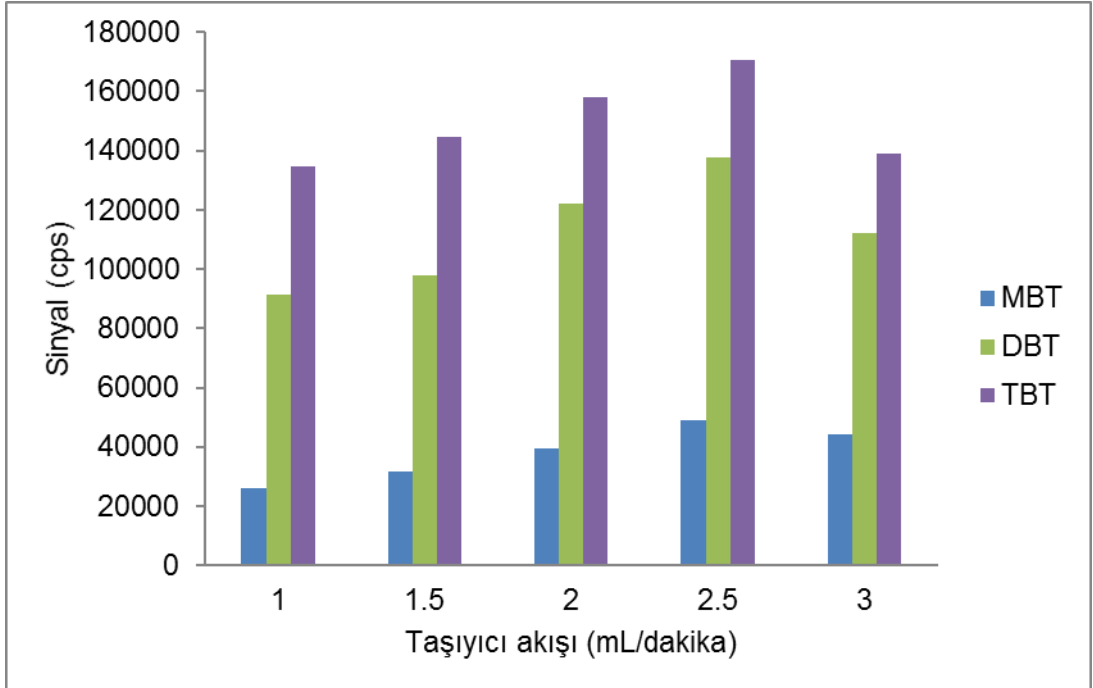
Şekil 3. 16. Klasik metot ile buharlaştırma süresi optimizasyonu

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu durumda en yüksek TBT, DBT ve MBT sinyali 0,15 dakika buharlaştırma süresi uygulandığında elde edilmiştir. Bununla birlikte 0,25 dakika buharlaştırma süresi de 0,15'ten elde edilen sinyallere yakın değerler vermiştir.



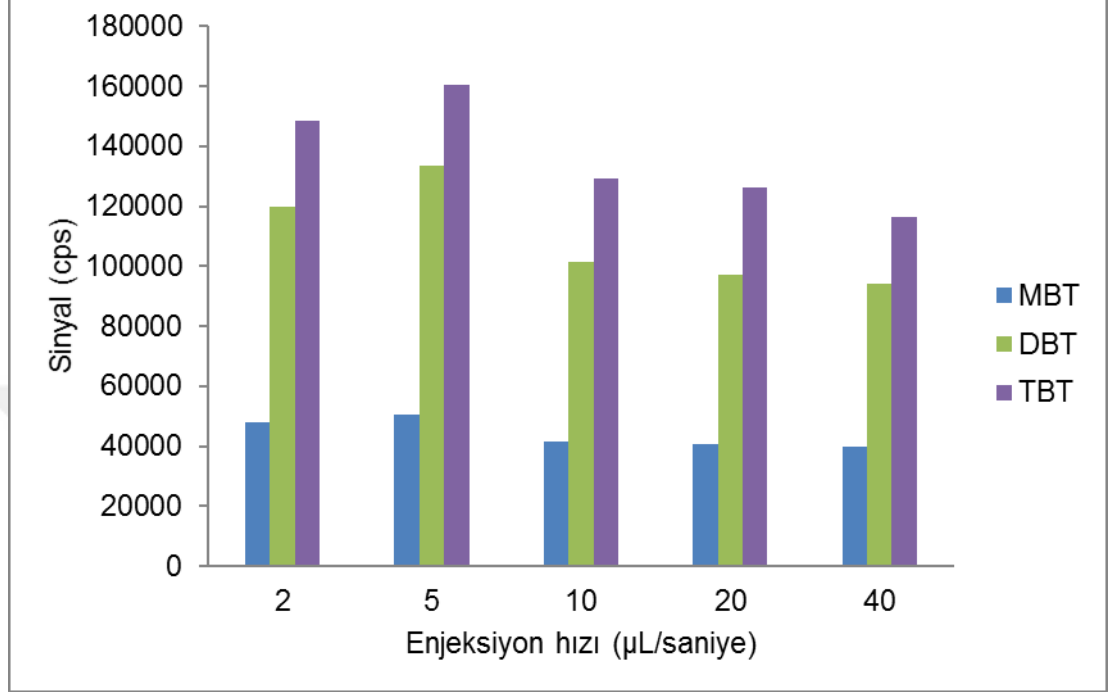
Şekil 3. 17. Klasik metot ile buharlaşma sıcaklığı optimizasyonu

Şekil 3.17’de görüldüğü gibi diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu durumda en yüksek TBT, DBT ve MBT sinyali 75 °C buharlaşma sıcaklığı uygulandığında elde edilmiştir.



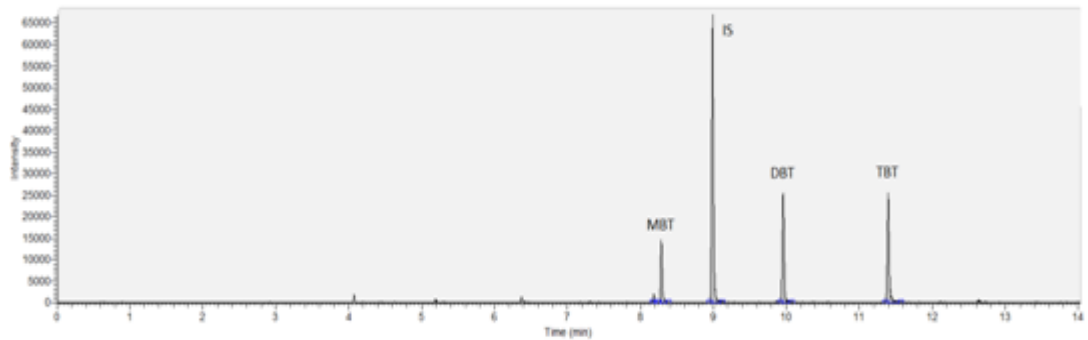
Şekil 3. 18. Klasik metot ile taşıyıcı akışı optimizasyonu

Şekil 3.18'de görüldüğü gibi diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu durumda en yüksek TBT, DBT ve MBT sinyali 2,5 mL dakika<sup>-1</sup> taşıyıcı gaz akışı uygulandığında elde edilmiştir.



Şekil 3. 19. Klasik metot ile enjeksiyon hızı optimizasyonu

Şekil 3.19'da görüldüğü gibi diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu durumda en yüksek TBT, DBT ve MBT sinyali 5 µL saniye<sup>-1</sup> enjeksiyon hızı uygulandığında elde edilmiştir. Klasik metot ile yapılan optimizasyon çalışmasında GC-ICPMS ölçümlerinde elde edilen örnek bir kromatogram Şekil 3.20'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 20. Klasik metot ile yapılan optimizasyon çalışmasında GC-ICPMS ölçümlerinde elde edilen örnek bir kromatogram

Klasik metot ile GC-ICPMS yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonu ölçümlerinde Tablo 3.10'daki veriler elde edilmiştir. Analitlere ait sinyal değerleri pik alanlarının

integrasyonu ile GC yazılımı Thermo Excalibur tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3. 10. Klasik metot ile GC-ICPMS yüksek hacim enjeksiyonu optimizasyonu ölçüm verileri

Faktör	Seviye	MBT sinyal (cps)	DBT sinyal (cps)	TBT sinyal (cps)
E. time (dakika)	0,15	98737	200195	212890
	0,20	75085	169822	195449
	0,25	75283	186247	200839
	0,30	56177	153438	180409
	0,35	49717	133913	171954
E. temp. (°C)	70	56155	146044	167327
	75	52932	148887	173463
	80	44210	114577	143909
	85	38614	91718	121712
	90	34602	82696	99036
C. flow (mL dakika <sup>-1</sup> )	1	26055	91352	134704
	1,5	31545	98081	144437
	2	39531	122090	158094
	2,5	49222	137780	170424
	3	44145	112030	139028
I. speed (µL saniye <sup>-1</sup> )	2	47990	119904	148408
	5	50698	133668	160239
	10	41443	101471	129373
	20	40528	97084	126220
	40	39708	94296	116426

Klasik metot ile elde edilen optimum değerler Tablo 3.11'de gösterilmiştir.

Tablo 3. 11. Klasik metot ile elde edilen optimum değerler

Faktörler	Semboller	Optimum Değerler
Buharlaşma süresi (dakika)	E. time	0,15
Buharlaşma sıcaklığı (°C)	E. temp.	75
Taşıyıcı akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	C. flow	2,5
Enjeksiyon hızı (µL saniye <sup>-1</sup> )	I. speed	5

### 3.2.2. Deneysel tasarım yaklaşımı (DOE) ile optimizasyon

Çevresel analizler, kirletici tespit yöntemlerinin geliştirilmesi ve kirletici bertaraf süreçlerinin incelenmesi olan iki ana alanı kapsamaktadır. Bu prosedürlerin her ikisi için de sonuçlar genellikle çok sayıda değişkenden etkilendiğinden optimum deney koşullarını elde etmek için çok sayıda deney gerekmektedir. Çok değişkenli deneysel tasarım yaklaşımının, minimum deney maliyeti ile maksimum bilgi sağladığı genel olarak kabul edilmektedir (Callao, 2014).

Deneysel tasarım terimi genellikle şu seviyeleri tanımlamak için kullanılır.

- i) deney sonuçlarını etkileyebilecek faktörlerin belirlenmesi
- ii) kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini en aza indirecek şekilde deneyin tasarlanması
- iii) mevcut değişik faktörlerin etkisini ayırt edebilmek için istatistiksel analiz yapılması

Deneysel sonuçları bir çok faktör etkileyeceğinden, oldukça karmaşık deneysel tasarımlar da gerekebilir. Bu faktörlerin en iyi uygulama seviyesinin seçimi, yani deneysel koşulların optimize edilmesi için de ayrıntılı çalışmalara gerek duyulabilir. Yanıt Yüzey Metodu bu amaçla kullanılan en yaygın tekniklerden biridir.

#### 3.2.2.1. Yanıt yüzey metodu (RSM)

Yanıt yüzey metodu (RSM), süreçleri geliştirmek, iyileştirmek ve optimize etmek için kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir kombinasyonudur (Myers ve diğ., 2016). RSM gibi çok değişkenli bir optimizasyon prosedürü kullanılırken, bağımsız değişkenler (faktörler) ve bağımlı değişkenler (yanıtlar) olmak üzere iki tür değişken tanımlanmaktadır (Bezerra ve diğ., 2019). Modellemenin amacı, bağımlı değişkenin yanıt ve bağımsız değişkenlerin onu etkileyen faktörler olduğu bir fonksiyon yaratmaktır. Bu fonksiyon, yanıt yüzeyi olarak bilinir ve değişkenlerin değerlerindeki bir değişikliğin yanıtı nasıl etkilediğini tahmin etmeyi ve böylece en iyi işlem yanıtını (yani, değişkenlerin maliyetini hesaba katan optimum yanıt) sağlayan değerlerin seçilmesini mümkün kılar. Yanıt ve faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci dereceden modeller için en yaygın kullanılan deneysel tasarımlar; 5-faktör seviyeli Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) ve 3-faktör seviyeli Box-Behnken Tasarım (BBD)'dir. CCD, parametrelerin etkilerini ve bunların az sayıda deneyle olası etkileşimlerini değerlendirebilen güçlü bir optimizasyon aracıdır (Callao, 2014).

RSM ile optimizasyon işlemi üç ana adımı içerir: (a) uygun deneysel tasarımın seçimi, (b) varyans analizini (ANOVA) kullanarak model katsayılarının tahmin edilmesi ve (c) modelden tahmin edilen ve deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre modelin doğrulanması (Ferreira ve diğ., 2018).

Deneysel veriler, ikinci dereceden bir polinom denklemi Eşitlik (3.1) ile ifade edilir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

burada  $y$ , tahmin edilen yanıttır;  $X_i$  ve  $X_j$ , kodlanmış deneysel değişkenler;  $\beta_0$  kesim terimi;  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  ve  $\beta_{ij}$ , sırasıyla doğrusal, ikinci dereceden ve etkileşim terimlerine karşılık gelen sabit katsayılar;  $k$  bağımsız değişkenlerin sayısı ve  $\varepsilon$  tahmin edilen ve deneysel değer arasındaki belirsizliği tanımlamaya izin veren rastgele bir hatadır (Montgomery, 2008).

Bu çalışmada, bir RSM tasarımı olan CCD, Minitab yazılımı (sürüm 16) ile tasarlanan bir deney seti oluşturmak için kullanılmıştır. CCD ile Tablo 3.12'de belirtilen faktörler ve seviyeleri kullanılarak Tablo 3.13'te belirtilen GC-ICPMS koşullarında toplam 31 yüksek hacim enjeksiyon deneyi rastgele düzende 2 tekrarlı yapılmış ve yanıt olarak MBT, DBT ve TBT sinyalleri ölçülmüştür. CCD ile GC-ICPMS ile yüksek hacim enjeksiyon optimum koşulları belirlenirken, faktörlerin birbirleri arasındaki etkileşimlerinin de incelenmesine olanak sağlanmaktadır. Bu yönü ile klasik metota üstünlük sunar.

Tablo 3. 12. Merkezi kompozit deney tasarımı için faktörler ve seviyeleri

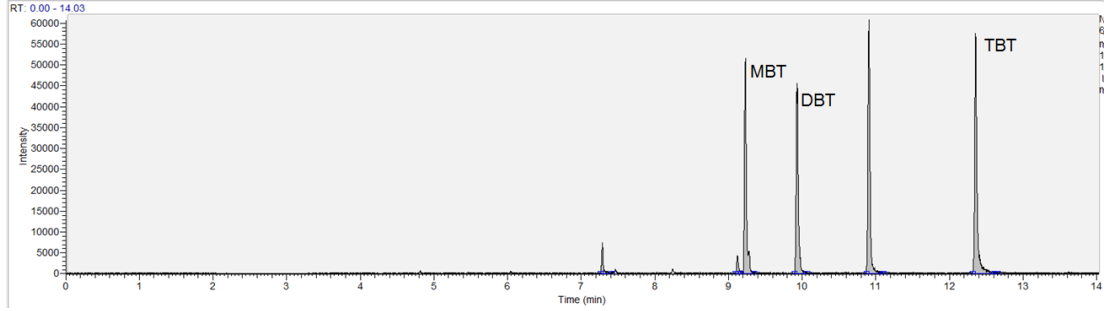
Faktörler	Sembol	Faktörlerin seviyeleri				
		-2	-1	0	+1	+2
Buharlaşma süresi (dakika)	E. time	0,05	0,16	0,28	0,39	0,50
Buharlaşma sıcaklığı (°C)	E. temp.	50	60	70	80	90
Taşıyıcı akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	C. flow	1	2	3	4	5
Enjeksiyon hızı (µL saniye <sup>-1</sup> )	I. speed	1	3	6	8	10

Tablo 3. 13. CCD koşullarında GC-ICPMS ölçüm verileri

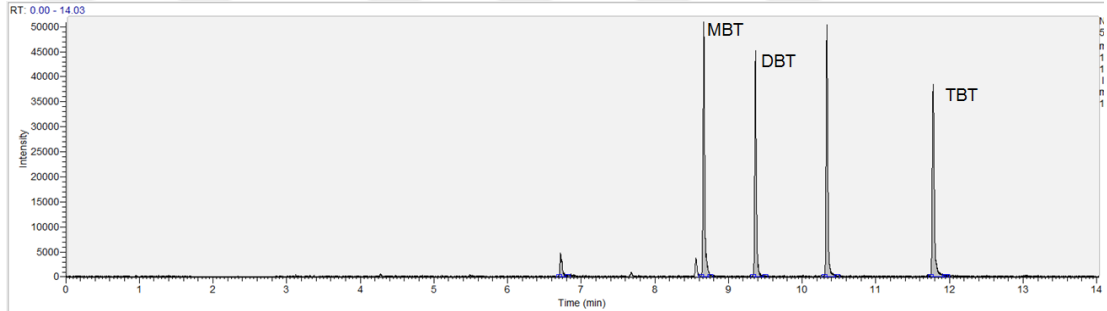
Deney No	E. time	E. temp.	C. flow	I. speed	MBT Sinyal (cps)	DBT Sinyal (cps)	TBT Sinyal (cps)
1	0,16	60	2	3	62853	346805	232661
2	0,39	60	2	3	25231	242023	210355
3	0,16	80	2	3	29933	251033	227858
4	0,39	80	2	3	16742	116854	113433
5	0,16	60	4	3	65209	364618	264629
6	0,39	60	4	3	37610	280853	216511
7	0,16	80	4	3	44543	305850	231091
8	0,39	80	4	3	27303	190974	171802
9	0,16	60	2	8	56024	345475	226924
10	0,39	60	2	8	23766	219309	194084
11	0,16	80	2	8	26211	222749	213343
12	0,39	80	2	8	17200	116698	108083
13	0,16	60	4	8	56450	311900	226749
14	0,39	60	4	8	33416	249381	203479
15	0,16	80	4	8	45522	311079	224726
16	0,39	80	4	8	26346	186836	162819
17	0,05	70	3	6	68607	382096	260908
18	0,50	70	3	6	21722	155663	140223
19	0,28	50	3	6	63427	344507	228083
20	0,28	90	3	6	19260	131691	116152
21	0,28	70	1	6	14816	120084	108199
22	0,28	70	5	6	38653	280706	213468
23	0,28	70	3	1	42200	331073	239121
24	0,28	70	3	10	28278	220967	191834
25	0,28	70	3	6	29704	251921	215337
26	0,28	70	3	6	30379	260501	223165
27	0,28	70	3	6	29616	251529	203230
28	0,28	70	3	6	30158	262313	224905
29	0,28	70	3	6	28387	227404	193467
30	0,28	70	3	6	30149	251734	213021
31	0,28	70	3	6	29150	249735	211022



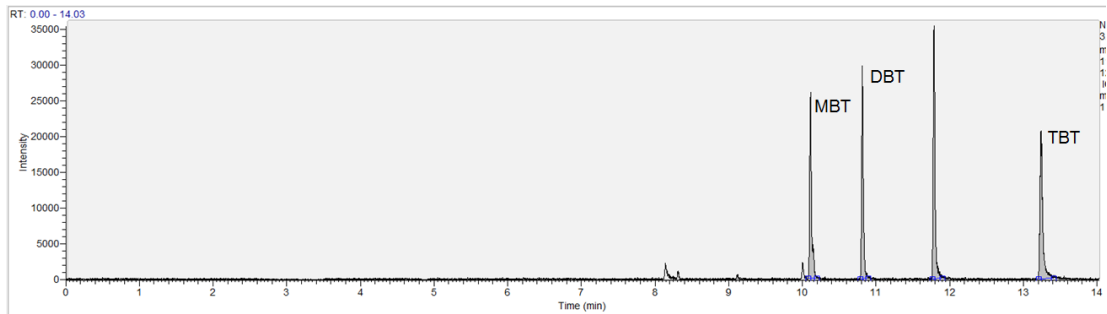
Merkezi kompozit deney tasarımı için oluşturulan 31 koşuldaki koşul 1, 20, 21 ve 22'ye ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 3.21, 3.22, 3.23 ve 3.24'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi koşullardaki değişiklikler, sadece analitlerin sinyal büyüklüklerini etkilemek ile kalmıyor aynı zamanda piklerin alıkonma zamanlarını da değiştiriyor.



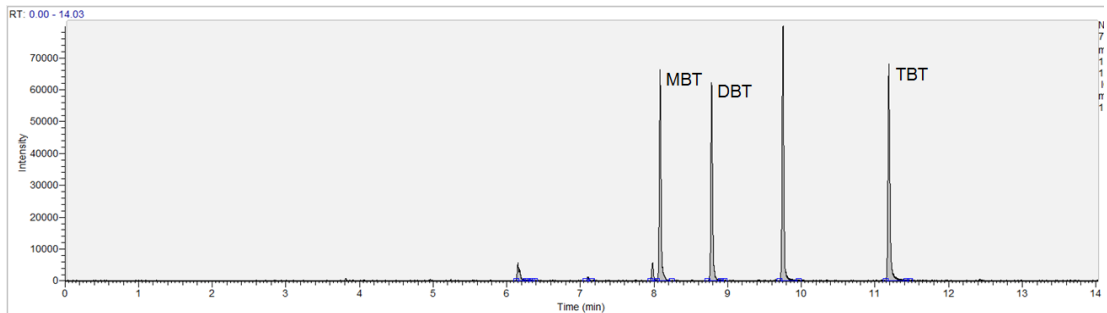
Şekil 3. 21. Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 1'e ait kromatogram



Şekil 3. 22. Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 20'ye ait kromatogram



Şekil 3. 23. Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 21'e ait kromatogram



Şekil 3. 24. Merkezi kompozit deney tasarımı koşul 22'ye ait kromatogram

Seçilen her bir deneysel faktörün öneminin istatistiksel olarak değerlendirilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. Her katsayı teriminin önemi, daha büyük F ve daha küçük P değerleri belirledi. P-değeri < 0,05 istatistiksel olarak anlamlı olan terimleri gösterir. En yüksek P-değerine sahip terimlerin aşamalı olarak modelden ihmal edilmesi ile indirgenmiş model denklemleri elde edildi. Model denklemlerine ait korelasyon katsayısı  $R^2$  değeri, deneysel sonuçlar ile modelden tahmin edilen sonuçların birbiriyle uyumunu göstermektedir.

Tablo 3. 14. MBT için ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	F-değeri	P-değeri
Model	14	13644077658	974576976	106,98	0,000
Lineer	4	11615209060	2903802265	318,77	0,000
E. time	1	6206178092	6206178092	681,29	0,000
E. temp.	1	3855434479	3855434479	423,23	0,000
C. flow	1	1325363555	1325363555	145,49	0,000
I. speed	1	228232935	228232935	25,05	0,000
Kare Etkileşim	4	1383767395	345941849	37,98	0,000
E time*E time	1	862485029	862485029	94,68	0,000
E. temp.*E. temp.	1	490357269	490357269	53,83	0,000
C. flow*C. flow	1	29993381	29993381	3,29	0,076
I. speed*I. speed	1	112426917	112426917	12,34	0,001
2-Yönlü Etkileşim	6	645101203	107516867	11,80	0,000
E. time*E. temp.	1	478850668	478850668	52,57	0,000
E. time*C. flow	1	3165757	3165757	0,35	0,558
E. time*I. speed	1	18521220	18521220	2,03	0,161
E. temp.*C. flow	1	103798834	103798834	11,39	0,001
E. temp.*I. speed	1	40529255	40529255	4,45	0,040
C. flow*I. speed	1	235470	235470	0,03	0,873
Hata	47	428146302	9109496		
Uyum Eksikliği	10	323951636	32395164	11,50	0,000
Saf Hata	37	104194666	2816072		
Toplam	61	14072223960			
Model Özeti		: S=3018,19	$R^2$ =%96,96	$R^2$ (adj)=%96,05	$R^2$ (pred)=%94,00
İndirgenmiş Model Özeti		: S=70,04	$R^2$ =%100,00	$R^2$ (adj)=%100,00	$R^2$ (pred)=%100,00

Tablo 3.14'te gösterilen MBT sinyali ile kodlu birimde verilen 4 bağımsız değişken arasındaki ilişkinin Eşitlik 3.2 ile verildiği ANOVA sonuçlarına göre, 2-yönlü etkileşim terimlerinden E. time\*C. flow, E. time\*I. speed ve C. flow\*I. speed etkileşimleri ve kare etkileşim terimlerinden C. flow\*C. flow dışındaki etkileşim terimleri MBT

optimizasyonu için istatistiksel olarak anlamlı bulundu. İndirgenmiş modele göre en önemli etkiye sahip olan faktör buharlaşma süresi (E. time)'dir.

$$\begin{aligned}
 \text{MBT sinyali} = & 29648,8 - 11370,8 \text{ E. time} - 8962,2 \text{ E. temp.} + 5254,7 \text{ C. flow} \\
 & - 2180,6 \text{ I. speed} + 3883,38 \text{ E. time} * \text{E. time} \\
 & + 2928,13 \text{ E. temp.} * \text{E. temp.} - 724,18 \text{ C. flow} * \text{C. flow} \\
 & + 1402,07 \text{ I. speed} * \text{I. speed} + 3868,3 \text{ E. time} * \text{E. temp.} \\
 & + 314,5 \text{ E. time} * \text{C. flow} + 760,8 \text{ E. time} * \text{I. speed} \\
 & + 1801,0 \text{ E. temp.} * \text{C. flow} + 1125,4 \text{ E. temp.} * \text{I. speed}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Tablo 3. 15. DBT için ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	F-değeri	P-değeri
Model	14	3,12173E+11	22298040624	47,01	0,000
Lineer	4	2,87841E+11	71960343108	151,70	0,000
E. time	1	1,42888E+11	1,42888E+11	301,22	0,000
E. temp.	1	97907241840	97907241840	206,39	0,000
C. flow	1	36497277307	36497277307	76,94	0,000
I. speed	1	10549232801	10549232801	22,24	0,000
Kare Etkileşim	4	14269808957	3567452239	7,52	0,000
E time*E time	1	1976496789	1976496789	4,17	0,047
E. temp.*E. temp.	1	188707605	188707605	0,40	0,531
C. flow*C. flow	1	7228454838	7228454838	15,24	0,000
I. speed*I. speed	1	3359164466	3359164466	7,08	0,011
2-Yönlü Etkileşim	6	10061387351	1676897892	3,54	0,006
E. time*E. temp.	1	1303485211	1303485211	2,75	0,104
E. time*C. flow	1	919647385	919647385	1,94	0,170
E. time*I. speed	1	43352016	43352016	0,09	0,764
E. temp.*C. flow	1	6859952712	6859952712	14,46	0,000
E. temp.*I. speed	1	817797903	817797903	1,72	0,196
C. flow*I. speed	1	117152125	117152125	0,25	0,622
Hata	47	22295333272	474368793		
Uyum Eksikliği	10	12743178336	1274317834	4,94	0,000
Saf Hata	37	9552154937	258166350		
Toplam	61	3,34468E+11			
Model Özeti		: S=21780,0	R <sup>2</sup> =%93,33	R <sup>2</sup> (adj)=%91,35	R <sup>2</sup> (pred)=%87,64
İndirgenmiş Model Özeti		: S=950,35	R <sup>2</sup> =%99,99	R <sup>2</sup> (adj)=%99,98	R <sup>2</sup> (pred)=%99,97

$$\begin{aligned}
& \text{DBT sinyali} = 250734 - 54560 \text{ E. time} - 45163 \text{ E. temp.} + 27575 \text{ C. flow} \\
& - 14825 \text{ I. speed} + 5879 \text{ E. time} * \text{E. time} \\
& - 1816 \text{ E. temp.} * \text{E. temp.} - 11242 \text{ C. flow} * \text{C. flow} \\
& + 7664 \text{ I. speed} * \text{I. speed} - 6382 \text{ E. time} * \text{E. temp.} \\
& + 5361 \text{ E. time} * \text{C. flow} + 14641 \text{ E. temp.} * \text{C. flow} \\
& + 5055 \text{ E. temp.} * \text{I. speed} - 1913 \text{ C. flow} * \text{I. speed}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Tablo 3. 16. TBT için ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	F-değeri	P-değeri
Model	14	1,00304E+11	7164560313	31,53	0,000
Lineer	4	82532122083	20633030521	90,79	0,000
E. time	1	41865094811	41865094811	184,22	0,000
E. temp.	1	24851964309	24851964309	109,35	0,000
C. flow	1	12390902535	12390902535	54,52	0,000
I. speed	1	3424160429	3424160429	15,07	0,000
Kare Etkileşim	4	10069127902	2517281976	11,08	0,000
E time*E time	1	11133658	11133658	0,05	0,826
E. temp.*E. temp.	1	3262891505	3262891505	14,36	0,000
C. flow*C. flow	1	6155199684	6155199684	27,08	0,000
I. speed*I. speed	1	617835992	617835992	2,72	0,106
2-Yönlü Etkileşim	6	7702594390	1283765732	5,65	0,000
E. time*E. temp.	1	5742999171	5742999171	25,27	0,000
E. time*C. flow	1	845560845	845560845	3,72	0,060
E. time*I. speed	1	54400273	54400273	0,24	0,627
E. temp.*C. flow	1	807567813	807567813	3,55	0,066
E. temp.*I. speed	1	177722518	177722518	0,78	0,381
C. flow*I. speed	1	74343770	74343770	0,33	0,570
Hata	47	10681197758	227259527		
Uyum Eksikliği	10	7855111089	785511109	10,28	0,000
Saf Hata	37	2826086669	76380721		
Toplam	61	1,10985E+11			
Model Özeti		:S=15075,1	R <sup>2</sup> =%90,38	R <sup>2</sup> (adj)=%87,51	R <sup>2</sup> (pred)=%82,01
İndirgenmiş Model Özeti		:S=481,61	R <sup>2</sup> =%99,99	R <sup>2</sup> (adj)=%99,99	R <sup>2</sup> (pred)=%99,98

Tablo 3.15'te gösterilen DBT sinyali ile kodlu birimde verilen 4 bağımsız değişken arasındaki ilişkinin Eşitlik (3.3) ile verildiği ANOVA sonuçlarına göre, 2-yönlü etkileşim terimlerinden E. temp.\*C. flow etkileşimi ve kare etkileşim terimlerinden E

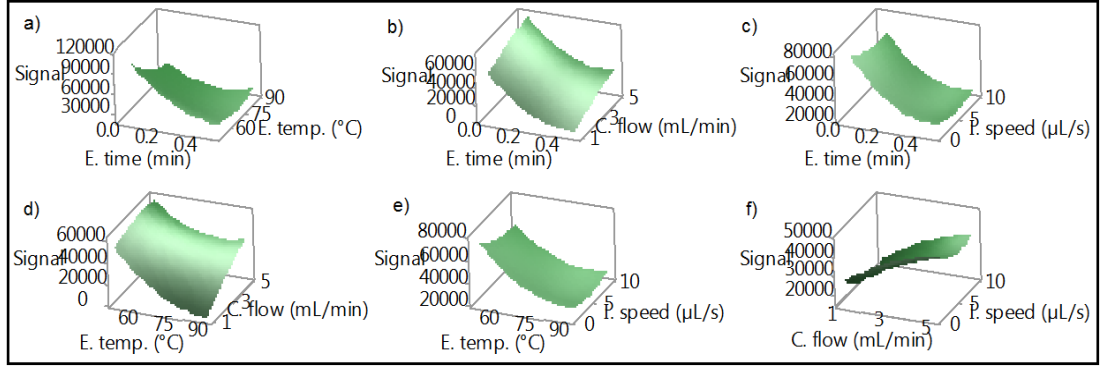
time\*E time, C. flow\*C. flow ve I. speed\*I. speed etkileşim terimleri DBT optimizasyonu için istatistiksel olarak anlamlı bulundu. İndirgenmiş modele göre en önemli etkiye sahip olan faktör buharlaşma süresi (E. time)'dir.

Tablo 3.16'da gösterilen TBT sinyali ile kodlu birimde verilen 4 bağımsız değişkenarasındaki ilişkinin Eşitlik (3.4) ile verildiği ANOVA sonuçlarına göre, 2-yönlü etkileşim terimlerinden E. time\*E. temp. etkileşimi ve kare etkileşim terimlerinden E. temp.\*E. temp. ve C. flow\*C. flow etkileşim terimleri TBT optimizasyonu için istatistiksel olarak anlamlı bulundu. İndirgenmiş modele göre en önemli etkiye sahip olan faktör buharlaşma süresi (E. time)'dir.

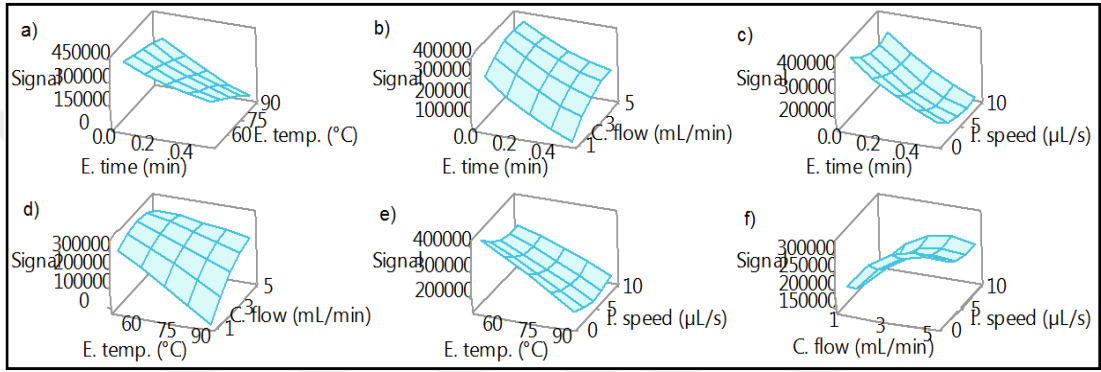
$$\begin{aligned} \text{TBT sinyali} = & 211570 - 29532,9 \text{ E. time} - 22754,1 \text{ E. temp.} + 16066,9 \text{ C. flow} \\ & - 8446,1 \text{ I. speed} - 7506,3 \text{ E. temp.*E. temp.} - 10327,3 \text{ C. flow*C. flow} \\ & + 3333,7 \text{ I. speed*I. speed} - 13396,6 \text{ E. time*E. temp.} \\ & + 5140,4 \text{ E. time*C. flow} + 1303,8 \text{ E. time*I. speed} \\ & + 5023,6 \text{ E. temp.*C. flow} + 2356,7 \text{ E. temp.*I. speed} \\ & - 1524,2 \text{ C. flow*I. speed} \end{aligned} \quad (3.4)$$

İndirgenmiş CCD modellerinin yüksek korelasyon katsayıları ( $R^2$  (adj) > % 95), 3 sinyal için de toplam varyasyonun % 5'ten daha az bir kısmının model tarafından açıklanamayacağı anlamına gelmektedir ve modellerin çalışılan deneysel aralıkta tahmin yeteneğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

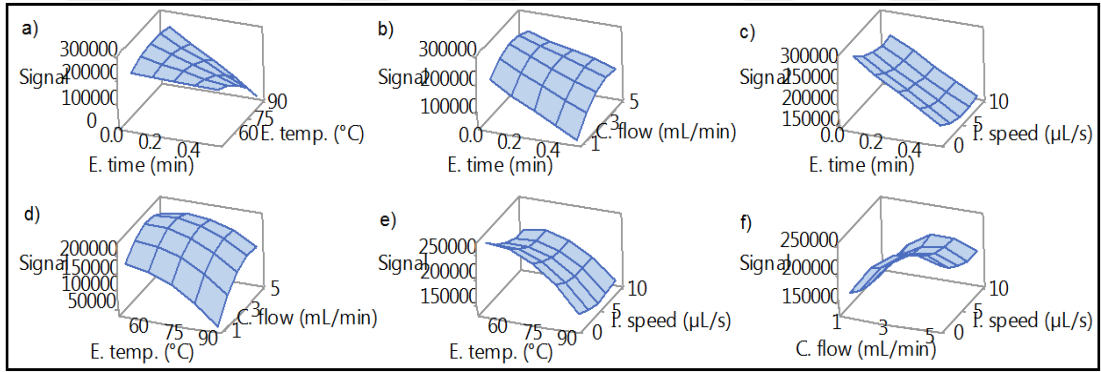
Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'de gösterilen yanıt yüzey grafikleri sırasıyla MBT, DBT ve TBT'ye aittir. Bu 3 analit için de ikili etkileşimlerin benzer olduğu söylenebilir. Şekil 2.25 c, e ve f'de enjeksiyon hızının diğer faktörler ile etkileşimleri incelendiğinde enjeksiyon hızının sinyal büyüklüğüne etkisinin az olduğu söylenebilir. Şekil 2.25 b ve c'de buharlaşma süresi azalırken sinyal artar, fakat Şekil 2.25 a'da bazı bölgelerde hem buharlaşma süresi hem de sinyal aynı yönlerde hareket eder. Bu da buharlaşma süresi ve buharlaşma sıcaklığı faktörlerinin birbirine bağımlı davrandığını gösterir. Buharlaşma süresine benzer bir davranış, Şekil 2.25 d ve e'de gösterilen buharlaşma sıcaklığında da gözlemlenir. Yani taşıyıcı akışı ve enjeksiyon hızı değişse de buharlaşma sıcaklığı düştükçe analit sinyali artmıştır. Şekil 2.25 b, d ve e birlikte incelendiğinde ise taşıyıcı akışının diğer tüm parametrelerden neredeyse bağımsız hareket ettiği ve 3 mL dakika<sup>-1</sup> değerinden sonra analit sinyalinin artmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 25. MBT için faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimi



Şekil 3. 26. DBT için faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimi



Şekil 3. 27. TBT için faktörlerin birbiri arasındaki etkileşimi

Klasik metot ile yanıt yüzey metodu optimizasyon sonuçları Tablo 3.17'de karşılaştırılmıştır. Sadece enjeksiyon hızının optimum değeri her iki metot ile de 5  $\mu\text{L}$  saniye<sup>-1</sup> bulunmuştur. Buharlaştırma süresi, buharlaştırma sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akışı değerlerindeki farklılıklar çoklu etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Çoklu etkileşimleri de göz ardı etmeden optimum koşulları bulmamızı sağlayan yanıt yüzey metodu bu açıdan klasik metoda üstünlük sağlamaktadır. Yanıt yüzey metodu ile elde edilen optimum değerlerin bu çalışmadaki katkısı daha yüksek analit sinyali olarak kendini göstermektedir.

Tablo 3. 17. Klasik metot ile Yanıt Yüzey metodu optimizasyon sonuçları karşılaştırması

Faktör	Sembol	Optimum Değer	
		Klasik Metot	Yanıt Yüzey Metodu
Buharlaştırma süresi (dakika)	E. time	0,15	0,27
Buharlaştırma sıcaklığı (°C)	E.temp.	75	70
Taşıyıcı gaz akışı (mL dakika <sup>-1</sup> )	C. flow	2,5	3
Enjeksiyon hızı (µL saniye <sup>-1</sup> )	I.speed	5	5

### 3.3. Metot Geçerli Kılma (Validasyon) Çalışmaları

Metot geçerli kılma çalışmalarında algılama sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), gerçeklik (trueness), tekrarlanabilirlik (repeatability), ara kesinlik (intermediate precision) ve ölçüm belirsizliği (measurement uncertainty) performans parametreleri incelenmiştir. Bu performans parametrelerine ek olarak seçicilik (selectivity) ile ilgili olarak da kullanılan metodun yüksek seçiciliğe sahip olduğu söylenebilir. Kimyasal analizlerde seçicilik IUPAC tarafından “bir metodun, standart karışım veya matrislerin içindeki belirli analitleri, onunla benzer özellik gösteren diğer maddelerin girişimleri olmaksızın tanımlayabilme derecesi” olarak tanımlanır. GC-ICPMS tekniğinden hedeflenen organokalaylı bileşiklerin herhangi bir girişim olmadan ölçülebilmesini sağlayan en önemli özelliği gaz kromatografisinin yüksek ayırım gücü ve kütle spektrometresinin yüksek seçiciliğidir. ICPMS, GC' ye bağlı olarak bir dedektör gibi kullanıldığında yalnızca kalay (Sn) izotoplarının ölçümüne ayarlanarak yüksek seçicilik sağlar. Bununla birlikte kromatogramda birbirinden tamamen ayrılmış analit pikleri yüksek seçiciliğe işaret eder.

Metot geçerli kılma çalışmalarında ve daha sonrasında yapılan tüm ölçümlerde (uluslararası karşılaştırma ve İzmit Körfezi ölçümleri) kullanılan ICPMS ve GC parametreleri sırasıyla Tablo 3.18 ve Tablo 3.19'da verilmiştir.

Tablo 3. 18. Metot geçerli kılma çalışmalarında kullanılan ICPMS parametreleri

RF Gücü	1300 W	Numune başına pik	50
Soğutucu gaz akışı	15 L dakika <sup>-1</sup>	Mod	Hızlı
Yardımcı gaz akışı	0,8 L dakika <sup>-1</sup>	Ölçülen izotoplar	<sup>117</sup> Sn ve <sup>120</sup> Sn
Numune gaz akışı	1 L dakika <sup>-1</sup>	Kütle penceresi	10
Oksijen gaz akışı	0,1 L dakika <sup>-1</sup>	Numune süresi	100 ms

Tablo 3. 19. Metot geçerli kılma çalışmalarında kullanılan GC parametreleri

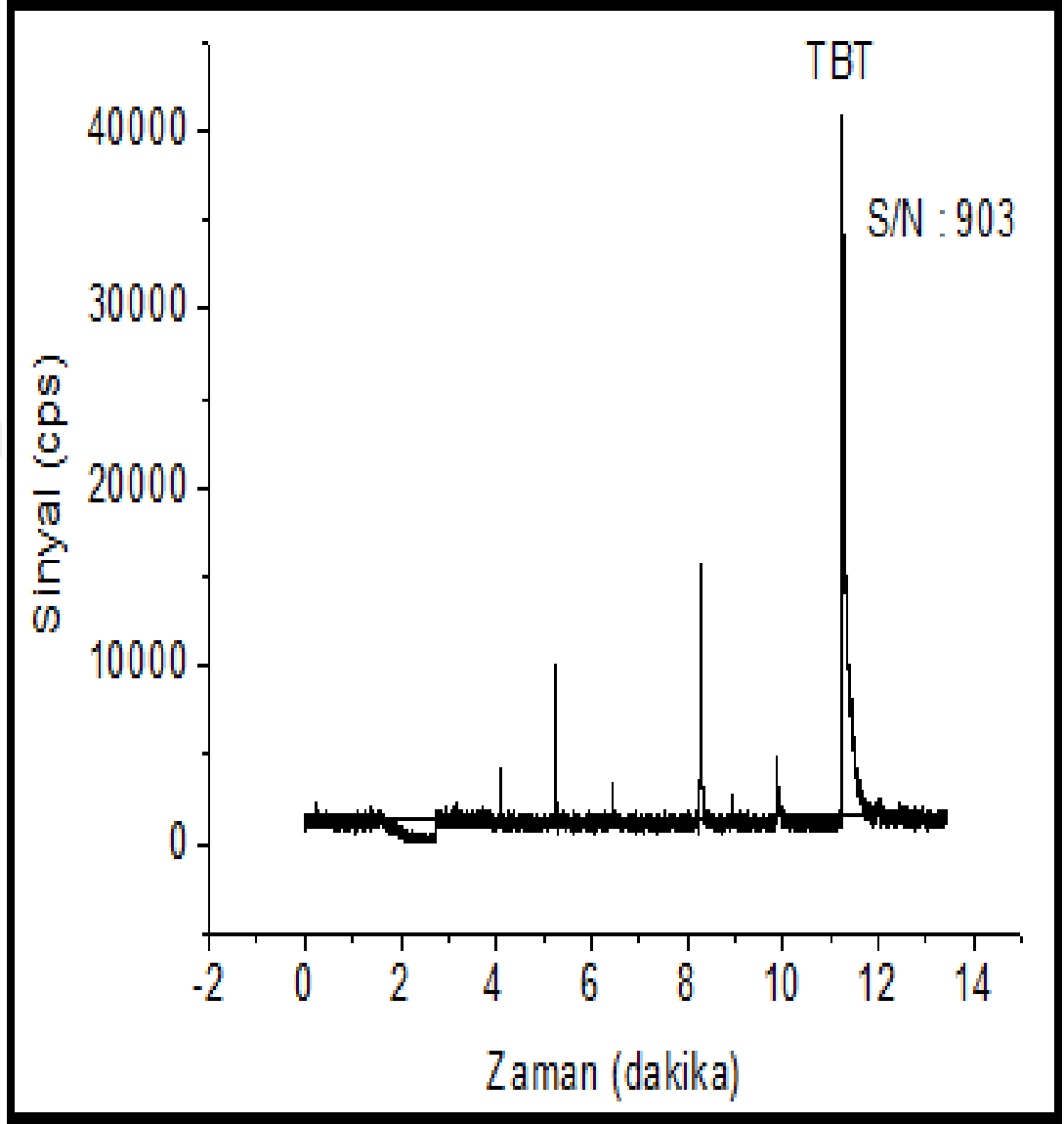
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akışı	3 mL dakika <sup>-1</sup>
Enjeksiyon hacmi	15 µL
Transfer hattı sıcaklığı	300 °C
Fırın programı	
Başlangıç sıcaklığı	40 °C
Kalış süresi	1,5 dakika <sup>-1</sup>
Sıcaklık artış hızı	13 °C dakika <sup>-1</sup>
Son sıcaklık	250 °C
Enjeksiyon modu	PTV yüksek hacim
PTV enjeksiyon bloğu	
Başlangıç sıcaklığı	50 °C
Bölme (Split) akışı	10 mL dakika <sup>-1</sup>
Bölmesiz (Splitless) süre	2 dakika
Enjeksiyon hızı	5 µL saniye <sup>-1</sup>
PTV enjeksiyon fazı	
Enjeksiyon süresi	0,3 dakika
Enjeksiyon akışı	10 mL dakika <sup>-1</sup>
Buharlaşma hızı	14,5 °C saniye <sup>-1</sup>
Buharlaşma sıcaklığı	70 °C
Buharlaşma süresi	0,27 dakika
Transfer hızı	14,5 °C saniye <sup>-1</sup>
Transfer sıcaklığı	275 °C
Transfer süresi	12 dakika <sup>-1</sup>

### 3.3.1. Algılama sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) hesaplamaları

Çalışmalarda TBT için bildirilen LOD ve LOQ değerlerinin Avrupa Su Çerçeve Direktifi'nin gerektirdiği Çevresel Kalite Standartları (EQS) değerlerine çok yakın olması, doğru bir hesaplama yapmanın önemini artırmaktadır. Su analizi yöntemleri için performans kriterleri Direktif 2009/90/EC'de tanımlanmıştır ve bu direktife göre LOQ, ilgili EQS seviyesinin % 30'una eşit veya bunun altında olmalıdır (URL-14). Bu nedenle, su numunelerinde TBT için yöntemin LOQ değeri 0,06 ng L<sup>-1</sup> veya altında olmalıdır. Bu çalışmada, LOD ve LOQ, analit eklenmiş deniz suyu örnekleri kullanılarak belirlenmiştir. 1, 2 ve 5 ng L<sup>-1</sup> TBT eklenmiş deniz suyu numuneleri, optimize edilmiş cihaz koşulları kullanılarak 3 farklı günde tekrarlanan enjeksiyonlarla ölçüldü. Şekil 3.28'de 5 ng L<sup>-1</sup> derişiminde TBT eklenmiş deniz suyu numunesinin kromatogramı gösterilmiştir. Her enjeksiyon için TBT pikinin Sinyal/Gürültü (S/N) oranı, GC yazılımından otomatik olarak elde edildi ve oranlar, normalizasyon için spike edilmiş TBT konsantrasyonlarına bölündü. TBT için LOD



ve LOQ değerleri, 12 mL'lik bir numune hacmi kullanılarak ve  $^{120}\text{Sn}$  sinyali üzerinden yapılan hesaplamalara gore sırasıyla 0,015 ve 0,045 ng L $^{-1}$  olarak bulundu.



Şekil 3. 28. 5 ng L $^{-1}$  derişiminde TBT eklenmiş deniz suyu numunesinin kromatogramı

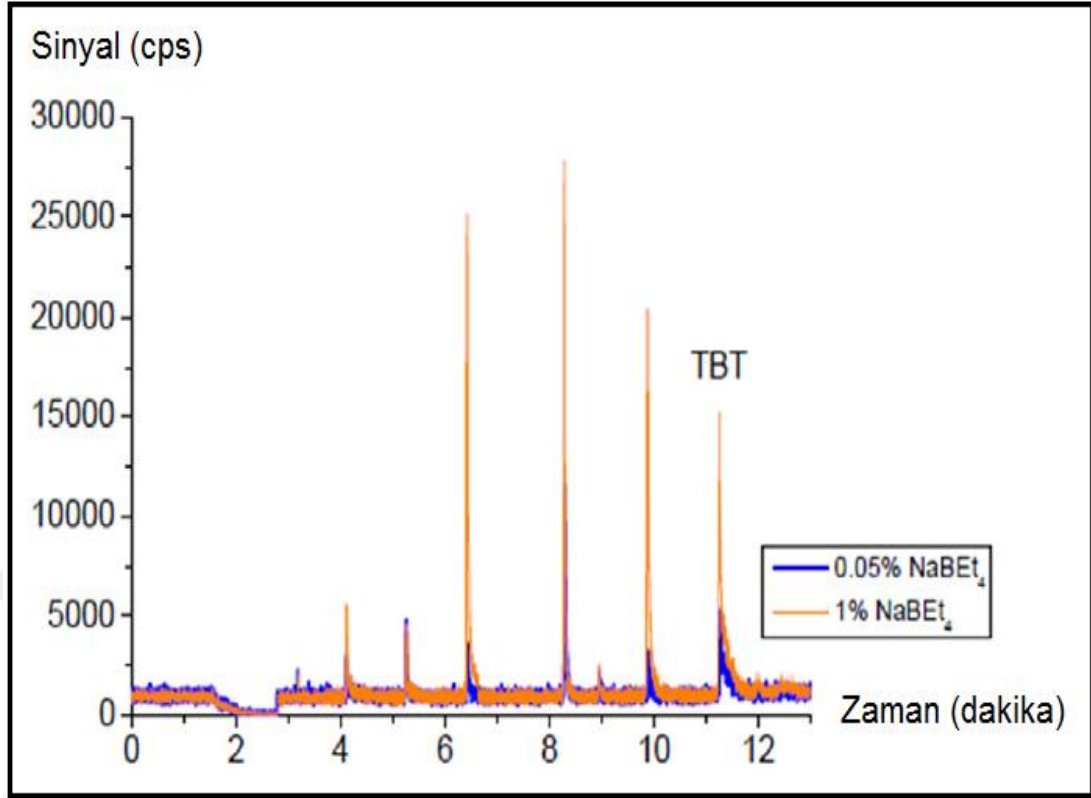
### 3.3.1.1. Kontaminasyon problemleri

Litertürdeki çalışmalardan bazıları, farklı su matrislerinde TBT ölçümleri için kör (blank) çözelti değerleri bildirmiştir. Bu çalışmalardan birinde çalışmaya katılan üç laboratuvar için kör çözeltilerdeki ortalama TBT konsantrasyonunun 0,034 ng L $^{-1}$  olduğu ve ayrıca NaBEt $_4$  çözeltilisinin argon ile 30 dakika havalandırılarak temizlendiğini bunun da TBT derişimini yaklaşık 10 kat azalttığı bildirilmiştir (Alasonati ve diğ., 2016). Diğer bir çalışmada ise kimyasalların saflıkları açısından

dikkatli seçilmesine rağmen TBT kontaminasyonunun kontrol edilemediğini ve ultra saf su kullanılarak hazırlanan kör çözeltilerde  $0,0116 \text{ ng L}^{-1}$  TBT bulunduğunu bildirmişlerdir (Rodríguez-Cea ve diğ., 2015a). Literatürdeki en düşük TBT kontaminasyonu  $0,0009 \text{ ng L}^{-1}$  olarak raporlanmış ve bu değer türevlendirme reaktifinin ( $\text{NaBH}_4$ ) saflaştırılmasına bağlı kör çözeltiler için beyan edilmiştir (Tao ve diğ., 1999). Yapay deniz suyu (% 3 NaCl) kullanılarak hazırlanan kör örneklerde  $0,3$  ile  $1,4 \text{ ng L}^{-1}$  (Sn olarak) arasında TBT değerleri elde edilen çalışmada türevleme reaktifini saflaştırmayı da kullansalar Tao ve diğerleri tarafından bildirilen TBT değerlerine ulaşamamışlardır (Rodríguez-González ve diğ., 2002). Deniz suyunda TBT ölçümünde kör çözeltilerindeki ölçümlere odaklanan çalışmada  $0,19 \text{ ng L}^{-1}$  TBT bulunmuştur (Monperrus ve diğ., 2005). Kör kontaminasyon seviyelerini azaltmak için temiz oda koşullarında numune hazırlığı yapılan çalışmada  $0,53 \text{ ng L}^{-1}$  TBT elde edilmiştir (Centineo ve diğ., 2006). İlgili standart test metodunun geçerli kılınması için gerçekleştirilen laboratuvarlar arası karşılaştırma çalışmasında katılan yedi laboratuvar tarafından ortalama  $0,32 \text{ ng L}^{-1}$  TBT kör değeri (kör için tekrar üretilebilirlik standart sapması,  $s_R$ :  $0,2 \text{ ng L}^{-1}$ ) rapor edilmiştir (CEN/TS 16692, 2015).

TBT kontaminasyonunun kaynağını belirlerken standart ve numune hazırlama adımlarında kullanılan reaktiflerin her birinin ayrı ayrı incelenmesi kolay değildir. Bunun nedeni reaktiflerin miktarlarını değiştirerek yapılan çalışmalardan elde edilen TBT sinyalinde verimin artması veya azalması yoluyla bir artışa veya azalmaya yol açmasıdır. Yani, reaktiflerin miktarlarındaki değişiklikler ekstraksiyon ve türevlendirme verimliliğini değiştireceğinden, sinyaldeki değişim TBT kontaminasyonunun kaynağıyla ilgili olmayabilir. Benzer şekilde, reaktiflerden birinin benzer işi yapan başka bir reaktif ile değiştirilmesi, ekstraksiyon veya türevlendirme verimliliğini etkileyebileceğinden hangisinin daha az TBT kontaminasyonuna neden olduğunu tam olarak göstermeyebilir.

Türevlendirme reaktifleri ( $\text{NaBEt}_4$  veya  $\text{NaBPr}_4$ ) genellikle  $500$  ile  $1000 \mu\text{L}$ 'lik bir hacimde,  $1 \text{ L}$ 'ye kadar su numuneleri için %  $0,5$  -  $2$ 'lik bir çözelti (su veya THF içinde çözülmüş) olarak kullanılır. Bu çalışmada,  $12 \text{ mL}$  kör (blank) çözeltisi için THF içinde çözülmüş %  $0,05$  (w/w)  $\text{NaBEt}_4$  çözeltisinden  $20 \mu\text{L}$  kullanarak,  $0,06$  ile  $0,32 \text{ ng L}^{-1}$  TBT aralığında sonuçlar elde ettik. Kör çözeltiler,  $1 \text{ L}$ 'lik numune şişeleri sentetik deniz suyu (% 3 NaCl) ile dolduruldu ve deniz suyu numuneleriyle aynı koşullar altında saklandı. Şekil 3.29'da gösterildiği gibi  $20$  kat daha fazla türevlendirme reaktifi (%  $0,05 \text{ NaBEt}_4$  yerine %  $1$ ) kullanıldığında TBT sinyali yaklaşık  $2,8$  kat arttı.



Şekil 3. 29. Farklı konsantrasyonlarda türevlendirme reaktifi içeren kör çözeltinin kromatogramı (mavi çizgi % 0,05 NaBEt<sub>4</sub>, turuncu çizgi % 1 NaBEt<sub>4</sub>)

Türevlendirme reaktifinin konsantrasyonu azaldıkça, türevlendirme verimindeki azalmaya bağlı olarak TBT sinyalinde bir düşüş olduğu düşünülebilir. Fakat hem % 1'lik hem de % 0,05'lik ile türevlendirme çözeltileri kullanılarak 10 ng L<sup>-1</sup> TBT standardının ölçümünden elde edilen sinyaller arasında önemli bir fark olmadığı gözlemlendi. Bu durum türevlendirme verimliliğinin etkilenmediğinin bir göstergesidir. Bu nedenle, türevlendirme reaktifinin mümkün olduğunca düşük bir konsantrasyonda kullanılması önemlidir.

### 3.3.1.2. Algılama sınırı literatür verileri ile kıyaslama

Literatürde yer alan bir inceleme yazısında TBT' nin sudaki analizlerinde LOD değerlerinin 0,01 ve 449 ng L<sup>-1</sup> aralığında olduğu beyan edilmiştir (Cole ve diğ., 2015). Son yıllarda yapılan çalışmalarda LOD değerlerinin 0,2 ile 3 ng L<sup>-1</sup> aralığında olduğu raporlanmıştır (Alasonati ve diğ., 2015). Teorik olarak, numune hacmi ne kadar yüksekse LOD o kadar düşük hesaplanabilir, bu nedenle herhangi bir yöntemde elde edilen LOD değerlerini raporlarken kullanılan numune hacmini dahil etmek önemlidir. Tablo 3.20'de bu çalışmada elde edilen LOD ve LOQ değerleri ile literatürdeki su matriksinde beyan edilmiş değerler kıyaslanmıştır.

Tablo 3. 20. Su matrisinde TBT için LOD ve LOQ değerlerinin (TBT katyonu, ng L<sup>-1</sup>) kıyaslanması

LOD	LOQ	Target LOQ	Örnek Hacmi (mL)	Mutlak LOD (pg)	Kaynak
0,011	0,033		50	0,6	(Devos ve diğ., 2012)
0,0128	0,0384		250	3,2	(Rodríguez-González ve diğ., 2002)
0,017*	0,051		50	0,9	(Terán-Baamonde ve diğ., 2018)
0,024*	0,072		1000	24	(Evans ve diğ., 2009)
0,146*	0,438	0,06	8	1,2	(Hu ve diğ., 2017)
0,317*	0,951		100	32	(Monperrus ve diğ., 2005)
0,45	1,35		10	5	(Moscoso-Pérez ve diğ., 2015)
0,488*	1,464		5	2,4	(Birjandi ve diğ., 2008)
0,537*	1,611		500	269	(Turk ve diğ., 2018)
0,015	0,045		12	0,18	Bu çalışma

\* Kalay (Sn) olarak verilen değer TBT katyonuna dönüştürüldü.

Sıvı sıvı ekstraksiyon ile ön deriştirme işlemlerinde genellikle ayırma hunileri kullanılır. Fakat ayırma hunileri kullanarak eş zamanlı olarak onlarca örnek için numune hazırlamak pek mümkün değildir. Çoklu numune hazırlığı amacıyla PTFE kaplı silikon septumlu cam şişe (35 mL'lik) kullanılarak da ölçümler yapıldı. Buna karşın PTFE kaplı silikon septumlu cam şişelerin kullan at olmaması ve ekonomik sebeplerden ötürü tekrar tekrar kullanılmak zorunda olması ölçümlerde butilkalay kirliliklerine dolayısıyla hatalı sonuçlara sebep olabilmektedir. Bu sebeple 15 mL'lik polipropilen tüplerin kullanımına geçilmiştir. Polimer türevi şişelerin kullanımı butilkalay bileşiklerinin bazı polimerlerin üretiminde katalizör olarak kullanılması sebebiyle pek tercih edilmemektedir. Buna ek olarak butilkalay bileşiklerinin polimer türevi şişelerin yüzeylerine tutunma olasılığı da bu tür malzemelerin numune hazırlığında tercih edilmemesine sebep olmaktadır. Tablo 3.21'de gösterildiği gibi polipropilen tüplerde yaptığımız ölçümlerde PTFE kaplı silikon septumlu cam şişelere oranla anlamlı seviyede daha yüksek TBT, DBT ve MBT sonuçları elde edilmemiştir. Bu sebeple uzun ve zahmetli yıkama işlemleri bertaraf edilerek tek kullanımlık polipropilen tüplerin kullanımına karar verilmiştir.

Tablo 3. 21. Polipropilen ve PTFE kaplı silikon septumlu cam tüp karşılaştırması

Şişe malzemesi		MBT	DBT	TBT
polipropilen tüp	ortalama sinyal (cps)	2562	565	2184
	% rsd	3	38	7
PTFE kaplı silikon septumlu cam tüp	ortalama sinyal (cps)	1580	439	2441
	% rsd	6	36	11

Örnek hacmini 12 mL'ye düşürmenin dezavantajı hedeflenen analit derişiminde ölçüm yapamamak olabilirdi. Fakat yüksek hacim enjeksiyonlu GC-ICPMS tekniği bu dezavantajın önüne geçmiştir ve hedeflenen LOD değerlerine imkan sağlamıştır.

### 3.3.2. Doğruluk çalışması

Doğruluk çalışmaları kapsamında gerçeklik ve kesinlik çalışmaları yapıldı. Deniz suyu matrisinde TBT derişimi sertifikalandırılmış bir referans malzeme olmadığı için 2 farklı derişimde TBT eklenmiş deniz suyu kalite kontrol numunesi hazırlanarak gerçeklik ve kesinlik çalışmaları yapıldı. Bu amaçla 3 farklı gün için ayrı ayrı hazırlanan kalite kontrol örneklerinin analizleri 3 farklı günde gerçekleştirildi.

İzmit Körfezi'nden toplanan deniz suyu ve hazırlanan kalite kontrol numunelerine uygulanan numunune hazırlama işlemi:

Numunenin 12 mL'si 15 mL'lik polipropilen tüpe alınır. Üzerine 100 µL izotopça zenginleştirilmiş standarttan eklendi ve karıştırıldı. Sonra üzerine 0,5 M pH 5 asetat tamponundan 500 µL eklendi ve çalkalayıcıda 1000 rpm hızda 20 dakika karıştırıldı. Daha sonra türevlendirme işlemi için 20 µL % 0,05 NaBEt<sub>4</sub> çözeltisinden eklendi ve çalkalayıcıda 1000 rpm hızda 5 dakika karıştırıldı. En son olarak 500 µL hekzan eklendi ve çalkalayıcıda 2000 rpm hızda 5 dakika karıştırıldı. Sıvı sıvı ekstraksiyon sonrası faz ayrımı olarak kadar bekledikten sonra ayrılan organik fazın 200 µL'si cam insert bulunan GC viyaline pistonlu pipet yardımıyla aktarıldı.

#### 3.3.2.1. Kesinlik çalışması

Deniz suyuna 1,5 ng kg<sup>-1</sup> ve 4,8 ng kg<sup>-1</sup> TBT eklenerek elde edilen kalite kontrol numunelerinin hazırlanması (QC1 ve QC2) Tablo 3.22'de gösterildiği gibi tartım yoluyla yapılmıştır. % 96,825 saflıktaki TBTCI nin 40 µL si alınarak cam vial içerine konuldu ve üzerine 12 mL 1 - propanol eklenerek tamamen çözünmesi sağlandı. Hazırlanan ara stok 1 kullanılarak, diğer ara stoklar % 0,1 HCl ile seyreltilerek hazırlandı. Son aşamada QC 1 ve QC 2 için 12 mL deniz suyu numunelerine ara

stok QC1 ve ara stok QC 2 den hedef derişimler 1,5 ng kg<sup>-1</sup> ve 4,8 ng kg<sup>-1</sup> olacak şekilde ekleme yapıldı.

Tablo 3. 22. Birinci güne ait kalite kontrol numunelerinin (QC1 ve QC2) hazırlanması

Standartlar	Vial [g]	TBTCl [g]	1-propanol [g]	TBT [mg kg <sup>-1</sup> ]
Ara Stok1	14,9379	14,9803	30,0492	2421
	Vial [g]	Ara stok1	%0,1HCl [g]	TBT [mg kg <sup>-1</sup> ]
Ara Stok2	15,0848	15,1239	33,6996	5,1
	Vial [g]	Ara stok2	%0,1HCl [g]	TBT [µg kg <sup>-1</sup> ]
Ara Stok3	15,1402	16,1407	33,6779	274
	Vial [g]	Ara stok3	%0,1HCl [g]	TBT [µg kg <sup>-1</sup> ]
Ara Stok4	15,0810	16,0782	33,7427	14,7
	Vial [g]	Ara stok4	%0,1HCl [g]	TBT [ng kg <sup>-1</sup> ]
Ara Stok QC2	15,1301	16,1272	33,3073	804,5
Ara Stok QC1	15,1528	15,4633	33,4552	248,8
	Vial [g]	Ara Stok QC2	Deniz suyu [g]	TBT [ng kg <sup>-1</sup> ]
QC2_1	5,2826	5,3572	17,6458	4,85
QC2_2	5,4198	5,4943	17,7901	4,84
QC2_3	5,5469	5,6215	17,9124	4,85
	Vial [g]	Ara Stok QC1	Deniz suyu [g]	TBT [ng kg <sup>-1</sup> ]
QC1_1	5,4113	5,4858	17,7723	1,50
QC1_2	5,2558	5,3301	17,6272	1,49
QC1_3	5,4157	5,4901	17,7834	1,50

QC1 için yapılan kesinlik çalışması sonuçları Tablo 3.23'te gösterilmiştir. QC 1 için tekrarlanabilirlik koşullarında yapılan ölçümlerin yüzde bağıl standart sapması (% RSD<sub>r</sub>) 6,5 ve ara kesinlik koşullarında yapılan ölçümlerin yüzde bağıl standart sapması (% RSD<sub>i</sub>) 6,7 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler metodun amacına uygundur.

Tablo 3. 23. QC 1 için kesinlik çalışması sonuçları

QC1	Sonuç TBT (ng kg <sup>-1</sup> )					
	Gün 1	Gün 2	Gün 3			
Tekrar 1	1,41	1,75	1,59			
Tekrar 2	1,59	1,60	1,55			
Tekrar 3	1,58	1,54	1,41			
Ortalama	1,56					
Anova: Tek Etken						
ÖZET						
<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>		
Gün 1	3	4,576	1,525	0,010		
Gün 2	3	4,892	1,631	0,012		
Gün 3	3	4,552	1,517	0,009		
ANOVA						
<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F bulunan</i>	<i>P- değeri</i>	<i>F kritik</i>
Gruplar Arasında	0,024	2	0,012	1,157	0,376	5,143
Gruplar İçinde	0,062	6	0,010			
Toplam	0,086	8				
Tekrarlanabilirlik (s <sub>r</sub> )	0,102					
Tekrarlanabilirlik (% RSD <sub>r</sub> )	6,5					
Tekrar sayısı (n)	3					
s <sub>b</sub>	0,02					
Not: MS <sub>b</sub> < MS <sub>w</sub> olduğunda s <sub>b</sub> =0 alınır.						
Ara kesinlik (s <sub>i</sub> )	0,104					
Ara kesinlik (% RSD <sub>i</sub> )	6,7					

QC2 için yapılan kesinlik çalışması sonuçları Tablo 3.24'te gösterilmiştir. QC 2 için tekrarlanabilirlik koşullarında yapılan ölçümlerin yüzde bağıl standart sapması (% RSD<sub>r</sub>) 2,8 ve ara kesinlik koşullarında yapılan ölçümlerin yüzde bağıl standart sapması (% RSD<sub>i</sub>) 3,3 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler metodun amacına uygundur.

Tablo 3. 24. QC 2 için kesinlik çalışması sonuçları

QC2	Sonuç TBT (ng kg <sup>-1</sup> )					
	Gün 1	Gün 2	Gün 3			
Tekrar 1	5,05	5,09	5,07			
Tekrar 2	4,80	5,18	4,70			
Tekrar 3	4,95	5,05	4,85			
Ortalama	4,97					
Anova: Tek Etken						
ÖZET						
<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>		
Gün 1	3	14,801	4,934	0,016		
Gün 2	3	15,316	5,105	0,005		
Gün 3	3	14,618	4,873	0,036		
ANOVA						
<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F bulunan</i>	<i>P- değeri</i>	<i>F kritik</i>
Gruplar Arasında	0,087	2	0,044	2,309	0,180	5,143
Gruplar İçinde	0,113	6	0,019			
Toplam	0,201	8				
Tekrarlanabilirlik (s <sub>r</sub> )	0,138					
Tekrarlanabilirlik (% RSD <sub>r</sub> )	2,8					
Tekrar sayısı (n)	3					
s <sub>b</sub>	0,09					
Not: MS <sub>b</sub> < MS <sub>w</sub> olduğunda s <sub>b</sub> =0 alınır.						
Ara kesinlik (s <sub>i</sub> )	0,165					
Ara kesinlik (% RSD <sub>i</sub> )	3,3					

### 3.3.2.2. Gerçeklik çalışması

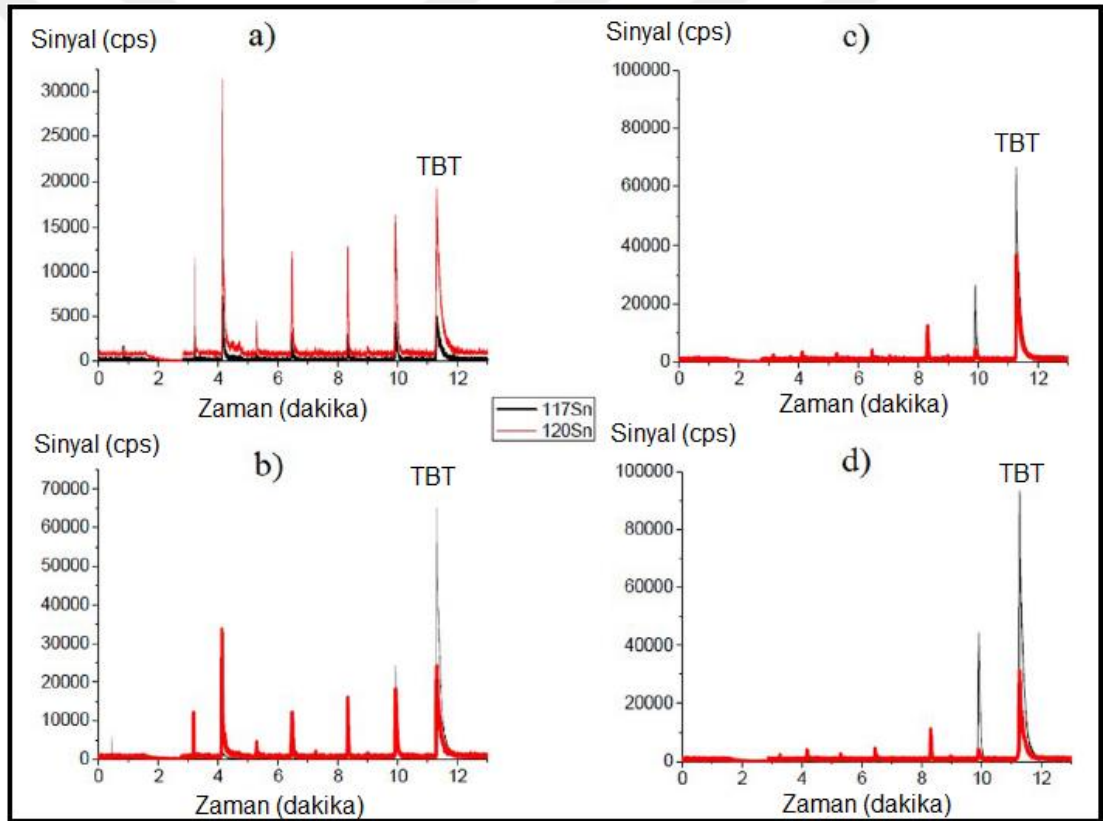
Gerçeklik çalışmaları da kesinlik çalışmalarında olduğu gibi deniz suyu matrisinde hazırlanan kalite kontrol çözeltileri (QC1 ve QC2) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla 3 farklı günde 3 tekrarlı ölçüm sonuçlarının % geri kazanım verileri Tablo 3.25'te gösterilmiştir. QC 1 ve QC2 için elde edilen geri kazanım değerleri ortalamaları sırasıyla % 103,7 ve % 102,6'dır. Elde edilen bu değerler metodun amacına uygundur.



Tablo 3. 25. QC1 ve QC2 için % geri kazanım verileri

QC1	% Geri Kazanım			QC2	% Geri Kazanım		
	Gün 1	Gün 2	Gün 3		Gün 1	Gün 2	Gün 3
Tekrar 1	94	116	106	Tekrar 1	104	105	104
Tekrar 2	106	106	103	Tekrar 2	99	107	97
Tekrar 3	106	102	94	Tekrar 3	102	104	100
Ortalama	103,7			Ortalama	102,6		

Gerçeklik çalışmasındaki ölçümlerde edilen kromatogramlardan bazıları örnek olarak Şekil 3.30'da verilmiştir. Kromatogramlardaki kırmızı renk  $^{120}\text{Sn}$  siyah renk ise  $^{117}\text{Sn}$  izotopuna aittir.



Şekil 3. 30. Gerçeklik çalışmasındaki ölçümlerde edilen kromatogramlardan bazıları a) deniz suyu, b) numune karışımı, c) kalibrasyon karışımı 1, d) kalibrasyon karışımı 2

Şekil 3.30 (a) ve (b) deniz suyu olduğundan (c) ve (d) kalibrasyon karışımlarında görülenden daha çok organokalaylı bileşik piki görülmektedir. Şekil 3.30 (a) kromatogramında  $^{117}\text{Sn}$  sinyaline ait pik  $^{120}\text{Sn}$  sinyaline göre çok düşük görünmektedir. Bu durum doğal dağılımdaki  $^{117}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$  oranını yansıtmaktadır. Tam tersine Şekil 3.30 (c) ve (d) kromatogramlarında farklı oranlarda  $^{117}\text{Sn}$  izotopça

zengin TBT standardı eklenerek elde edilmiştir. Şekil 3.30 (b) kromatogramı da içindeki analit derişimini ölçmek istediğimiz deniz suyu numunesine  $^{117}\text{Sn}$  izotopça zengin TBT standardı eklenerek elde edilmiştir. Farklı izotop oranlarına sahip kalibrasyon karışımları ve numunenin izotop oranının değiştirilmesi yoluyla izotop seyreltme kalibrasyon tekniği ile numune içindeki TBT derişimi hesaplanmıştır.

### 3.3.2. Ölçüm belirsizliği hesaplamaları

Bu çalışmada ölçüm belirsizliği hesaplamaları Gum Workbench (Metrodata GmbH, Almanya) yazılımı kullanılarak yapıldı. Yazılım ve hesaplamalar GUM rehberinde tarif edilen aşağıdan yukarı yaklaşımı temel alır.

Kör (blank) ölçümlerinin belirsizliği, QC 1'in toplam belirsizliğinin % 45'ine ve QC 2'nin toplam belirsizliğinin % 33'üne karşılık gelmektedir. Diğer bileşenlerden gelen belirsizliğe önemli katkılar, numune karışım çözeltisindeki ( $R_{bx}$ ), kalibrasyon karışım çözeltisi 1 ( $R_{bz1}$ ) ve kalibrasyon karışım çözeltisi 2'deki ( $R_{bz2}$ ) izotop oranı ölçümlerinin ( $^{117}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ ) standart sapmaları olmuştur. Metot geçerli kılma çalışmaları sonucunda elde edilen kesinlik, gerçeklik ve ölçüm belirsizliği verileri Tablo 3.26'da verilmiştir.

Tablo 3. 26. Metot geçerli kılma çalışmaları sonucunda elde edilen kesinlik, gerçeklik ve ölçüm belirsizliği verileri

Parametreler	QC 1	QC 2
Gerçeklik		
R%	103,7	102,6
Kesinlik		
Tekrarlanabilirlik, s <sub>r</sub> %	6,5	2,8
Ara kesinlik, s <sub>i</sub> %	6,7	3,3
Belirsizlik (k=2)		
U%	13	4,8

### 3.4. Deniz Suyunda TBT Uluslararası Karşılaştırması Çalışması

BIPM (Uluslararası Ağırlıklar ve Ölçüler Bürosu), Metre Konvansiyonunun imzalanması ile kurulmuş olan uluslararası metroloji faaliyetlerini yürüten kuruluştur. TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) gibi ülkelerin metroloji konusundan faaliyet gösteren kurumları yaptıkları ölçümlerin güvenilirliğini uluslararası

karşılaştırmalar ile ortaya koymakla yükümlüdürler. Bu amaçla BIPM altında CCQM (Madde Miktarı Danışma Komitesi: Kimya ve Biyolojide Metroloji) çalışma grupları bünyesinde yapılan uluslararası karşılaştırmalara katılım sağlayarak Kalibrasyon ve Ölçüm Kabiliyeti (CMC) metrolojik yeterliliklerini gösterirler. Deniz suyu matriksinde TBT tayini konusunda 2019 yılında TÜBİTAK UME olarak bir uluslararası karşılaştırma düzenlemiş bulunmaktayız.

Marmara Denizi'nden yaklaşık 40 litre deniz suyu numunesi 2 hafta süre ile laboratuvar ortamında bekletilerek katı partiküllerin dibe çökmesi beklenmiştir. Daha sonra 16 litrelik kısmı 0,2 µm lik filtreden süzülerek Şekil 3.31'de gösterilen 20 litrelik musluklu cam şişeye alınmıştır. TBT hedef derişimi (1 - 20 ng L<sup>-1</sup>) belirlendikten sonra uygun miktarda TBTCl deniz suyuna eklenmiştir. Etkin bir homojenizasyon sağlamak için camdan yapılmış bir karıştırma çubuğu ile çözelti 5 saat süre ile karıştırılmıştır. Homojen hale getirilen deniz suyu 1 litrelik amber cam şişelere aktarılmıştır. 16 adet olarak hazırlanan karşılaştırma numunelerinin bir kısmı (5 adet) homojenlik ölçümleri için kullanılırken bir kısmı da karşılaştırmaya katılan ülkelerin metroloji enstitülerine gönderilmiştir. Karşılaştırma numuneleri bu aşamaya kadar 4°C de tutulmuştur.



Şekil 3. 31. Deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırma çalışması örnek hazırlama

### 3.4.1. İzlenebilirlik ve Q-NMR ile saflık tayini

Kimyasal analizlerde ölçümlerin izlenebilirliği kalibratörler (kalibrasyon standartları) ile sağlanmaktadır. Kantitatif Nükleer Manyetik Rezonans (Q-NMR) Spektroskopisi organik maddelerin saflıklarının belirlenmesinde en etkin tekniklerden biridir. Saflığı tam olarak bilinmeyen organik madde Q-NMR ile saflığı karakterize edildikten sonra uygun belirsizlik değeri ile birlikte izlenebilir bir kalibratör özelliği kazanmış olur. TBT, DBT ve MBT ölçümleri için genellikle yüksek saflıkta (% 100'e yakın) standartlar uygun çözücüler ile seyreltilerek analitik kalibrasyon amacıyla kullanılmaktadır. Yüksek saflıkta olan bu standartların güvenilir olabilmesi için çok iyi bir şekilde karakterize edilmesi, SI birim sistemine izlenebilirlik zinciri ile bağlanması ve saflık değerinin bir belirsizlikle birlikte beyan edilmesi gerekir. Bu amaçla TBT, DBT ve MBT klorlu bileşiklerinin saflık değerlerini tayin etmek ve karakterizasyonu yapmak amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

TBTCl, DBTCl<sub>2</sub>, MBTCl<sub>3</sub>, saflık tayini çalışmaları kantitatif nükleer manyetik rezonans (Q-NMR) tekniği kullanılarak yapılmıştır. İç standart (IS) olarak benzoik asit ve çözücü olarak metanol-D<sub>4</sub> (Merck,% 99,8) kullanıldı. Benzoik asit saflığı (% 99,997 ± 0,207 k = 2),% 99,58 ± 0,15 (k = 2) bir değere sahip UME CRM 1301 kodlu TÜBİTAK UME üretimi kloramfenikol sertifikalı referans malzemesi ile belirlenmiştir. Her bir bütül kalay klorürden üç farklı numune hazırlandı ve her numune üç tekrar ile analiz edildi. Çözeltilerin hazırlanışı: Bütül kalay klorür (30-45 mg) ve benzoik asit (20-25 mg), tartıldı, metanol-D<sub>4</sub> (1 mL) içerisinde çözüldürüldü, 30 saniye vorteks ile karıştırıldı ve 0,7 mL çözelti, bir NMR tüpüne aktarıldı. Tüm NMR ölçümleri Varian VNMRs 600 cihazı ile 599,90 MHz'de çalışan prob kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm NMR spektrumları Mestrenova 12.0.3 yazılımı ile işlenmiştir. Veri işlemede 0,2 Hz'lik bir üstel çizgi genişletme penceresi işlevi kullanılmıştır.

Saflık için Q-NMR ölçümlerinde kullanılan hesaplama formülü Eşitlik (3.5) gibidir,

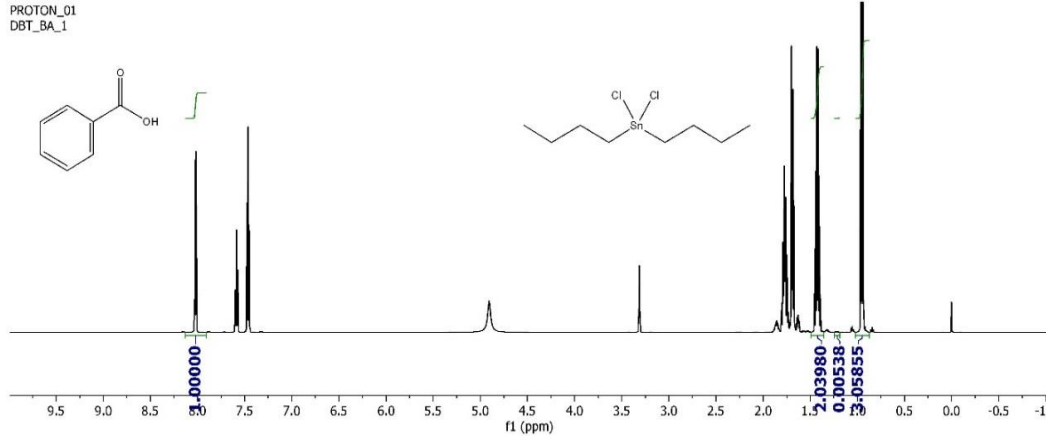
$$P_x = \frac{I_x N_{Std} M_x m_{Std}}{I_{Std} N_x M_{Std} m_x} P_{Std} \quad (3.5)$$

$I_{Std}$ ,  $N_{Std}$ ,  $M_{Std}$ ,  $m_{Std}$  and  $P_{Std}$  sırasıyla, internal standardın pik alanı, proton sayısı, molekül ağırlığı, kütlesi ve saflığıdır.  $I_x$ ,  $N_x$ ,  $M_x$ ,  $m_x$  and  $P_x$  sırasıyla, ölçümü yapılan malzemenin pik alanı, proton sayısı, molekül ağırlığı, kütlesi ve saflığıdır.

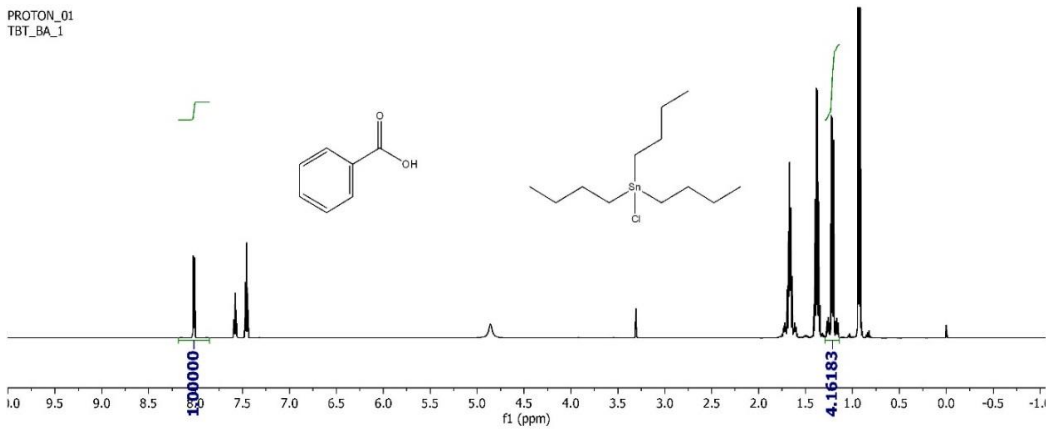
Q-NMR ile yapılan çalışmalarda elde edilen spektrumlar MBT, DBT ve TBT için sırasıyla Şekil 3.32, 3.33 ve 3.34'te gösterilmektedir.



Şekil 3. 32. MBT'nin <sup>1</sup>H-qNMR spektrumu



Şekil 3. 33. DBT'nin <sup>1</sup>H-qNMR spektrumu



Şekil 3. 34. TBT'nin <sup>1</sup>H-qNMR spektrumu

Q-NMR ile yapılan saflık tayini sonuçları belirsizlik değerleri ile birlikte Tablo 3.27'de gösterilmektedir.

Tablo 3. 27. TBT, DBT ve MBT klorlu bileşikleri saflık sonuçları

Madde İsmi	Saflık Değeri (%)	Belirsizlik (k=2)
Monobutyltin trichloride	99,669	0,209
Dibutyltin dichloride	99,566	0,222
Tributyltin chloride	96,825	0,297

#### 3.4.2. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmaları

Bu çalışma kapsamında şişe seçimi ve kararlılık çalışmaları 2 amaç için gerçekleştirildi. Birincisi İzmit Körfezi'nden örnek toplama ve örneklerin analiz aşamasına kadarki süreçte, ikincisi ise düzenlenecek olan uluslararası karşılaştırmada kullanılacak deniz suyu örneklerinin katılımcı ülkelere gönderimi ve ölçümleri yapılabildiği kadarki süreçte kararlılığının sağlanmasıydı. Su örneklerinde ng L<sup>-1</sup> seviyesinde TBT ölçümünü doğru yapmak sadece metodolojiye bağlı değil aynı zamanda örnek toplama için kullanılan şişenin türüne ve saklama koşullarına da bağlıdır. Sudaki askıda kalan partiküller ve mikrobiyal aktivite TBT konsantrasyonunu değiştirebilir, bu nedenle su numunelerinin asitlendirilmesi ve/veya filtrasyonu gerekebilir. Kararlılık ve şişe seçimi ile ilgili bir çalışmada araştırmacılar cam, polipropilen (PP) ve politetrafloroetilen (PTFE) şişeleri kullanarak 4 ay boyunca kararlılık çalışmaları gerçekleştirmişler. Sonuçlar, saf su numunelerinin 4 ay boyunca 22 °C'de amber cam şişelerde saklandığında TBT'nin fotolitik bozunmasının meydana gelmediğini göstermiştir. Bununla birlikte, nehir suyundaki TBT, aynı depolama koşulları altında iki hafta sonra bozulmuştur. Ayrıca asitlendirme ve filtreleme işlemlerinin TBT bozulmasını ihmal edilebilir seviyelere düşürdüğünü gözlemlemişlerdir (Rodríguez-Cea ve diğ., 2015b).

Şişe seçimi, kısa dönem kararlılık ve uzun dönem kararlılık çalışmalarındaki ölçümler tripropilkalay (TPrT) iç standartı kullanılarak dış kalibrasyon ile yapılmıştır. GC-ICPMS ile 1 µL enjeksiyon hacmi ile yapılan ölçümlerde 250 mL lik örnek ayırma hunisinde sıvı sıvı ekstraksiyona tabi tutulmuştur. GC ve ICPMS parametreleri sırasıyla Tablo 3.28 ve Tablo 3.29'da verilmiştir.

250 mL deniz suyu numunesi 500 mL'lik ayırma hunisine alındı. 5 mL 0,5 M pH 5 asetat tamponu eklendi. 0,2 mL 100 µg/kg tripropilkalay (TPrT) iç standart olarak eklendi. Analitlerin türevlendirilmesi amacıyla 20 µL 0,01 g sodyum tetraetilborat (NaBEt<sub>4</sub>) (1,5 mL tetrahidrofur (THF) içinde) eklendi. Sıvı-sıvı ekstraksiyon için 2 mL heksan eklendi ve 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra faz ayırmasının

gerçekleşmesi için 10 dakika beklendi. Ayırma hunisinde ayrılan organik faz 2 mL'lik viyale alındı.

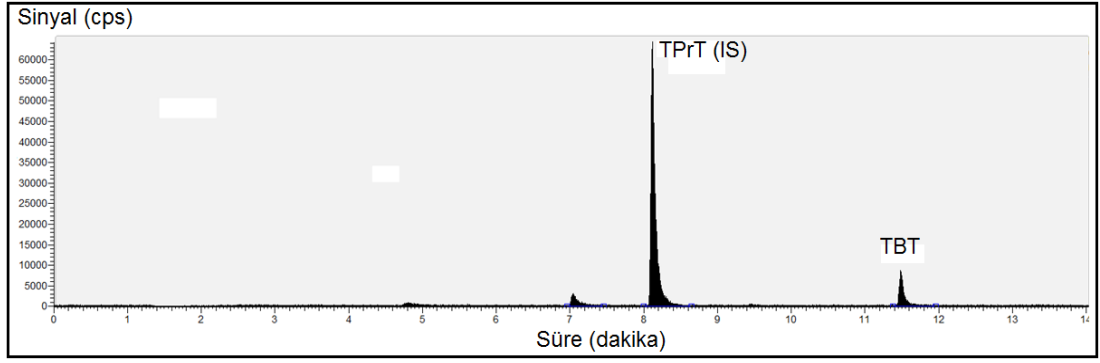
Tablo 3. 28. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında kullanılan GC parametreleri

GC Fırın Programı	
Başlangıç sıcaklığı (°C)	45
Başlangıç sıcaklığı kalış süresi (dakika)	0,5
Sıcaklık artış hızı (°C dakika <sup>-1</sup> )	12
Son sıcaklık (°C)	200
Toplam süre (dakika)	13,42
GC Enjeksiyon	
Ekjeksiyon bloğu sıcaklığı (°C)	270
Enjeksiyon türü	Bölmesiz (Splitless)
Enjeksiyon hacmi (µL)	1
Taşıyıcı Gaz	
Taşıyıcı gaz	Helyum
Akış hızı (psi)	20 (sabit basınç)
GC kolonu	
Marka	Thermo
Model	TG-5MS
Uzunluk (m)	30
İç çap (mm)	0,25
Film kalınlığı (µm)	0,25

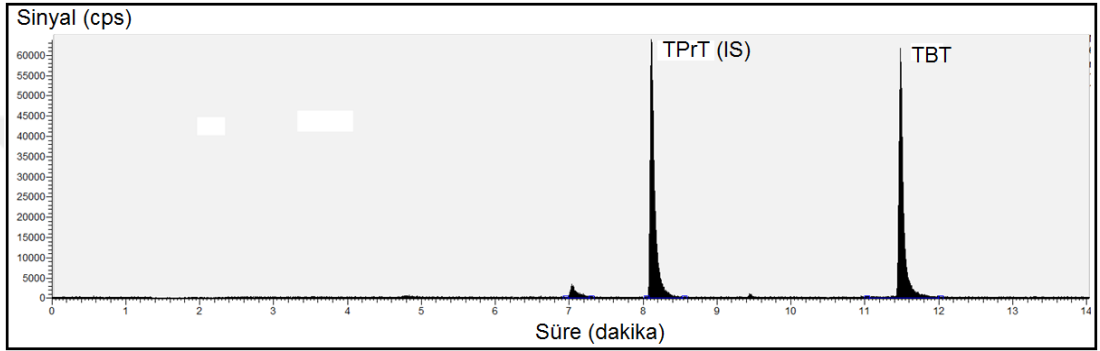
Tablo 3. 29. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında kullanılan ICPMS parametreleri

RF gücü (W)	1250
Hamlaç (Torch) soğutma gazı akışı (L dakika <sup>-1</sup> )	16 (Ar)
Hamlaç yardımcı gazı akışı (L dakika <sup>-1</sup> )	0,8 (Ar)
Hamlaç sisleştirici gazı akışı (L dakika <sup>-1</sup> )	1 (Ar)
Ek gaz (L dakika <sup>-1</sup> )	0,1 (O <sub>2</sub> )
Ölçülen izotop	<sup>120</sup> Sn
Kütle penceresi (mass window)	10
Örnek zamanı (sample time)	0,01
Her pik için örnek (samples per peak)	50
Tarama penceresi (search window)	0
Entegrasyon penceresi (Integration window)	10

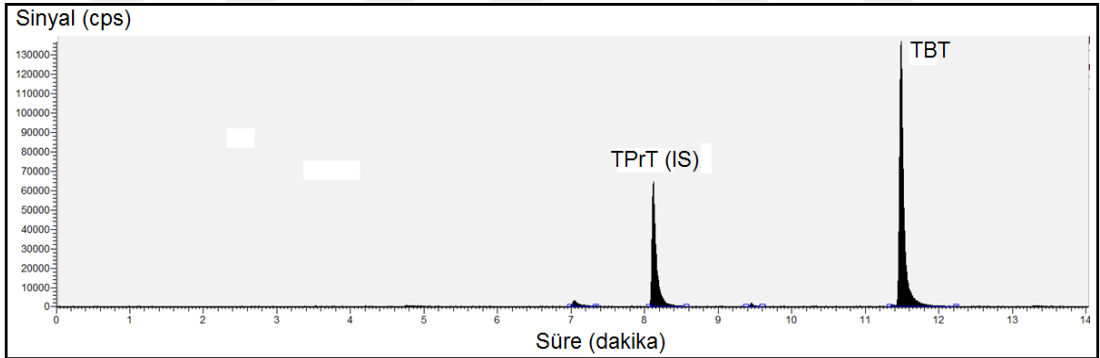
Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında elde edilen kromatogramlara örnekler Şekil 3.35, 3.36 ve 3.37'de verilmiştir.



Şekil 3. 35. Standart 1'e ait kromatogram örneği



Şekil 3. 36. Standart 3'e ait kromatogram örneği



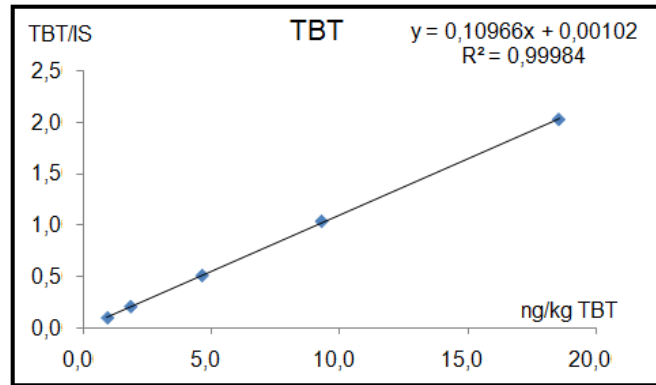
Şekil 3. 37. Standart 5'e ait kromatogram örneği

Kalibrasyon standartlarını hazırlamak için % 97,73 saflıkta TBTCI kullanıldı. TBTCI'ün sudaki çözünürlüğü düşük olduğu için Ara Stok 1,2 ve 3 hazırlanırken asetik asit – metanol karışımı (3:1) kullanıldı. Ara Stok 4 ve çalışma standartları hazırlanırken saf su kullanıldı. Tüm standart hazırlama işlemleri gravimetrik olarak analitik terazi kullanılarak yapıldı. Hazırlanan 1 – 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$  aralığında hazırlanan çalışma standartlarından 250  $\mu\text{L}$  alınarak 250 mL saf su ile karıştırılmıştır. Böylece kalibrasyon grafiği aralığı 1 – 20  $\text{ng kg}^{-1}$  aralığında çizilmiştir. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında elde edilen kalibrasyonlardan birine ait ham veriler Tablo 3.30'da ve bu kalibrasyona ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.38'de gösterilmektedir.



Tablo 3. 30. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında elde edilen kalibrasyonlardan birine ait ham veriler

	TBT	IS	TBT/IS	Ortalama	%RSD	Kör (Blank) düzeltmesi	Eğim	Kesim noktası
Blank1_1	2872	37435	0,077	0,066	13,5		0,10966	0,00102
Blank1_2	2565	43521	0,059					
Blank1_3	3232	44567	0,073					
Blank2_1	3061	44007	0,070					
Blank2_2	2842	42568	0,067					
Blank2_3	2427	46093	0,053					
Std1_1	8619	51076	0,169	0,159	7,6	0,093		
Std1_2	7231	49653	0,146					
Std1_3	8282	50581	0,164					
Std2_1	14387	48541	0,296	0,269	9,0	0,203		
Std2_2	12091	48002	0,252					
Std2_3	13050	50554	0,258					
Std3_1	28243	48356	0,584	0,572	5,8	0,505		
Std3_2	25738	48183	0,534					
Std3_3	27495	46103	0,596					
Std4_1	50049	46500	1,076	1,102	2,0	1,035		
Std4_2	50832	45405	1,120					
Std4_3	50762	45786	1,109					
Std5_1	97473	47373	2,058	2,095	4,3	2,029		
Std5_2	100640	45787	2,198					
Std5_3	96009	47327	2,029					



Şekil 3. 38. Şişe seçimi ve kararlılık çalışmalarında elde edilen kalibrasyon grafiğine örnek

### 3.4.2.1. Şişe seçimi çalışması

Uygun şişe türünün belirlenmesi amacıyla deniz suyu örnekleri 0,2 µm filtreden süzöldükten sonra amber cam, teflon ve polikarbonat (PC) şişelere 1 litre hacimde

10 ng L<sup>-1</sup> TBT olacak şekilde örnekler hazırlandı ve 4°C'de muhafaza edildi. Tablo 3.31'de gösterilen, belirli aralıklarda örnekler soğutucudan çıkarılarak ölçümleri gerçekleştirildi.

Tablo 3. 31. Şişe seçimi kararlılık çalışması dolum ve ölçüm tarihleri

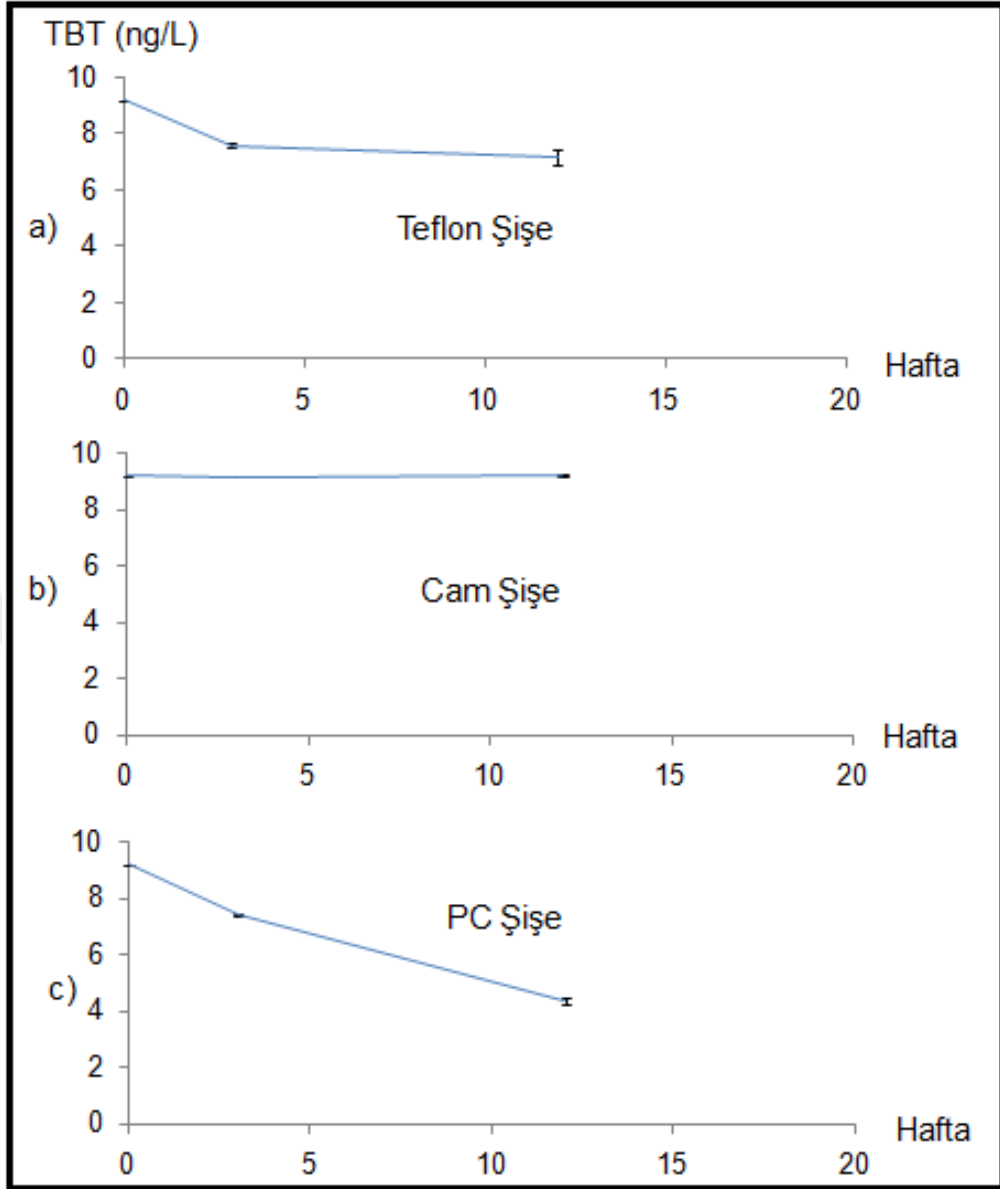
Hafta	İşlem	Tarih
0	Dolum	14.12.2017
3	Ölçüm 1	04.01.2018
12	Ölçüm 2	14.03.2018

Daha önceki çalışmalarda PVC şişelere alınan deniz suyu örneklerinde birkaç hafta gibi kısa bir sürede TBT derişiminde azalma gözlemlendiği için bu tür şişeler çalışmanın kapsamına alınmamıştır. Literatürde bu tür analitler için cam, teflon ve polikarbonat şişeler üzerinde testler yapıldığı için kararlılık çalışmasında Şekil 3.39'da gösterilen şişe türleri seçilmiştir.



Şekil 3. 39. Test edilen amber cam, teflon ve polikarbonat şişeler

Şekil 3.40'da gösterildiği gibi, 3 aylık kararlılık çalışmasından elde ettiğimiz sonuçlara göre, amber cam şişelerde saklandığında deniz suyu örneklerinde TBT konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik görülmedi. Fakat, teflon ve PC şişelerde saklanan numunelerde 3 ay sonunda TBT konsantrasyonu sırasıyla % 26 ve % 52 azalmıştır.



Şekil 3. 40. a) Teflon şişe b) Cam şişe ve c) Polikarbonat (PC) şişe 12 haftalık kararlılık grafikleri

#### 3.4.2.2. Kısa dönem kararlılık çalışması

Kısa dönem kararlılık çalışmaları düzenlenecek uluslararası karşılaştırma öncesi karşılaştırma numunelerinin katılımcı laboratuvarlara ulaştırılması sırasında kararlı kalıp kalamayacağını test edilmesini amaçlamaktadır. Bu amaçla karşılaştırma numuneleri 23 °C ve 45 °C sıcaklıklarda toplam 4 hafta süre ile bekletildi. Referans sıcaklık olarak 4 °C seçildi ve 1 ve 2 nolu şişelerin ölçümü referans noktası kabul edildi. Birinci hafta sonunda 3 ve 4 nolu şişe 23 °C'den 4 °C'ye alındı. Aynı şekilde 5 ve 6 nolu şişeler ikinci hafta sonunda 7 ve 8 nolu şişeler de dördüncü hafta sonunda referans sıcaklığı alındı. Farklı örnek şişeleri ile aynı işlem 45 °C için de yapıldı. En

sonunda tüm şişelerin ölçümleri birlikte yapıldı. Ölçüm sonuçları 23 °C ve 45 °C için sırasıyla Tablo 3.32 ve Tablo 3.33'te verilmiştir. Bu sıcaklıkların ve sürenin seçimi numunenin taşınma koşullarında maruz kalabileceği sıcaklık ve süre ile ilişkilidir.

Tablo 3. 32. 23 °C için kısa dönem kararlılık çalışması verileri

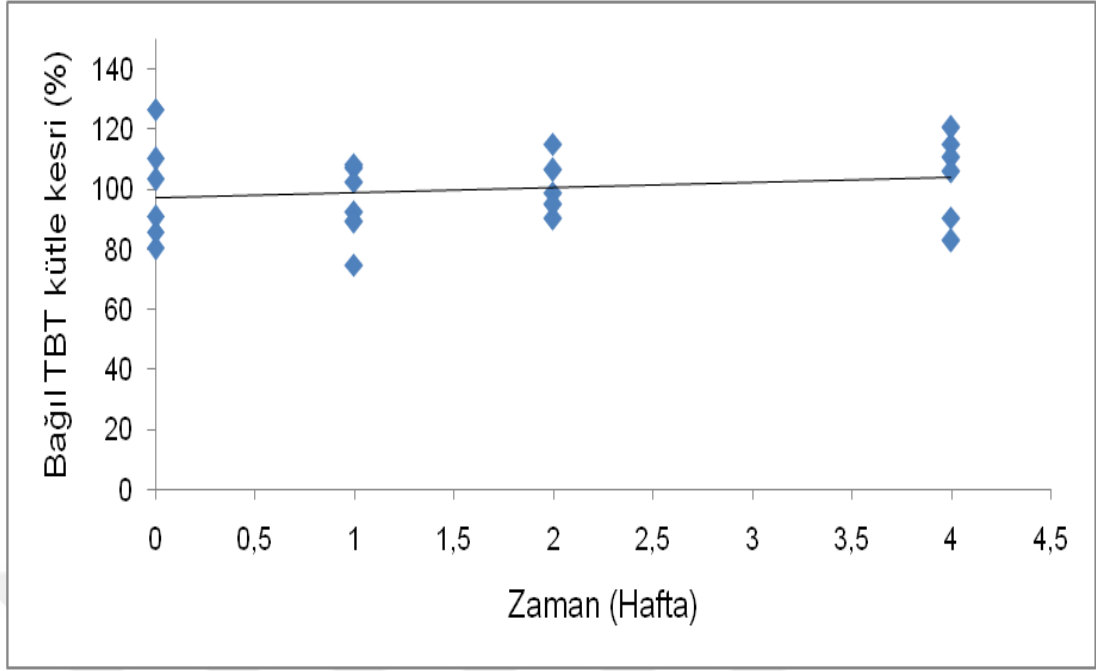
Ünite No	Süre (hafta)	Sıcaklık	TBT (ng/L)	TBT (Bağıl kütle kesri)
1	0	4	10,5	91
1	0	4	9,2	80
1	0	4	14,6	126
2	0	4	11,9	103
2	0	4	9,9	86
2	0	4	12,7	110
3	1	23	12,3	107
3	1	23	10,7	92
3	1	23	10,3	89
4	1	23	12,5	108
4	1	23	8,6	75
4	1	23	11,8	102
5	2	23	13,3	115
5	2	23	10,4	90
5	2	23	12,3	106
6	2	23	11,4	99
6	2	23	10,9	95
7	4	23	10,4	91
7	4	23	13,3	115
7	4	23	9,5	83
8	4	23	13,9	120
8	4	23	12,8	111
8	4	23	12,2	106

Tablo 3. 33. 45 °C için kısa dönem kararlılık çalışması verileri

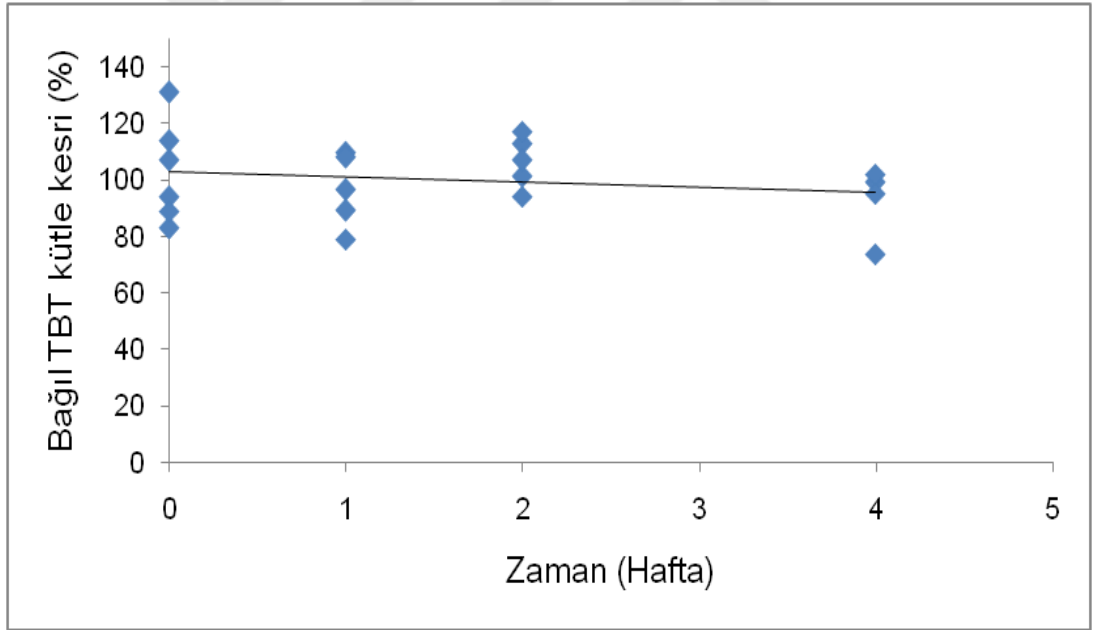
Ünite No	Süre (hafta)	Sıcaklık	TBT (ng/L)	TBT (Bağıl kütle kesri)
1	0	4	10,5	94
1	0	4	9,2	83
1	0	4	14,6	131
2	0	4	11,9	107
2	0	4	9,9	89
2	0	4	12,7	114
9	1	45	10,7	96
9	1	45	9,9	89
10	1	45	12,2	109
10	1	45	8,8	79
10	1	45	12,0	108
11	2	45	12,5	112
11	2	45	11,3	101
11	2	45	11,9	107
12	2	45	10,5	94
12	2	45	13,0	117
13	4	45	8,2	74
14	4	45	11,0	99
14	4	45	11,4	102
14	4	45	10,6	95

Ölçümlerin zamana bağlı grafiği çizildi ve grafiğin eğiminden analitin bozunup bozunmadığına karar verildi. 23 °C ve 45 °C için kısa dönem kararlılık çalışması grafikleri sırasıyla Şekil 3.41 ve Şekil 3.42'de gösterilmiştir.

Kısa dönem kararlılık çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre hem 23 °C hem de 45 °C'lik sıcaklıklarda 4 hafta süre sonunda analitte belirgin bozunma görülmemiştir. Buna rağmen karşılaştırma numuneleri katılımcı laboratuvarlara taşıma süresince 2 - 8 °C arasında kalacak şekilde gönderim yapılmıştır.



Şekil 3. 41. 23 °C için kısa dönem kararlılık çalışması grafiği



Şekil 3. 42. 45 °C için kısa dönem kararlılık çalışması grafiği

### 3.4.2.3. Uzun dönem kararlılık çalışması

CCQM bünyesinde metroloji enstitüleri arasında yapılan uluslararası karşılaştırmalarda katılımcı laboratuvarlara ölçüm için verilen süre genellikle 6 aydır. Bu süre bazen çeşitli teknik gerekçelerden dolayı azalabilir veya artabilir. TBT'nin deniz suyunda kararlılığının sınırlı olması sebebiyle bu karşılaştırmada ölçüm süresi 3 ay olarak planlandı. Şişe seçimi aşamasında yapılan kararlılık çalışmaları

sonucunda 1 litrelik amber şişenin 4 °C'de 3 ay kararlı olduğu tespit edildikten sonra bu karara varıldı.

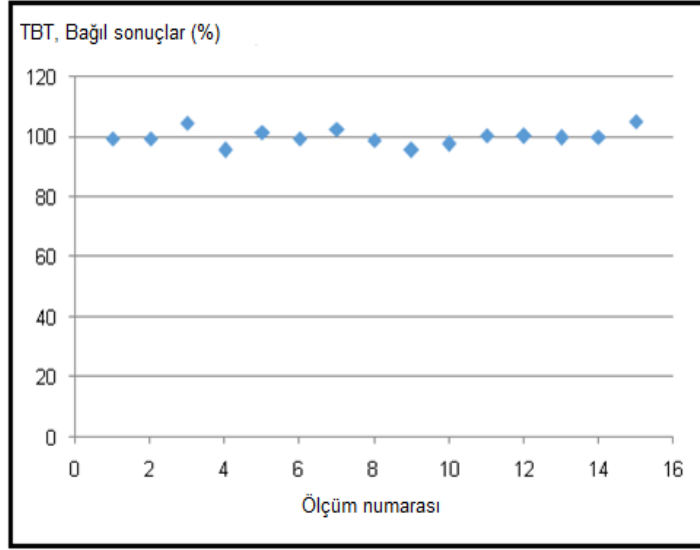
### 3.4.3. Homojenlik çalışması

Karşılaştırma numunelerini hazırlamak için 20 litrelik cam şişe içerisine 16 litre deniz suyu ve hedeflenen derişimde TBT eklendikten sonra homojen hale gelmesi için karıştırıldı. Homojenleştirme işlemleri 2 aşamalı yapıldı. Birinci aşamada 20 litrelik cam şişe içerisine yine cam bir karıştırma çubuğu sokularak 5 saat süre ile karıştırıldı. Daha sonra ise karıştırıcı çubuk cam şişeden çıkarıldı, ağzı kapatıldı ve yatay düzlemde hareket eden bir karıştırıcıda çalkalama usulü ile 2 saat süre ile karıştırıldı. Homojen hale getirilen deniz suyu, 16 adet 1 litrelik amber cam şişelere dolduruldu. Bunlardan 5 tanesi homojenlik ölçümleri için 4 °C'lik dolaba kaldırıldı. 5 adet örnekten 3'er paralel olarak numuneler hazırlandı ve bunlar rastgele bir sıra ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.34'te verilmiştir.

Tablo 3. 34. Deniz suyunda TBT karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları

Şişe numarası	Ölçüm sırası	TBT (ng kg <sup>-1</sup> )	TBT, Bağıl sonuçlar (%)
1	1	7,873	99,292
4	2	7,889	99,497
3	3	8,290	104,554
5	4	7,574	95,529
2	5	8,050	101,534
1	6	7,895	99,577
4	7	8,128	102,508
3	8	7,839	98,865
5	9	7,581	95,609
2	10	7,745	97,689
1	11	7,962	100,424
4	12	7,939	100,127
3	13	7,907	99,726
5	14	7,932	100,040
2	15	8,328	105,030

Deniz suyunda TBT karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları grafiği Şekil 3.43'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 43. Deniz suyunda TBT karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları grafiği

Tablo 3.35'te gösterilen homojenlik çalışması istatistiksel değerlendirmesinde ( $F < F_{ölçütü}$  olduğundan), şişelerin yeterince homojen olduğu ve % 95 güven düzeyinde şişe dolumu sırası veya ölçüm sırası ile ilgili herhangi bir eğilim gözlenmediği sonucuna varılmıştır.

Tablo 3. 35. Deniz suyunda TBT ( $\text{ng L}^{-1}$ ) karşılaştırma örnekleri homojenlik sonuçları istatistiksel değerlendirmesi

Şişe no	Tekrar 1	Tekrar 2	Tekrar 3
1	7,873	7,895	7,962
2	8,050	7,745	8,328
3	8,290	7,839	7,907
4	7,889	8,128	7,939
5	7,574	7,581	7,932

Anova: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
1	3	23,730	7,910	0,002
2	3	24,123	8,041	0,085
3	3	24,035	8,012	0,059
4	3	23,955	7,985	0,016
5	3	23,087	7,696	0,042

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	0,232	4	0,058	1,425	0,295	3,478
Gruplar İçinde	0,408	10	0,041			
Toplam	0,640	14				



#### 3.4.4. Deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırması sonuçları

Deniz suyu matrisinde TBT tayini konusunda 2019 yılında TÜBİTAK UME olarak düzenlediğimiz uluslararası karşılaştırmaya katılım sağlayan ülkelerin metroloji enstitüleri Tablo 3.36'da gösterilmiştir. Tayland ve Litvanya metroloji enstitüleri karşılaştırmaya katılım sağlayacakları yönünde kayıt yaptırmış olsalar da sonuç raporlamamışlardır. Slovenya metroloji enstitüsü ise karşılaştırma için belirlenen raporlama süresinden sonra sonuç göndermiştir.

Tablo 3. 36. Deniz suyunda TBT karşılaştırmasına katılan ülkeler

Ülke	Sonuç Raporlama Tarihi
Türkiye	30.01.2020
Çin	23.01.2020
Fransa	31.01.2020
Rusya	07.02.2020
Slovenya	30.06.2020
Tayland	-
Litvanya	-

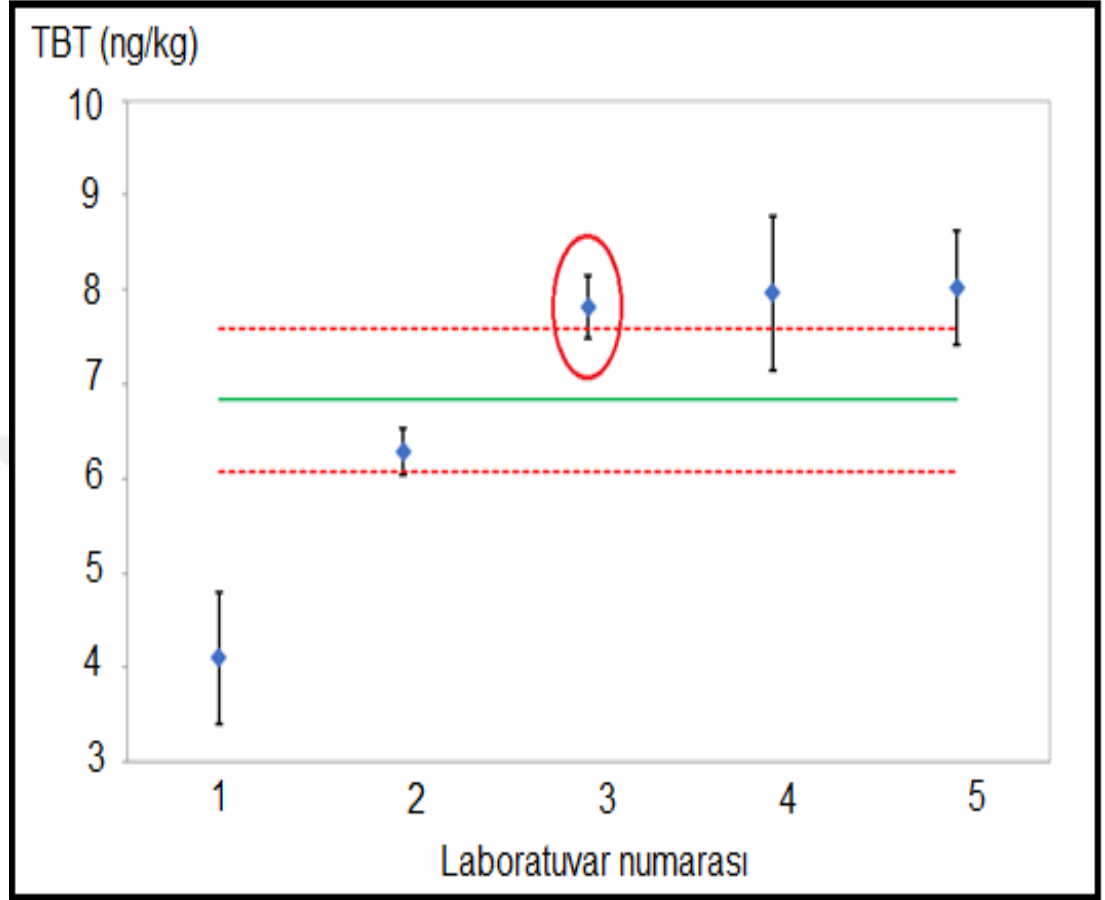
Deniz suyunda TBT karşılaştırması süreci Tablo 3.37'de gösterilen takvim ile yürütülmüştür.

Tablo 3. 37. Deniz suyunda TBT karşılaştırması takvimi

Takvim	Durum
Eylül 2017	CCQM inorganik analiz çalışma grubunda karşılaştırmanın sunumu
Nisan 2018	CCQM inorganik analiz çalışma grubunda karşılaştırmanın tartışılması
Ocak 2019	Katılımcılara çağrı
31 Ağustos 2019	Kayıt son günü
Ekim 2019	Karşılaştırma örneklerinin katılımcılara gönderimi
31 Ocak 2020	Sonuç raporlama son günü

Şekil 3.44'te gösterilen deniz suyunda TBT karşılaştırması sonuçlarına göre katılımcı 5 laboratuvardan 4 tanesi başarılı 1 tanesi başarısız olmuştur. TÜBİTAK UME'nin sonucu kırmızı daire içine alınarak gösterilmiştir. Yapılan ölçüm ile ilgili hesaplamaların detayları ve ham verilere örnek teşkil edecek bölümü Tablo B.4, Tablo B.5 ve Tablo B.6'da verilmiştir. Karşılaştırmada elde edilen bu sonuç

sayesinde TÜBİTAK UME deniz suyunda TBT analizinde yetkinliğini uluslararası alanda kanıtlamış olmaktadır.



Şekil 3. 44. Deniz suyunda TBT karşılaştırması sonuçlarının grafiksel gösterimi

### 3.5. İzmit Körfezi Deniz Suyu Ölçümleri

Avrupa Su Çerçeve Direktifine TBT ile ilgili limit eklendikten sonra bir çok Avrupa ülkesi yüzey sularında bu kirleticiyi izleme programlarına başlamıştır. Bu bağlamda Türkiye'de İzmit Körfezi bölgesinde deniz suyunda TBT, DBT ve MBT ölçümleri yapmak hedeflenmiştir. Bu amaçla İzmit Körfezi'nde belirlenen Tablo 3.38'da koordinatları verilen Şekil A.1'deki haritada gösterilen 13 örnek alma istasyonundan Ağustos 2018, Aralık 2018 ve Nisan 2019 tarihlerinde deniz suyu örnekleri toplanmış ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sadece Aralık 2018 döneminde 13 nolu istasyondan örnek alımı yapılamamıştır. Örnek alma işlemleri Şekil A.2'de gösterilen TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) bünyesindeki Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'ne ait gemi ile yapılmıştır. Deniz yüzeyinin 1 metre altından alınan deniz suyu örnekleri 1 litrelik amber cam şişelere konularak ölçüme kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Tablo 3. 38. İzmit Körfezi örnek alma istasyonları koordinat bilgisi

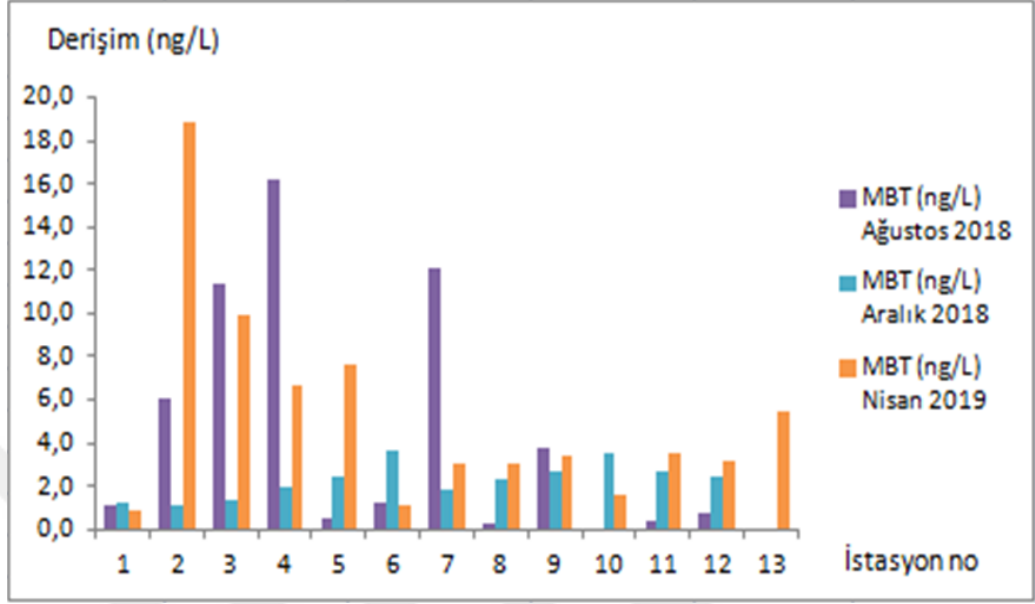
İstasyon numarası	Koordinat
1	40°44.248'N 029°54.795'E
2	40°44.718'N 029°51.270'E
3	40°44.010'N 029°46.990'E
4	40°44.130'N 029°46.050'E
5	40°44.450'N 029°42.300'E
6	40°43.300'N 029°37.000'E
7	40°44.733'N 029°37.450'E
8	40°45.983'N 029°37.039'E
9	40°45.284'N 029°31.619'E
10	40°45.880'N 029°27.630'E
11	40°44.802'N 029°27.202'E
12	40°43.692'N 029°28.000'E
13	40°44.000'N 029°21.002'E

İzmit Körfezinde belirlenen istasyonlarda farklı dönemlere ait MBT ölçüm sonuçları ve yıllık ortalama Tablo 3.39'da verilmiştir.

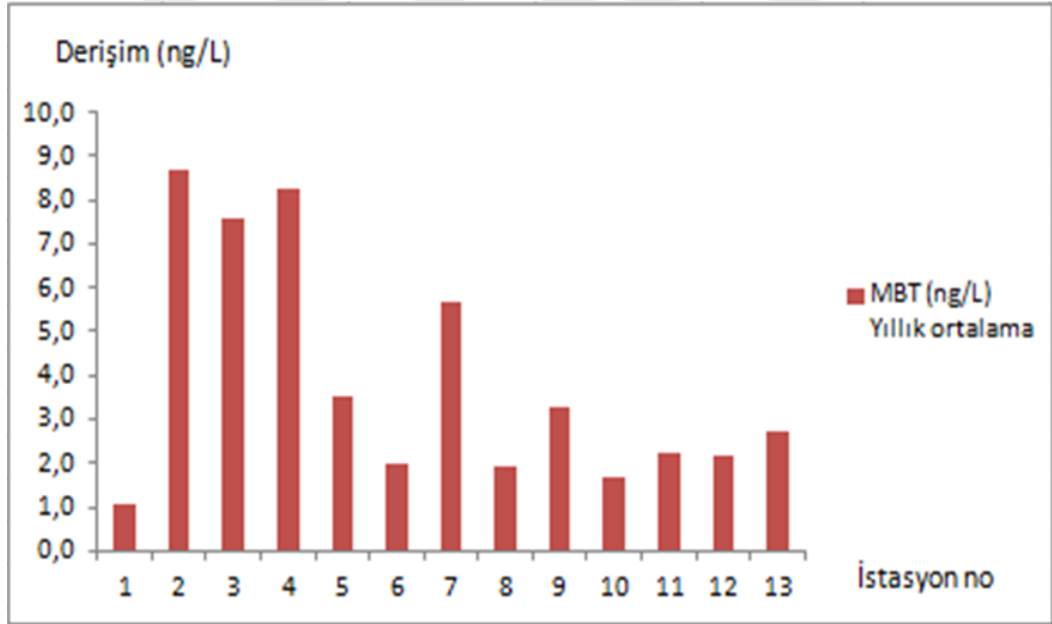
Tablo 3. 39. Farklı dönemlerdeki MBT sonuçları ve yıllık ortalama

İstasyon no	MBT (ng L <sup>-1</sup> )			Yıllık ortalama
	Ağustos 2018	Aralık 2018	Nisan 2019	
1	1,1	1,2	0,9	1,1
2	6,0	1,1	18,9	8,7
3	11,4	1,4	9,9	7,6
4	16,2	1,9	6,6	8,3
5	0,5	2,4	7,7	3,5
6	1,2	3,7	1,2	2,0
7	12,2	1,9	3,1	5,7
8	0,3	2,4	3,1	1,9
9	3,8	2,7	3,4	3,3
10	< 0,3	3,5	1,6	1,7
11	0,4	2,7	3,6	2,2
12	0,8	2,5	3,2	2,2
13	< 0,3	-	5,4	2,7

İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki MBT sonuçları grafiği ve yıllık ortalama grafiği sırasıyla Şekil 3.45 ve Şekil 3.46'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 45. İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki MBT sonuçları grafiği



Şekil 3. 46. İzmit Körfezi'nde MBT yıllık ortalama grafiği

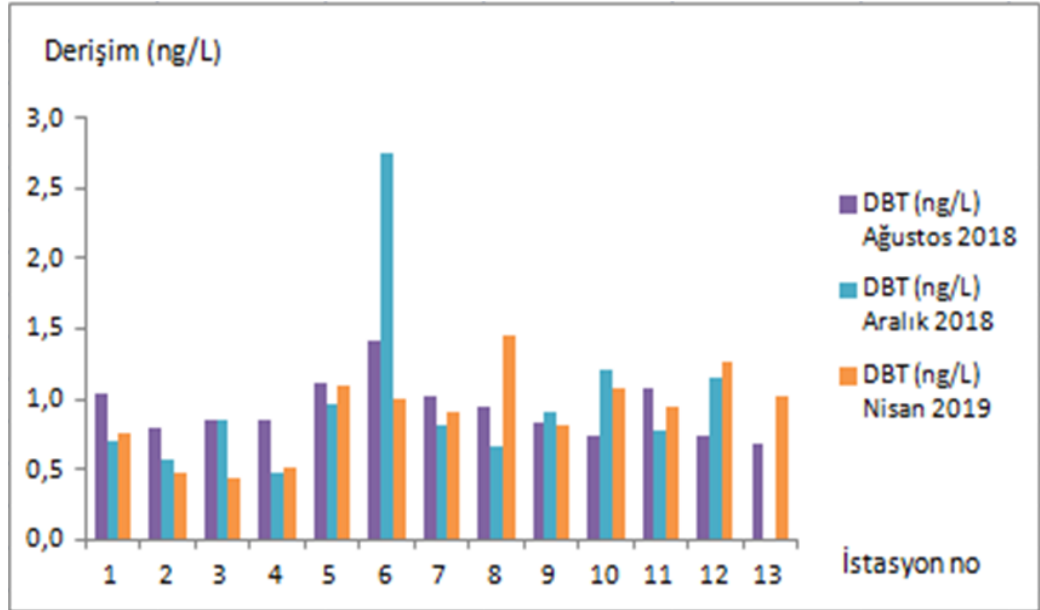
Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre Nisan ayında 2, 3, 4 ve 5 nolu istasyonlardaki MBT derişimi diğer istasyonlara göre daha fazla çıkmıştır. Benzer şekilde Ağustos ayında 2, 3, 4 ve 7 nolu istasyonlarda MBT derişimi diğer istasyonlara göre daha fazla çıkmıştır. Genel olarak en düşük MBT derişimi Aralık ayına ait sonuçlarda gözlemlenmektedir. Elde edilen değerler  $< 0,3$  ile  $18,9 \text{ ng L}^{-1}$  arasındadır.

İzmit Körfezinde belirlenen istasyonlarda farklı dönemlere ait DBT ölçüm sonuçları ve yıllık ortalama Tablo 3.40'ta verilmiştir.

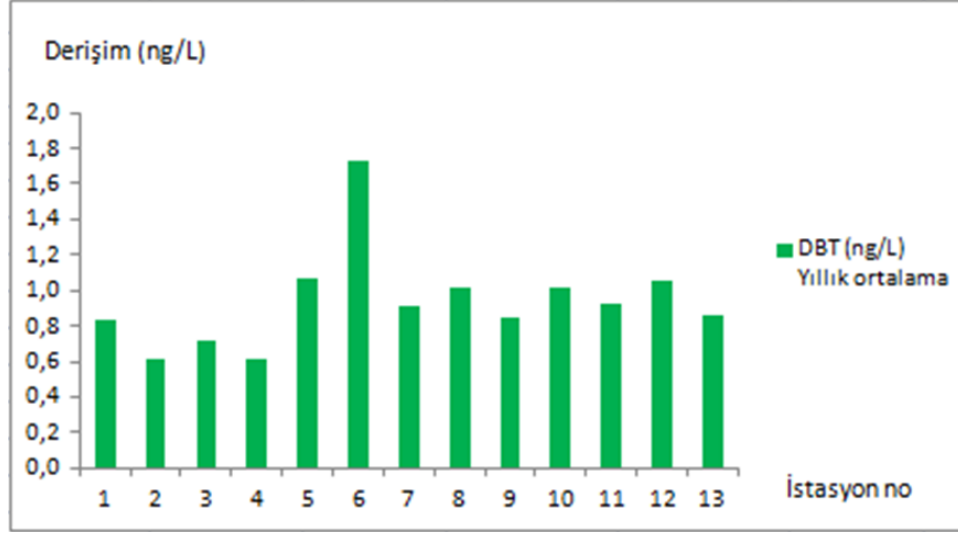
Tablo 3. 40. Farklı dönemlerdeki DBT sonuçları ve yıllık ortalama

İstasyon no	DBT (ng L <sup>-1</sup> )			Yıllık ortalama
	Ağustos 2018	Aralık 2018	Nisan 2019	
1	1,0	0,7	0,8	0,8
2	0,8	0,6	0,5	0,6
3	0,9	0,9	0,4	0,7
4	0,9	0,5	0,5	0,6
5	1,1	1,0	1,1	1,1
6	1,4	2,8	1,0	1,7
7	1,0	0,8	0,9	0,9
8	0,9	0,7	1,5	1,0
9	0,8	0,9	0,8	0,9
10	0,7	1,2	1,1	1,0
11	1,1	0,8	0,9	0,9
12	0,7	1,2	1,3	1,1
13	0,7	-	1,0	0,9

İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki DBT sonuçları grafiği ve yıllık ortalama grafiği sırasıyla Şekil 3.47 ve Şekil 3.48'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 47. İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki DBT sonuçları grafiği



Şekil 3. 48. İzmit Körfezi'nde DBT yıllık ortalama grafiği

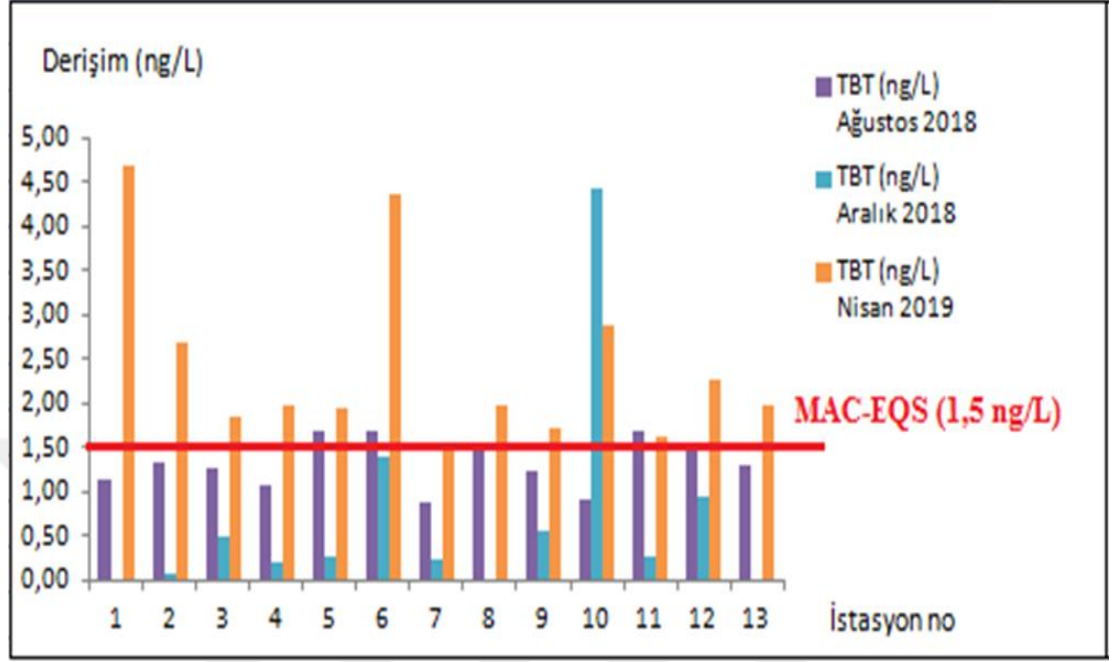
Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre Ağustos, Aralık ve Nisan aylarına ait DBT sonuçlar arasında anlamlı derecede fark görülmektedir. Aralık ayında 6 nolu istasyondan elde edilen DBT derişimi diğer tüm verilerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen değerler 0,4 ile 2,8 ng L<sup>-1</sup> arasındadır.

İzmit Körfezinde belirlenen istasyonlarda farklı dönemlere ait TBT ölçüm sonuçları ve yıllık ortalama Tablo 3.41'de verilmiştir.

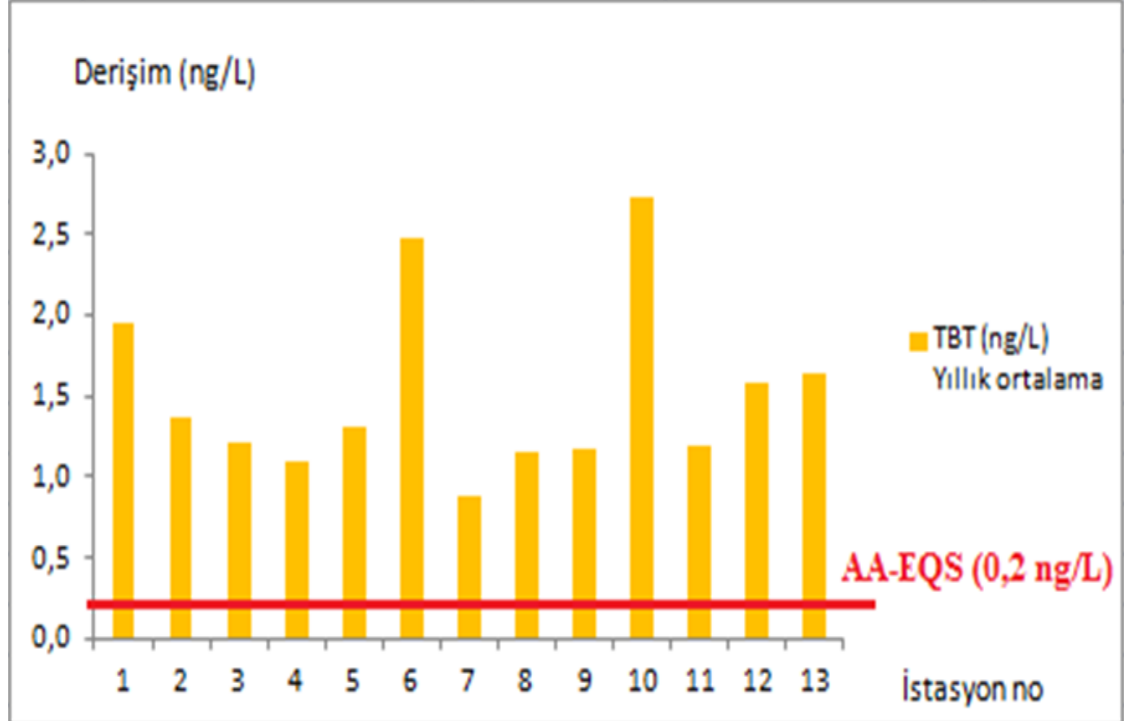
Tablo 3. 41. Farklı dönemlerdeki TBT sonuçları ve yıllık ortalama

İstasyon no	TBT (ng L <sup>-1</sup> )			Yıllık ortalama
	Ağustos 2018	Aralık 2018	Nisan 2019	
1	1,1	< 0,06	4,7	1,9
2	1,3	0,1	2,7	1,4
3	1,3	0,5	1,9	1,2
4	1,1	0,2	2,0	1,1
5	1,7	0,3	1,9	1,3
6	1,7	1,4	4,4	2,5
7	0,9	0,2	1,5	0,9
8	1,5	< 0,06	2,0	1,2
9	1,2	0,6	1,7	1,2
10	0,9	4,4	2,9	2,7
11	1,7	0,3	1,6	1,2
12	1,5	1,0	2,3	1,6
13	1,3	-	2,0	1,6

İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki TBT sonuçları grafiği ve yıllık ortalama grafiği sırasıyla Şekil 3.49 ve Şekil 3.50'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 49. İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerdeki TBT sonuçları grafiği



Şekil 3. 50. İzmit Körfezi'nde TBT yıllık ortalama grafiği

Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre en yüksek TBT derişimlerine Nisan ayına ait ölçümlerde rastlanmıştır. Özellikle Nisan ayına ait 1 ve 6, Aralık ayına ait 10 nolu

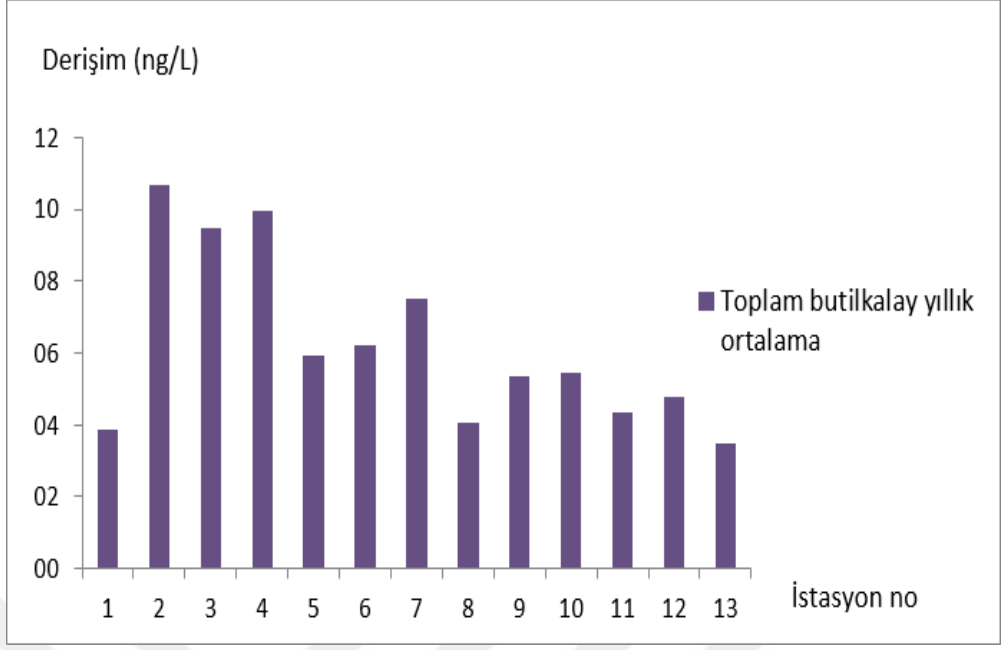
istasyonlarda ölçülen TBT derişimi diğerlerinden daha yüksektir. Avrupa Komisyonunun ilgili Su Çerçeve Direktifinde belirtilen yıllık ortalama değer olan 0,2 ng L<sup>-1</sup> ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında tüm istasyonların yıllık ortalama TBT derişimleri belirtilen değerden 4 ile 14 kat arasında değişen oranlarda yüksek sonuçlara sahip olduğu görülmüştür. İstasyonların yıllık ortalama TBT derişimleri değerlendirildiğinde 6 ve 10 nolu istasyonların sonuçları diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte aynı direktifte yer alan diğer bir sınır değer tekli ölçümler için olan 1,5 ng L<sup>-1</sup> ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, yapılan toplam 38 ölçümden (Ağustos 13, Aralık 12 ve Nisan 13 istasyon) 17'sinde 1,5 ng L<sup>-1</sup>'den yüksek derişimde TBT sonuçları elde edilmiştir. Elde edilen değerler < 0,06 ile 4,7 ng L<sup>-1</sup> arasındadır.

Tablo 3. 42. Farklı dönemlerdeki toplam butilkalay sonuçları ve yıllık ortalama

İstasyon no	Toplam butilkalay (ng L <sup>-1</sup> )			Yıllık ortalama
	Ağustos 2018	Aralık 2018	Nisan 2019	
1	3,3	1,9	6,4	3,9
2	8,2	1,8	22,1	10,7
3	13,5	2,8	12,2	9,5
4	18,2	2,6	9,1	10,0
5	3,4	3,7	10,7	5,9
6	4,3	7,8	6,5	6,2
7	14,1	2,9	5,5	7,5
8	2,7	3,0	6,5	4,1
9	5,9	4,2	5,9	5,3
10	1,7	9,1	5,5	5,4
11	3,2	3,7	6,2	4,4
12	3,1	4,6	6,7	4,8
13	2,0	-	8,4	3,5

Tablo 3. 42'de verilen farklı dönemlerdeki toplam butilkalay sonuçlarına göre bağıl olarak yüksek değerler Ağustos 2018 tarihinde, düşük değerler ise Aralık 2018 tarihinde toplanan örneklerden elde edilmiştir. Bununla birlikte yıllık ortalama değerleri verilerine göre en yüksek toplam butil kalay sonuçları 2, 3 ve 4 nolu istasyonlardan alınmıştır. 2 nolu istasyon kıyıya çok yakın bir lokasyon olması ile diğer istasyonlardan ayrılırken, 3 ve 4 nolu istasyonlar ise petrokimya fabrikalarının yoğun olduğu bölgeye yakınlığı dikkat çekmektedir. Şekil 3.51'de İzmit Körfezi'nde toplam butilkalay yıllık ortalama sonuçları grafiği gösterilmiştir.





Şekil 3. 51. İzmit Körfezi'nde toplam butilkalay yıllık ortalama

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında deniz suyunda tributikalay, dibutikalay ve monobutikalay için hassas ve yüksek doğrulukta yeni bir metodunun geliştirilmesi ve İzmit Körfezi'nde bu bileşiklerin ölçümleri yapılmıştır. Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda sunulmuştur;

- Katı faz ekstraksiyon ile suda TBT için en yüksek ön deriştirmeyi elde etmek için Phenomenex Strata C18-E ve Strata X kartuşları ile farklı polaritedeki solventleri elusyon amaçlı test edildi. En yüksek verim Strata C18-E kartuşu kullanılarak ve elusyon soventi tetrahidrofuran olduğunda elde edilmiştir. Gelecekte çalışmanın devamında, bu ekstraksiyon işlemi deniz suyu numunelerine uygulanarak gerçek numelerde GC-ICPMS metodu ile ölçümler yapılarak geçerli kılma parametreleri ortaya konulabilir.
- Avrupa Metroloji Araştırma Programı (EMRP) projelerinden "Avrupa Su Çerçeve Direktifi kapsamında kritik kirleticileri izlemek için izlenebilir ölçümler" konulu proje kapsamında suda TBT analizi için düzenlenen laboratuvarlar arası karşılaştırmaya katılım sağlandı. Yapılan çalışmalar Accreditation and Quality Assurance dergisinde "An Interlaboratory Comparison on Whole Water Samples" başlıklı makalede yayınlanmıştır.
- ISC Science firmasından temin edilen <sup>119</sup>Sn izotopça zenginleştirilmiş TBT standartının % izotop dağılımları ve kalay atom ağırlığı belirsizlikleri ile birlikte hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar Talanta dergisinde "Towards Tributyltin Quantification in Natural Water at the Environmental Quality Standard Level Required by the Water Framework Directive" başlıklı makalede yayınlanmıştır.
- GC-ICPMS metodu ile yüksek hacim enjeksiyonu optimum şartlarının belirlenmesi amacıyla buharlaşma süresi, buharlaşma sıcaklığı, taşıyıcı akışı ve enjeksiyon hızı parametreleri hem klasik metot ile hem de bir Deneysel Tasarım (DOE) yaklaşımı olan Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile çalışıldı. Yanıt Yüzey metodundan elde edilen optimum şartlar metot geçerli kılma (validasyon), deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırması ve İzmit Körfezi'ndeki deniz suyu örneklerinin ölçümlerinde uygulandı.
- Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS metodu kullanılarak geliştirilen metot Avrupa Su Çerçeve Direktifi'nin (WFD) TBT için koyduğu Çevresel Kalite

Standartları (EQS) değerlerine ulaşılmıştır. Yeni metodun geliştirilmesi sürecinde ölçüm için gerekli numune hacmi 1 litreden 12 mL'ye indirilerek iyileştirme sağlanmıştır. Düşük örnek hacmi ile ölçüm yapabilmek fazla sayıda örneği eş zamanlı hazırlayabilmeyi mümkün kılar. Yapılan metot geçerli kılma ile algılama sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), tekrarlanabilirlik, ara kesinlik ve gerçeklik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar Journal of Chromatography A dergisinde "Quantification of Tributyltin in Seawater Using Triple Isotope Dilution Gas Chromatography – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Achieving High Accuracy and Complying with European Water Framework Directive Limits" başlıklı makalede yayınlanmıştır.

- TBT, DBT ve MBT'nin metrolojik izlenebilirliğinin sağlanması amacıyla Kantitatif Nükleer Manyetik Rezonans (Q-NMR) tekniği kullanılarak bu bileşiklerin klor tuzlarının saflık tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede ISO/IEC 17025 gereğince ölçümlerin izlenebilirliği de sağlanmıştır.

- CCQM (Madde Miktarı Danışma Komitesi: Kimya ve Biyolojide Metroloji) inorganik analiz çalışma grubu bünyesinde deniz suyunda TBT uluslararası karşılaştırması düzenlenmiştir. Bu karşılaştırmada elde edilen başarılı sonuç sayesinde TÜBİTAK UME'nin bu test için ölçüm kabiliyeti uluslararası alanda kabul edilmiştir.

- İlk defa İzmit Körfezi'nde farklı dönemlerde toplanan deniz suyu örneklerinde TBT, DBT ve MBT ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Avrupa Çevre Direktifi'nin koyduğu sınır değeri olan  $0,2 \text{ ng L}^{-1}$  ile kıyaslandığında tüm örnek alma istasyonlarının yıllık ortalama TBT derişimleri 4 ile 14 kat arasında değişen yüksek sonuçlara sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte aynı direktifte yer alan diğer bir sınır değeri olan  $1,5 \text{ ng L}^{-1}$  ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, yapılan toplam 38 ölçümden 17'sinde daha yüksek derişimde TBT sonuçları elde edilmiştir. Avrupa'nın birçok gelişmiş ülkesinde olduğu gibi ülkemizde de bu kirleticilerin sürekli izlenmesi önem arz etmektedir.

## KAYNAKLAR

Aguerre S., Lespes G., Desauziers V., Potin-Gautier M., Speciation of Organotins in Environmental Samples by SPME-GC: Comparison of Four Specific Detectors: FPD, PFPD, MIP-AES and ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 263–269.

Alasonati E., Fabbri B., Fettig I., Yardin C., Busto M.E.D.C., Richter J., Philipp R., Fiscaro P., Experimental Design for TBT Quantification by Isotope Dilution SPE–GC–ICP–MS Under the European Water Framework Directive, *Talanta*, 2015, **134**, 576–586.

Alasonati E., Fettig I., Richter J., Philipp R., Milacic R., Scancar J., Zuliani T., Tunç M., Bilsel M., Fiscaro P., Towards Tributyltin Quantification in Natural Water at the Environmental Quality Standard Level Required by the Water Framework Directive, *Talanta*, 2016, **160**, 499–511.

Al-Shatri M. A., Nuhu A. A., Basheer C., Al-Arfaj A., Al-Tawabini B., Assessment of Tributyltin and Triphenyltin Compounds and Their Main Degradation Products in Saudi Coastal Waters, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2015, **40**(10), 2959–2967.

Ay Ü., Determination of Organic and Inorganic Tin Compounds by Molecular Emission Cavity Analysis (International Atomic Agency, UNEP 5746/EP projesi), Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1992, 24284.

Barwick V., Bravo P. P. M., Ellison S. L. R., Engman J., Gjengedal E. L. F., Lund U. O., Magnusson B., Muller H., Patriarca M., Pohl B., Robouch P., Sibbesen L. P., Theodorsson E., Vanstapel F., Vercruyse I., Yilmaz A., Omeroglu P. Y., Örnemark U., *Eurachem Guide: the Fitness for Purpose of Analytical Methods, a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A laboratory Guide to method Validation and related Topics*, 2nd ed., Eurachem, 2014.

Beauchemin D., *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2020.

Beceiro-Gonzalez E., Guimaraes A., Alpendurada M. F., Optimization of a Headspace-Solid-Phase Microextraction Method for Simultaneous Determination of Organometallic Compounds of Mercury, Lead and Tin in Water by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 5563–5569.

Bennett R. F., De Mora S. J., *Tributyltin: A Case Study of an Environmental Contaminant*, *Cambridge Environmental Chemistry Series*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.

Bermejo-Barrera P., Anllo-Sendín R., Cantelar-Barbazán M., Bermejo-Barrera A., Selective Preconcentration and Determination of Tributyltin in Fresh Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 837–839.

Bezerra M. A., Ferreira S. L. C., Novaes C. G., dos Santos A. M. P., Valasques G. S., da Mata Cerqueira U. M. F., dos Santos Alves J. P., Simultaneous Optimization of Multiple Responses and Its Application in Analytical Chemistry – A review, *Talanta*, 2019, **194**, 941–959.

Birjandi A. P., Bidari A., Rezaei F., Hosseini M. R. M., Assadi Y., Speciation of Butyl and Phenyltin Compounds Using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction and Gas Chromatography-Flame Photometric Detection, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1193**, 19–25.

Botana J. C., Rodriguez R. R., Diaz A. M. C., Ferreira R. A. L., Torrijos R. C., Pereiro I. R., Fast and Simultaneous Determination of Tin and Mercury Species Using SPME, Multicapillary Gas Chromatography and MIP-AES Detection, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 904-907.

Brandli R. C., Breedveld G. D., Cornelissen G., Tributyltin Sorption to Marine Sedimentary Black Carbon and to Amended Activated Carbon, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2009, **28**, 503-508.

Burton E. D., Phillips I. R., Hawker, D. W., Sorption and Desorption Behavior of Tributyltin with Natural Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** (24), 6694-6700.

Cacho J. I., Campillo N., Vinas P., Hernandez-Cordoba M., Headspace Sorptive Extraction for the Analysis of Organotin Compounds Using Thermal Desorption and Gas Chromatography with Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2013, **1279**, 1–6.

Callao M. P., Multivariate Experimental Design in Environmental Analysis, *Trends Anal. Chem.*, 2014, **62**, 86–92.

Camino-Sánchez F. J., Zafra-Gómez A., Oliver-Rodríguez B., Ruiz-Naranjo I., Ruiz-García J., Vílchez J. L., Validation of a Method for the Determination of Tributyltin in Sea Water by Stir Bar Sorptive Extraction–Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1263**, 4–20.

Carlier-Pinasseau C., Lespes G., Astruc M., Determination of Butyl- and Phenyltin Compounds in Sediments by GC-FPD After NaBEt(4) Ethylation, *Talanta*, 1997, **44** (7), 1163-1171.

CEN/TS 16692, Water quality - Determination of Tributyltin (TBT) in Whole Water Samples - Method Using Solid Phase Extraction (SPE) with SPE Disks and Gas Chromatography with Triple Quadrupole Mass Spectrometry, *European Committee for Standardization*, Brussels, 2015.

Centineo G., Blanco-González E., Sanz-Medel A., Multielemental Speciation Analysis of Organometallic Compounds of Mercury, Lead and Tin in Natural Water Samples by Headspace-Solid Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 2004, **1034**, 191–197.

Centineo G., Rodríguez-González P., González E. B., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Cardona N. F., Mares J. L. A., Nebot S. B., Isotope Dilution GC-MS Routine Method for the Determination of Butyltin Compounds in Water, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 908–914.

Chau Y. K., Maguire R. J., Brown M., Yang F., Batchelor S. P., Thompson J. A. J., Occurrence of Butyltin Compounds in Mussels in Canada, *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, **11**, 903–912.

Cima F., Craig P. J., Harrington C. F., *Organometallic Compounds in the Environment*, 2 nd ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.

Cole R. F., Mills G. A., Bakir A., Townsend I., Gravell A., Fones G. R., A Simple, Low Cost GC/MS Method for the Sub-nanogram per Litre Measurement of Organotins in Coastal Water, *MethodsX*, 2016, **3**, 490–496.

Cole R. F., Mills G. A., Parker R., Bolam T., Birchenough A., Kröger S., Fones G. R., Trends in the Analysis and Monitoring of Organotins in the Aquatic Environment, *Trends Environ. Anal. Chem.*, 2015, **8**, 1-11.

Colombini V., Bancon-Montigny C., Yang L., Maxwell P., Sturgeon R. E., Mester Z., Headspace Single-Drop Microextraction for the Detection of Organotin Compounds, *Talanta*, 2004, **63**, 555–560.

Çoruh T., Yılmaz A., Demirtaş A., Ekmekci K., Topal K., Tunç M., Ömeroğlu P. Y., *Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Kılavuzu*, TÜRKAK, 1. baskı, 2019.

De Laeter J. R., Böhlke J. K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R., Taylor P. D. P., Atomic Weights of the Elements: Review 2000, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75** (6), 683-800.

Devos C., David F., Sandra P., A New Validated Analytical Method for the Determination of Tributyltin in Water Samples at the Quantification Level Set by the European Union, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1261**, 151–157.

Devosa C., Vliegen M., Willaert B., David F., Moens L., Sandra P., Automated Headspace-Solid-Phase Microextraction–Retention Time Locked-Isotope Dilution Gas Chromatography–Mass Spectrometry for the Analysis of Organotin Compounds in Water and Sediment Samples, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1079**, 408–414.

Dowson P. H., Bubb J., M., Lester J., N., Persistence and Degradation Pathways of Tributyltin in Freshwater and Estuarine Sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 1996, **42**, 551–562.

Encinar J. R., Villar M. I. M., Santamaria V. G., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Simultaneous Determination of Mono-, Di-, and Tributyltin in Sediments by Isotope Dilution Analysis Using Gas Chromatography-ICPMS, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 3174-3180.

Evans O., Kauffman P., Vonderheide A. P., Wymer L. J., Morgan J. N., The Determination of Pesticidal and Non-Pesticidal Organotin Compounds in Water Matrices by in situ Ethylation and Gas chromatography with Pulsed Flame Photometric Detection, *Microchem. J.*, 2009, **92**, 155–164.

Fent K., Ecotoxicology of Organotin Compounds., *Crit. Rev. Toxicol.*, 1996, **26** (1), 3–117.

Ferreira S. L. C., Lemos V. A., de Carvalho V. S., da Silva E. G. P., Queiroz A. F.S., Felix C. S. A., da Silva D. L. F., Dourado G. B., Oliveira R. V., Multivariate Optimization Techniques in Analytical Chemistry - an overview, *Microchem. J.*, 2018, **140**, 176–182.

Finnegan C., Ryan D., Enright A. M., Garcia-Cabellos G., A Review of Strategies for the Detection and Remediation of Organotin Pollution, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 2018, **48** (1), 77-118.

Frank C., Rienitz O., Swart C., Schiel D., Improving Species-Specific IDMS: the Advantages of Triple IDMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 1913–1919.

Gomez-Ariza J. L., Morales E., Giraldez I., Spatial Distribution of Butyltin and Phenyltin Compounds on the Huelva Coast (Southwest Spain), *Chemosphere*, 1998, **37**, 937–950.

Graceli J.B., Sena G. C., Lopes P. F. I., Zamprogno G. C., da Costa M. B., Godoi A. F. L., dos Santos D. M., de Marchi M. R. R., dos Santos Fernandez M. A., Organotins: A Review of Their Reproductive Toxicity, Biochemistry, and Environmental Fate. *Reprod. Toxicol.*, 2013, **36**, 40–52.

Haak P. W., The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints, *Proceedings of the International One-Day Symposium on Anti-Fouling Paints for Ocean-Going Vessels*, 21 Şubat 1996.

Hashimoto S., Watanabe M., Noda Y., Hayashi T., Kurita Y., Takasu Y., Otsuki A., Concentration and Distribution of Butyltin Compounds in a Heavy Tanker Route in the Strait of Malacca and Tokyo Bay. *Mar. Environ. Res.*, 1998, **45**, 169–177.

Hoch M., Organotin Compounds in the Environment: An Overview, *Appl. Geochem.*, 2001, **16**, 719-743.

Horiguchi T., Ohta Y., Urushitani H., Lee J. H., Park J. C., Cho H. S., Shiraishi H., Vas Deferens and Penis Development in the Imposex-Exhibiting Female Rock Shell, *Thais Clavigera*. *Mar. Environ. Res.*, 2012, **76**, 71-79.

Hu J., Pagliano E., Hou X., Zheng C., Yang L., Mester Z., Sub-ppt Determination of Butyltins, Methylmercury and Inorganic Mercury in Natural Waters by Dynamic Headspace in-tube Extraction and GC-ICPMS Detection, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 2447–2454.

ISO 17034, General requirements for the competence of reference material producers, *International Organization for Standardization*, Geneva, 2016.

ISO/IEC 17025, Test ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Genel Şartlar, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2017.

Jiang G. B., Zhou Q. F., Liu J. Y., Wu D. J., Occurrence of Butyltin Compounds in the Waters of Selected Lakes, Rivers and Coastal Environments from China, *Environ. Pollut.*, 2001, **115**, 81–87.

Jiang G., Liu J., Yang K., Speciation Analysis of Butyltin Compounds in Chinese Seawater by Capillary Gas Chromatography with Flame Photometric Detection

using in-situ Hydride Derivatization Followed by Head Space Solid-Phase Micro Extraction, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **421**, 67–74.

Kim N. S., Hong S. H., Yim U. H., Shin K. H., Shim W. J., Temporal Changes in TBT Pollution in Water, Sediment, and Oyster from Jinhae Bay After the Total Ban in South Korea, *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, **86**, 547-554.

Kurihara R., Rajendran R. B., Tao H., Yamamoto I., Hashimoto S., Analysis of Organotins in Seawater of the Southern Ocean and Suruga Bay, Japan, by Gas Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2007, **26**(4), 647-654.

Lam N. H., Jeong H., Kang S., Kim D., Ju M., Horiguchi T., Cho H., Organotins and New Antifouling Biocides in Water and Sediments from Three Korean Special Management Sea Areas Following Ten Years of Tributyltin Regulation: Contamination Profiles and Risk Assessment, *Mar. Pollut. Bull.*, 2017, **121** 302–312.

LeGac M., Lespes G., Potin-Gautier M., Rapid Determination of Organotin Compounds by Headspace Solid-Phase Microextraction, *J. Chromatogr. A*, 2003, **999**, 123–134.

Liu L. L., Wang J. T., Chung K. N., Leu M. Y., Meng P. J., Distribution and Accumulation of Organotin Species in Seawater, Sediments and Organisms Collected From a Taiwan Mariculture Area, *Mar. Pollut. Bull.*, 2011, **63**, 535-540.

Mao X., Fan W., He M., Chen B., Hu B., C<sub>18</sub>-Coated Stir Bar Sorptive Extraction Combined with HPLC-ICP-MS for the Speciation of Butyltins in Environmental Samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 162–171.

Meija J., Coplen T. B., Berglund M., Brand W. A., De Bièvre P., Groning M., Holden N. E., Irrgeher J., Loss. D. R., Walczyk T., Prohaska T., Atomic Weights of the Elements 2013, *Pure Appl. Chem.*, 2016, **88** (3), 265-291.

Meija J., Coplen T. B., Berglund M., Brand W. A., De Bièvre P., Groning M., Holden N. E., Irrgeher J., Loss. D. R., Walczyk T., Prohaska T., Isotopic Compositions of the Elements 2013, *Pure Appl. Chem.*, 2016, **88** (3), 293-306.

Menditto, A., Patriarca, M., & Magnusson, B., Understanding the Meaning of Accuracy, Trueness and Precision, *Accred. Qual. Assur.*, 2006, **12** (1), 45–47.

Meyer V., R., Measurement Uncertainty, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1158**, 15 – 24.

Michel P., Averty B., Andral B., Chiffolleau J. F., Galgani F., Tributyltin Along the Coast of Corsica (Western Mediterranean): A Persistent Problem, *Mar. Pollut. Bull.*, 2001, **42** (11), 1128–1132.

Mol H. G. J., Janssen H. G., Cramers C. A., Brinkman U., A., T., Large-Volume Injection in Gas Chromatographic Trace Analysis using Temperature-Programmable (PTV) Injectors, *Trends Anal. Chem.*, 1996, **15** (4), 206-214.

Monperrus M., Tessier E., Veschambre S., Amouroux D., Donard O., Simultaneous Speciation of Mercury and Butyltin Compounds in Natural Waters and Snow by Propylation and Species-Specific Isotope Dilution Mass Spectrometry Analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 854–862.



Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 7 th ed., John Wiley & Sons Ltd, New York, 2008.

MoscOSO-Pérez C., Fernández-González V., Moreda-Pineiro J., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., Determination of Organotin Compounds in Waters by Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry Under the European Water Framework Directive, *J. Chromatogr. A*, 2015, **1385**, 85–93.

Myers R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook C. M., *Response Surface Methodology : Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 4 th ed., Wiley, 2016.

Nemanic T. M., Milacic R., Scancar J., A Survey of Organotin Compounds in the Northern Adriatic Sea, *Water Air Soil Pollut.*, 2009, **196**, 211-224.

Neng N. R., Santalla R. P., Nogueira J. M. F., Determination of Tributyltin in Environmental Water Matrices Using Stir Bar Sorptive Extraction with In-Situ Derivatisation and Large Volume Injection-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Talanta*, 2014, **126**, 8–11.

Nichols D. S., Jordan T. B., Kerr N., Determination of Tributyltin in Marine Sediment and Waters by Pressurised Solvent Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 2993–2998.

Ohji M., Arai T., Midorikawa S., Harino H., Masuda R., Miyazaki N., Distribution and Fate of Organotin Compounds in Japanese Coastal Waters, *Water Air Soil Pollut.*, 2007, **178**, 255–265.

Omae I., Organotin Antifouling Paints and Their Alternatives. *Appl. Organometal. Chem.*, 2003, **17** (2), 81–105.

Pagliano E., Mester Z., Meija J., Reduction of Measurement Uncertainty by Experimental Design in High-Order (Double, Triple, and Quadruple) Isotope Dilution Mass Spectrometry: Application to GC-MS Measurement of Bromide, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 2879–2887.

Peeters K., Iskra J., Zuliani T., Šcancar J., Milacic R., The Micro-Scale Synthesis of <sup>117</sup>Sn-Enriched Tributyltin Chloride and Its Characterization by GC-ICP-MS and NMR techniques, *Chemosphere*, 2014, **107**, 386-392.

Penninks A. H., The Evaluation of Data-Derived Safety Factors for Bis(tri-n-butyltin)oxide, *Food Addit. Contam.*, 1993, **10**, 351–361.

Quintas P. Y., Alvarez M. B., Arias A. H., Garrido M., Marcovecchio J. E., Spatiotemporal Distribution of Organotin Compounds in the Coastal Water of the Bahía Blanca Estuary (Argentina), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26** (8), 7601-7613.

Rajendran R. B., Tao H., Miyazaki A., Ramesh R., Ramachandran S., Determination of Butyl-, Phenyl-, Octyl- and Tributylmonomethyltin Compounds in a Marine Environment (Bay of Bengal, India) Using Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Environ. Monit.*, 2001, **3**, 627–634.

Richter J., Elordui-Zapatarietxe S., Emteborg H., Fettig I., Cabillic J., Alasonati E., Gantois F., Swart C., Gokcen T., Tunc M., Binici B., Rodriguez-Cea A., Zuliani T., Gago A. G., Pröfrock D., Nousiainen M., Sawal G., Buzoianu M., Philipp R., An Interlaboratory Comparison on Whole Water Samples, *Accred. Qual. Assur.*, 2016, **21**, 121–129.

Rodríguez-Cea A., Rodríguez-González P., Alonso J. I. G., Study of the Degradation of Butyltin Compounds in Surface Water Samples Under Different Storage Conditions Using Multiple Isotope Tracers and GC-MS/MS, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, **23** (5), 4876-4885.

Rodríguez-Cea A., Rodríguez-González P., Cardona N. F., Mares J. L. A., Nebot S.B., Alonso J.I.G., Determination of Ultratrace Levels of Tributyltin in Waters by Isotope Dilution and Gas Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2015, **1425**, 265–272.

Rodríguez-González P., Encinar J. R., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Contamination of the Coastal Waters of Gijón (North West Spain) by Butyltin Compounds, *Water Air Soil Pollut.*, 2006, **174**, 127–139.

Rodríguez-González P., Encinar J. R., Alonso J.I.G., Sanz-Medel A., Determination of Butyltin Compounds in Coastal Seawater Samples Using Isotope Dilution GC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 824–830.

Segovia-Martínez L., Bouzas-Blanco A., Campíns-Falcó P., Seco-Torrecillas A., Improving Detection Limits for Organotin Compounds in Several Matrix Water Samples by Derivatization-Headspace-Solid-Phase Microextraction and GC-MS, *Talanta*, 2010, **80**, 1888–1893.

Shim W. J., Yim U. H., Kim N. S., Hong S. H., Oh J. R., Jeon J. K., Okamura H., Accumulation of Butyl- and Phenyltin Compounds in Starfish and Bivalves from the Coastal Environment of Korea, *Environ. Pollut.*, 2005, **133**, 489–499.

Shioji H., Tsunoi S., Harino H., Tanaka M., Liquid-Phase Microextraction of Tributyltin and Triphenyltin Coupled with Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry : Comparison Between 4-Fluorophenyl and Ethyl Derivatizations, *J. Chromatogr. A*, 2004, **1048**, 81–88.

Sun Q., Chen Z., Yuan D., Megharaj M., Naidu R., On-Line Solid-Phase Extraction Coupled with Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry for the Determination of Trace Tributyltin and Triphenyltin in Water Samples, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, **23**, 3795–3802.

Sutton P. G., Harrington C. F., Fairman B., Evans E. H., Ebdon L., Catterick T., The Small-Scale Preparation and NMR Characterization of Isotopically Enriched Organotin Compounds, *Appl. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 691–700.

Tao H., Rajendran R. B., Quétel C. R., Nakazato T., Tominaga M., Miyazaki A., Tin Speciation in the Femtogram Range in Open Ocean Seawater by Gas Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a Shield Torch at Normal Plasma Conditions, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 4208–4215.

Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Lobinski R., Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and

Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological Approaches, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1453-1470.

Terán-Baamonde J., Bouchet S., Tessier E., Amouroux D., Development of a Large Volume Injection Method Using a Programmed Temperature Vaporization Injector–Gas Chromatography Hyphenated to ICP-MS for the Simultaneous Determination of Mercury, Tin and Lead Species at Ultra-Trace Levels in Natural Waters, *J. Chromatogr. A*, 2018, **1547**, 77–85.

Thomaidis N. S., Stasinakis A. S., Gatidou G., Morabito R., Massanisso P., Lekkas T. D., Occurrence of Organotin Compounds in the Aquatic Environment of Greece, *Water Air Soil Pollut.*, 2007, **181**, 201–210.

Thomas R., *Practical Guide to ICP-MS A Tutorial for Beginners*, 3 rd ed., CRC Press, London, 2013.

Turk M. F., Senta I., Kniewald G., Mikac N., Determination of Organotin Compounds (OTC) at Low Levels in Seawater by Solid-Phase Extraction (SPE) and Gas Chromatography-Pulsed Flame Photometric Detection (GC-PFPD), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2018, **98**, 1–15.

TÜRKAK R10.12, Metrolojik İzlenebilirlik Rehberi, *Türk Akreditasyon Kurumu*, Ankara, 2018.

Ugarte A., Unceta N., Sampedro C., Goicolea M. A., Gomez-Caballero A., Barrio R. J., Solid Phase Microextraction Coupled to Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Speciation of Organotin Compounds in Water Samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 347–351.

URL-1 :Directive 2013/39/EU, 2013, <http://www.eur-lex.europa.eu>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-2 :Nacherey-Nagel Solid Phase Extraction Guide, <https://www.mn-net.com/chromatography/solid-phase-extraction-spe>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-3 :<https://www.chromacademy.com/channels/sample-preparation-training-courses/technique/liquid-liquid-extraction-techniques>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-4 :NATA General Accreditation Guidance–validation and verification of quantitative and qualitative test methods, 2018. <https://www.nata.com.au/phocadownload/gen-accreditation-guidance/Validation-and-Verification-of-Quantitative-and-Qualitative-Test-Methods.pdf>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-5 :Thermal Analysis, <https://www.mse.ucr.edu/media/386/download>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-6 :<https://secure.turkak.org.tr/TURKAKSITE/docs/ILACG8.pdf>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-7 :JCGM GUM:2008, <http://www.bipm.org>,(Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-8 :EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement,  
[https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf), (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-9 :Metrological Traceability of Analytical Results, 2019,  
[https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/trc/ECHM\\_TRC\\_2019\\_EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/trc/ECHM_TRC_2019_EN.pdf),  
(Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-10 :<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SchemaGC.png>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-11 :<https://lab-training.com/2014/02/06/benefits-of-split-splitless-injection-in-capillary-gas-chromatography>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-12 :<https://www.thamesrestek.co.uk/feature-articles/restek/54:ptv-on-column-liner>,(Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-13 :[http://apps.thermoscientific.com/media/SID/IOMS/PDF/Dioxin Symposium\\_Barcelona\\_2010/16-Sueper\\_Chuck-Barcelona-2010.pdf](http://apps.thermoscientific.com/media/SID/IOMS/PDF/Dioxin_Symposium_Barcelona_2010/16-Sueper_Chuck-Barcelona-2010.pdf), (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

URL-14 : Directive 2009/90/EC, 2009, <http://www.eur-lex.europa.eu>,(Ziyaret tarihi: 3 Mart 2020).

Uveges M., Rodriguez-Gonzalez P., Alonso J. I. G., Sandz-Medel A., Fodor P., Isotope Dilution Analysis Mass Spectrometry for the Routine Measurement of Butyltin Compounds in Marine Environmental and Biological Samples, *Microchem. J.*, 2007, **85**, 115-121.

Vahčić M., Milačić R., Ščančar J., Rapid and Sensitive Analytical Method for Monitoring of 12 Organotin Compounds in Natural Waters, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **694**, 21–30.

Vela N. P., Olson L. K., Caruso J. A., Elemental Speciation with Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 1993, **65** (13), 585A-596A.

Vogl J., Pritzkow W., Isotope Dilution Mass Spectrometry - A Primary Method of Measurement and Its Role for RM Certification, *MAPAN-J. Metrol. Soc. I.*, 2010, **25** (3), 135-164.

Wang X., Hong H., Zhao D., Hong L., Environmental Behavior of Organotin Compounds in the Coastal Environment of Xiamen, China, *Mar. Pollut. Bull.*, 2008, **57**, 419-424.

Weidenhaupt A., Arnold C., Müller S. R., Haderlein S. B., Schwarzenbach R. P., Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31** (9), 2603–2609.

Wu J., Mester Z., Pawliszyn J., Determination of Tributyltin by Automated in-tube Solid-Phase Microextraction Coupled with HPLC-ES-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 159–165.

Xiao Q., Hu B., He M., Speciation of Butyltin Compounds in Environmental and Biological Samples Using Headspace Single Drop Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1211**, 135–141.

Yonezawa Y., Fukui M., Yoshida T., Ochi A., Tanaka T., Noguti Y., Kowata T., Sato Y., Masunaga S., Urushigawa Y., Degradation of Tri-*n*-butyltin in Ise Bay Sediment. *Chemosphere*, 1994, **29**, 1349–1356.

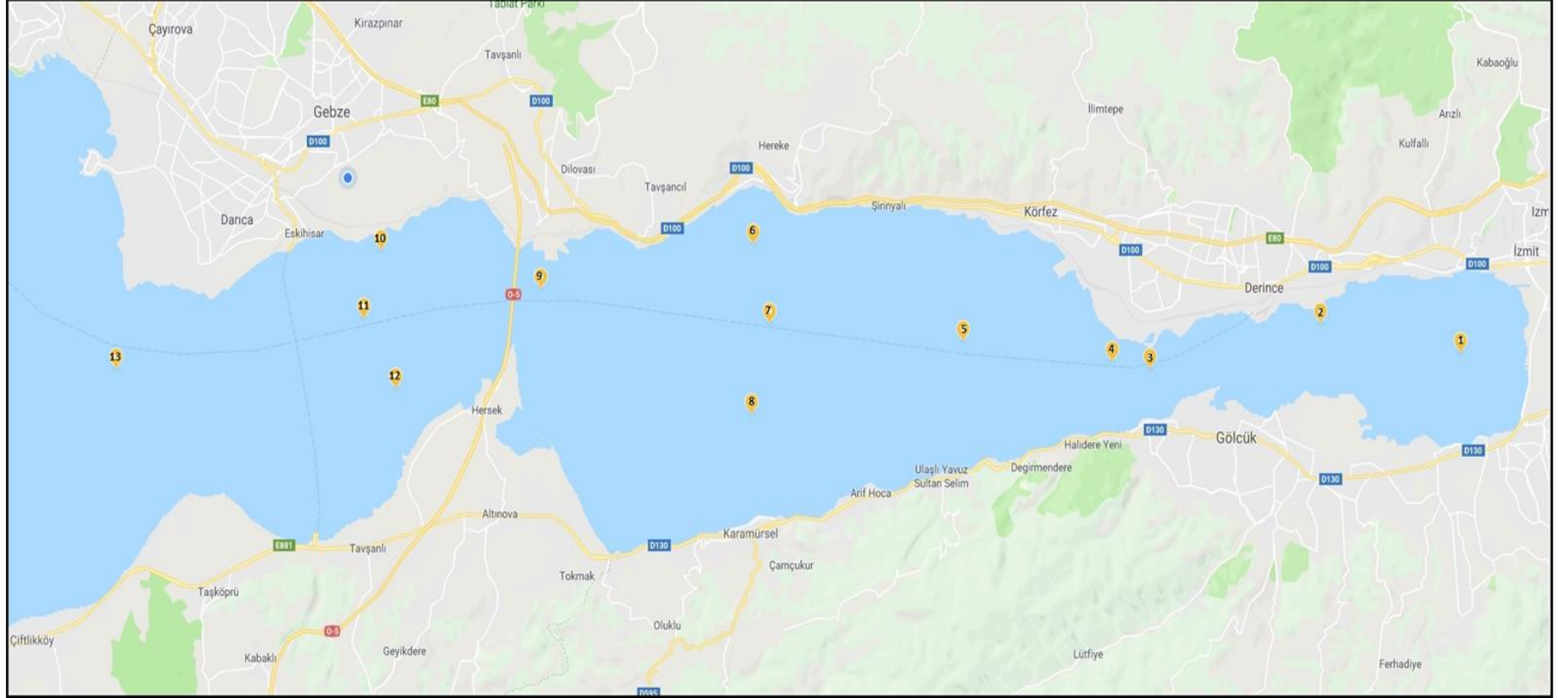




**EKLER**

## EK-A. Şekiller

127



Şekil A. 1. İzmit Körfezi'ndeki 13 örnek alma istasyonunu gösteren harita



Şekil A. 2. Örnek toplamada kullanılan TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'ne ait gemi



## EK-B. Tablolar

Tablo B. 1. ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan denklemler

$$K_{116119}=4-3*K_{120119};$$

$$K_{117119}=3-2*K_{120119};$$

$$K_{118119}=2-K_{120119};$$

$$K_{120119A}=R_{Nat}IUPAC120119/R_{Nat}Meas120119A;$$

$$K_{120119B}=R_{Nat}IUPAC120119/R_{Nat}Meas120119B;$$

$$K_{120119}=(K_{120119A}+K_{120119B})/2;$$

$$R_{Nat}Meas120119A=(R_{Nat}Meas120119A_1+R_{Nat}Meas120119A_2)/2*Frep_{R_{Nat}Meas120119A};$$

$$R_{Nat}Meas120119B=(R_{Nat}Meas120119B_1+R_{Nat}Meas120119B_2+R_{Nat}Meas120119B_3)/3*Frep_{R_{Nat}Meas120119B};$$

$$R_{Nat}Meas120119A_1=I_{Nat}BlkCorr120A_1/I_{Nat}BlkCorr119A_1;$$

$$R_{Nat}Meas120119A_2=I_{Nat}BlkCorr120A_2/I_{Nat}BlkCorr119A_2;$$

$$R_{Nat}Meas120119B_1=I_{Nat}BlkCorr120B_1/I_{Nat}BlkCorr119B_1;$$

$$R_{Nat}Meas120119B_2=I_{Nat}BlkCorr120B_2/I_{Nat}BlkCorr119B_2;$$

$$R_{Nat}Meas120119B_3=I_{Nat}BlkCorr120B_3/I_{Nat}BlkCorr119B_3;$$

$$I_{Nat}BlkCorr119A_1=I_{Nat119A1}-I_{Blk1191};$$

$$I_{Nat}BlkCorr119A_2=I_{Nat119A2}-I_{Blk1191};$$

$$I_{Nat}BlkCorr119B_1=I_{Nat119B1}-I_{Blk1192};$$

$$I_{Nat}BlkCorr119B_2=I_{Nat119B2}-I_{Blk1192};$$

$$I_{Nat}BlkCorr119B_3=I_{Nat119B3}-I_{Blk1192};$$

$$I_{Nat}BlkCorr120A_1=I_{Nat120A1}-I_{Blk1201};$$

$$I_{Nat}BlkCorr120A_2=I_{Nat120A2}-I_{Blk1201};$$

$$I_{Nat}BlkCorr120B_1=I_{Nat120B1}-I_{Blk1202};$$

$$I_{Nat}BlkCorr120B_2=I_{Nat120B2}-I_{Blk1202};$$

$$I_{Nat}BlkCorr120B_3=I_{Nat120B3}-I_{Blk1202};$$

$$R_{Nat}IUPAC120119=NatIUPAC120/NatIUPAC119;$$

$$A_{Spk119}=100/(R_{Spk116119}+R_{Spk117119}+R_{Spk118119}+1+R_{Spk120119});$$

$$A_{Spk116}=A_{Spk119}*R_{Spk116119};$$

$$A_{Spk117}=A_{Spk119}*R_{Spk117119};$$

$$A_{Spk118}=A_{Spk119}*R_{Spk118119};$$

$$A_{Spk120}=A_{Spk119}*R_{Spk120119};$$

$$R_{Spk116119}=(R_{Spk1161191}+R_{Spk1161192}+R_{Spk1161193})/3*Frep_{R_{Spk116119}};$$

$$R_{Spk117119}=(R_{Spk1171191}+R_{Spk1171192}+R_{Spk1171193})/3*Frep_{R_{Spk117119}};$$

$$R_{Spk118119}=(R_{Spk1181191}+R_{Spk1181192}+R_{Spk1181193})/3*Frep_{R_{Spk118119}};$$

Tablo B. 1. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan denklemler

$$R_{Spk120119}=(R_{Spk1201191}+R_{Spk1201192}+R_{Spk1201193})/3 * F_{rep} R_{Spk120119};$$

$$R_{Spk1161191}=I_{Spk} BlkCorr116_1 / I_{Spk} BlkCorr119_1 * K_{116119};$$

$$R_{Spk1171191}=I_{Spk} BlkCorr117_1 / I_{Spk} BlkCorr119_1 * K_{117119};$$

$$R_{Spk1181191}=I_{Spk} BlkCorr118_1 / I_{Spk} BlkCorr119_1 * K_{118119};$$

$$R_{Spk1201191}=I_{Spk} BlkCorr120_1 / I_{Spk} BlkCorr119_1 * K_{120119};$$

$$I_{Spk} BlkCorr116_1 = I_{Spk1161} - I_{Blk116};$$

$$I_{Spk} BlkCorr117_1 = I_{Spk1171} - I_{Blk117};$$

$$I_{Spk} BlkCorr118_1 = I_{Spk1181} - I_{Blk118};$$

$$I_{Spk} BlkCorr119_1 = I_{Spk1191} - I_{Blk119};$$

$$I_{Spk} BlkCorr120_1 = I_{Spk1201} - I_{Blk120};$$

$$R_{Spk1161192}=I_{Spk} BlkCorr116_2 / I_{Spk} BlkCorr119_2 * K_{116119};$$

$$R_{Spk1171192}=I_{Spk} BlkCorr117_2 / I_{Spk} BlkCorr119_2 * K_{117119};$$

$$R_{Spk1181192}=I_{Spk} BlkCorr118_2 / I_{Spk} BlkCorr119_2 * K_{118119};$$

$$R_{Spk1201192}=I_{Spk} BlkCorr120_2 / I_{Spk} BlkCorr119_2 * K_{120119};$$

$$I_{Spk} BlkCorr116_2 = I_{Spk1162} - I_{Blk116};$$

$$I_{Spk} BlkCorr117_2 = I_{Spk1172} - I_{Blk117};$$

$$I_{Spk} BlkCorr118_2 = I_{Spk1182} - I_{Blk118};$$

$$I_{Spk} BlkCorr119_2 = I_{Spk1192} - I_{Blk119};$$

$$I_{Spk} BlkCorr120_2 = I_{Spk1202} - I_{Blk120};$$

$$R_{Spk1161193}=I_{Spk} BlkCorr116_3 / I_{Spk} BlkCorr119_3 * K_{116119};$$

$$R_{Spk1171193}=I_{Spk} BlkCorr117_3 / I_{Spk} BlkCorr119_3 * K_{117119};$$

$$R_{Spk1181193}=I_{Spk} BlkCorr118_3 / I_{Spk} BlkCorr119_3 * K_{118119};$$

$$R_{Spk1201193}=I_{Spk} BlkCorr120_3 / I_{Spk} BlkCorr119_3 * K_{120119};$$

$$I_{Spk} BlkCorr116_3 = I_{Spk1163} - I_{Blk116};$$

$$I_{Spk} BlkCorr117_3 = I_{Spk1173} - I_{Blk117};$$

$$I_{Spk} BlkCorr118_3 = I_{Spk1183} - I_{Blk118};$$

$$I_{Spk} BlkCorr119_3 = I_{Spk1193} - I_{Blk119};$$

$$I_{Spk} BlkCorr120_3 = I_{Spk1203} - I_{Blk120};$$

$$\Sigma R = R_{Spk116119} + R_{Spk117119} + R_{Spk118119} + R_{Spk120119};$$

$$M_{Spk} = (A_{Spk116} * M_{Sn116} + A_{Spk117} * M_{Sn117} + A_{Spk118} * M_{Sn118} + A_{Spk119} * M_{Sn119} + A_{Spk120} * M_{Sn120}) / 100;$$

Tablo B. 2. ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan semboller ve açıklamaları

$K_{116119}$	116Sn / 119Sn izotop oranı K faktör düzeltmesi
$K_{120119}$	120Sn / 119Sn izotop oranı K faktör düzeltmesi
$K_{117119}$	117Sn / 119Sn izotop oranı K faktör düzeltmesi
$K_{118119}$	118Sn / 119Sn izotop oranı K faktör düzeltmesi
$K_{120119A}$	A çözeltisi 120Sn / 119Sn izotop oranı K faktör düzeltmesi
$R_{Nat}IUPAC120119$	Sn120/119 ratio for the TBT solution from IUPAC
$R_{Nat}Meas120119A$	A çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü ortalaması
$K_{120119B}$	B çözeltisi 120Sn / 119Sn izotop oranı K faktör düzeltmesi
$R_{Nat}Meas120119B$	B çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü ortalaması
$R_{Nat}Meas120119A_1$	A çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü birinci tekrar
$R_{Nat}Meas120119A_2$	A çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü ikinci tekrar
$Frep_{R,Nat,Meas120119A}$	A çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü tekrarlanabilirlik faktörü
$R_{Nat}Meas120119B_1$	B çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü birinci tekrar
$R_{Nat}Meas120119B_2$	B çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü ikinci tekrar
$R_{Nat}Meas120119B_3$	B çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü üçüncü tekrar
$Frep_{R,Nat,Meas120119B}$	B çözeltisi 120Sn / 119Sn doğal izotop oranı ölçümü tekrarlanabilirlik faktörü
$I_{Nat}BlkCorr120A_1$	A çözeltisi 120Sn kör düzeltmeli ölçümü birinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr119A_1$	A çözeltisi 119Sn kör düzeltmeli ölçümü birinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr120A_2$	A çözeltisi 120Sn kör düzeltmeli ölçümü ikinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr119A_2$	A çözeltisi 119Sn kör düzeltmeli ölçümü ikinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr120B_1$	B çözeltisi 120Sn kör düzeltmeli ölçümü birinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr119B_1$	B çözeltisi 119Sn kör düzeltmeli ölçümü birinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr120B_2$	B çözeltisi 120Sn kör düzeltmeli ölçümü ikinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr119B_2$	B çözeltisi 119Sn kör düzeltmeli ölçümü ikinci tekrar
$I_{Nat}BlkCorr120B_3$	B çözeltisi 120Sn kör düzeltmeli ölçümü üçüncü tekrar
$I_{Nat}BlkCorr119B_3$	B çözeltisi 119Sn kör düzeltmeli ölçümü üçüncü tekrar
$I_{Nat119A1}$	A çözeltisi 119Sn birinci tekrar sinyali
$I_{Blk1191}$	Kör çözeltisi 119Sn birinci tekrar sinyali
$I_{Nat119A2}$	A çözeltisi 119Sn ikinci tekrar sinyali
$I_{Nat119B1}$	B çözeltisi 119Sn birinci tekrar sinyali
$I_{Blk1192}$	Kör çözeltisi 119Sn ikinci tekrar sinyali
$I_{Nat119B2}$	B çözeltisi 119Sn ikinci tekrar sinyali
$I_{Nat119B3}$	B çözeltisi 119Sn üçüncü tekrar sinyali

Tablo B. 2. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan semboller ve açıklamaları

$I_{\text{Nat}120\text{A}1}$	A çözeltisi 120Sn birinci tekrar sinyali
$I_{\text{Blk}1201}$	Kör çözeltisi 120Sn birinci tekrar sinyali
$I_{\text{Nat}120\text{A}2}$	A çözeltisi 120Sn ikinci tekrar sinyali
$I_{\text{Nat}120\text{B}1}$	B çözeltisi 120Sn birinci tekrar sinyali
$I_{\text{Blk}1202}$	Kör çözeltisi 120Sn ikinci tekrar sinyali
$I_{\text{Nat}120\text{B}2}$	B çözeltisi 120Sn ikinci tekrar sinyali
$I_{\text{Nat}120\text{B}3}$	B çözeltisi 120Sn üçüncü tekrar sinyali
$\text{Nat}_{\text{IUPAC}120}$	120Sn IUPAC doğal dağılım değeri
$\text{Nat}_{\text{IUPAC}119}$	119Sn IUPAC doğal dağılım değeri
$A_{\text{Spk}119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn miktarı
$R_{\text{Spk}116119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn/119Sn oranı ölçümü
$R_{\text{Spk}117119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn/119Sn oranı ölçümü
$R_{\text{Spk}118119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn/119Sn oranı ölçümü
$R_{\text{Spk}120119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn/119Sn oranı ölçümü
$A_{\text{Spk}116}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn miktarı
$A_{\text{Spk}117}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn miktarı
$A_{\text{Spk}118}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn miktarı
$A_{\text{Spk}120}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn miktarı
$R_{\text{Spk}1161191}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 1
$R_{\text{Spk}1161192}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 2
$R_{\text{Spk}1161193}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 3
$\text{Frep}_{\text{RSpk}116119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn/119Sn oranı ölçümü tekrarlanabilirlik faktörü
$R_{\text{Spk}1171191}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 1
$R_{\text{Spk}1171192}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 2
$R_{\text{Spk}1171193}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 3
$\text{Frep}_{\text{RSpk}117119}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn/119Sn oranı ölçümü tekrarlanabilirlik faktörü
$R_{\text{Spk}1181191}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 1

Tablo B. 2. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan semboller ve açıklamaları

R <sub>Spk1181192</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 2
R <sub>Spk1181193</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 3
Frep <sub>R</sub> Spk118119	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn/119Sn oranı ölçümü tekrarlanabilirlik faktörü
R <sub>Spk1201191</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 1
R <sub>Spk1201192</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 2
R <sub>Spk1201193</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn/119Sn oranı ölçümü tekrar 3
Frep <sub>R</sub> Spk120119	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn/119Sn oranı ölçümü tekrarlanabilirlik faktörü
I <sub>Spk</sub> BlkCorr116 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 1
I <sub>Spk</sub> BlkCorr119 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 1
I <sub>Spk</sub> BlkCorr117 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 1
I <sub>Spk</sub> BlkCorr118 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 1
I <sub>Spk</sub> BlkCorr120 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 1
I <sub>Spk</sub> 116 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn sinyali tekrar 1
I <sub>Blk</sub> 116	Kör çözültisi 116Sn sinyali
I <sub>Spk</sub> 117 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn sinyali tekrar 1
I <sub>Blk</sub> 117	Kör çözültisi 117Sn sinyali
I <sub>Spk</sub> 118 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn sinyali tekrar 1
I <sub>Blk</sub> 118	Kör çözültisi 118Sn sinyali
I <sub>Spk</sub> 119 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn sinyali tekrar 1
I <sub>Blk</sub> 119	Kör çözültisi 119Sn sinyali
I <sub>Spk</sub> 120 <sub>1</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn sinyali tekrar 1
I <sub>Blk</sub> 120	Kör çözültisi 120Sn sinyali
I <sub>Spk</sub> BlkCorr116 <sub>2</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 2
I <sub>Spk</sub> BlkCorr119 <sub>2</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 2
I <sub>Spk</sub> BlkCorr117 <sub>2</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 2
I <sub>Spk</sub> BlkCorr118 <sub>2</sub>	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn kör düzeltilmiş

Tablo B. 2. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonunda gum workbench yazılımında kullanılan semboller ve açıklamaları

$I_{Spk}BlkCorr120_2$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 2
$I_{Spk116_2}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn sinyali tekrar 2
$I_{Spk117_2}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn sinyali tekrar 2
$I_{Spk118_2}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn sinyali tekrar 2
$I_{Spk119_2}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn sinyali tekrar 2
$I_{Spk120_2}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn sinyali tekrar 2
$I_{Spk}BlkCorr116_3$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 3
$I_{Spk}BlkCorr119_3$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 3
$I_{Spk}BlkCorr117_3$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 3
$I_{Spk}BlkCorr118_3$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 3
$I_{Spk}BlkCorr120_3$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn kör düzeltilmiş sinyali tekrar 3
$I_{Spk116_3}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 116Sn sinyali tekrar 3
$I_{Spk117_3}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 117Sn sinyali tekrar 3
$I_{Spk118_3}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 118Sn sinyali tekrar 3
$I_{Spk119_3}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 119Sn sinyali tekrar 3
$I_{Spk120_3}$	Sn119 zenginleştirilmiş TBT standartının 120Sn sinyali tekrar 3
$\Sigma R$	Sn116/119, 117/119, 118/119, 119/119, 120/119 oranları toplamı
$M_{Spk}$	119 Sn zenginleştirilmiş standartın molar kütlesi
$M_{Sn116}$	Doğal 116Sn molar kütlesi
$M_{Sn117}$	Doğal 117Sn molar kütlesi
$M_{Sn118}$	Doğal 118Sn molar kütlesi
$M_{Sn119}$	Doğal 119Sn molar kütlesi
$M_{Sn120}$	Doğal 120Sn molar kütlesi

Tablo B. 3. ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonundaki ham veriler ve belirsizlik hesabı

<b>Sembol</b>	<b>Değer</b>	<b>Standart belirsizlik, <math>u(x_i)</math></b>	<b>% Katkı</b>
K <sub>116119</sub>	1,02	0,0196	
K <sub>120119</sub>	0,99334	0,00654	
K <sub>117119</sub>	1,0133	0,0131	
K <sub>118119</sub>	1,00666	0,00654	
K <sub>120119A</sub>	0,99524	0,00701	
R <sub>Nat</sub> IUPAC120119	3,7928	0,0205	
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>A</sub>	3,8109	0,0172	
K <sub>120119B</sub>	0,99144	0,00801	
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>B</sub>	3,8255	0,023	
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>A1</sub>	3,819845	0,000959	
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>A2</sub>	3,801965	0,000948	
Frep <sub>R</sub> Nat <sub>Meas120119A</sub>	1	0,0045	11,5%
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>B1</sub>	3,814333	0,000207	
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>B2</sub>	3,8374	0,000205	
R <sub>Nat</sub> Meas120119 <sub>B3</sub>	3,82483	0,000203	
Frep <sub>R</sub> Nat <sub>Meas120119B</sub>	1	0,006	20,3%
I <sub>Nat</sub> BlkCorr120 <sub>A1</sub>	4523865	512	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr119 <sub>A1</sub>	1184306	266	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr120 <sub>A2</sub>	4537664	512	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr119 <sub>A2</sub>	1193505	266	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr120 <sub>B1</sub>	4347035	152	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr119 <sub>B1</sub>	1139658	47,3	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr120 <sub>B2</sub>	4425716	152	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr119 <sub>B2</sub>	1153311	47,3	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr120 <sub>B3</sub>	4438195	152	
I <sub>Nat</sub> BlkCorr119 <sub>B3</sub>	1160364	47,3	
I <sub>Nat</sub> 119 <sub>A1</sub>	1185164	0	
I <sub>Blk</sub> 119 <sub>1</sub>	858	266	0,0%
I <sub>Nat</sub> 119 <sub>A2</sub>	1194363	0	
I <sub>Nat</sub> 119 <sub>B1</sub>	1140730	0	
I <sub>Blk</sub> 119 <sub>2</sub>	1072	47,3	0,0%
I <sub>Nat</sub> 119 <sub>B2</sub>	1154383	0	
I <sub>Nat</sub> 119 <sub>B3</sub>	1161436	0	

Tablo B. 3. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonundaki ham veriler ve belirsizlik hesabı

I <sub>Nat120A1</sub>	4526093	0	
I <sub>Blk1201</sub>	2228	512	0,0%
I <sub>Nat120A2</sub>	4539892	0	
I <sub>Nat120B1</sub>	4349295	0	
I <sub>Blk1202</sub>	2260	152	0,0%
I <sub>Nat120B2</sub>	4427976	0	
I <sub>Nat120B3</sub>	4440455	0	
Nat <sub>IUPAC120</sub>	0,3258	0,0009	17,3%
Nat <sub>IUPAC119</sub>	0,0859	0,0004	49,1%
A <sub>Spk119</sub>	82,6989	0,0627	
R <sub>Spk116119</sub>	0,00007285	0,00000226	
R <sub>Spk117119</sub>	0,0012595	0,000025	
R <sub>Spk118119</sub>	0,1719	0,00113	
R <sub>Spk120119</sub>	0,035976	0,000248	
A <sub>Spk116</sub>	0,006025	0,000184	
A <sub>Spk117</sub>	0,10416	0,00201	
A <sub>Spk118</sub>	14,2158	0,0827	
A <sub>Spk120</sub>	2,9752	0,0226	
R <sub>Spk1161191</sub>	0,00007195	0,00000228	
R <sub>Spk1161192</sub>	0,00007326	0,00000221	
R <sub>Spk1161193</sub>	0,00007334	0,00000224	
Frep <sub>RSpk116119</sub>	1	0,004	0,0%
R <sub>Spk1171191</sub>	0,0012417	0,0000161	
R <sub>Spk1171192</sub>	0,0012558	0,0000163	
R <sub>Spk1171193</sub>	0,0012811	0,0000166	
Frep <sub>RSpk117119</sub>	1	0,015	0,0%
R <sub>Spk1181191</sub>	0,17198	0,00112	
R <sub>Spk1181192</sub>	0,1719	0,00112	
R <sub>Spk1181193</sub>	0,17181	0,00112	
Frep <sub>RSpk118119</sub>	1	0,001	1,4%
R <sub>Spk1201191</sub>	0,036057	0,000238	
R <sub>Spk1201192</sub>	0,035953	0,000237	
R <sub>Spk1201193</sub>	0,035918	0,000237	
Frep <sub>RSpk120119</sub>	1	0,002	0,4%



Tablo B. 3. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonundaki ham veriler ve belirsizlik hesabı

I <sub>Spk</sub> BlkCorr116 <sub>1</sub>	2193	55,2	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr119 <sub>1</sub>	31088120	193	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr117 <sub>1</sub>	38094	34,4	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr118 <sub>1</sub>	5311330	118	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr120 <sub>1</sub>	1128458	85,3	
I <sub>Spk</sub> 116 <sub>1</sub>	3208	0	
I <sub>Blk</sub> 116	1015	55,2	0,0%
I <sub>Spk</sub> 117 <sub>1</sub>	38592	0	
I <sub>Blk</sub> 117	498	34,4	0,0%
I <sub>Spk</sub> 118 <sub>1</sub>	5313032	0	
I <sub>Blk</sub> 118	1702	118	0,0%
I <sub>Spk</sub> 119 <sub>1</sub>	31088926	0	
I <sub>Blk</sub> 119	806	193	0,0%
I <sub>Spk</sub> 120 <sub>1</sub>	1130880	0	
I <sub>Blk</sub> 120	2422	85,3	0,0%
I <sub>Spk</sub> BlkCorr116 <sub>2</sub>	2373	55,2	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr119 <sub>2</sub>	33039692	193	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr117 <sub>2</sub>	40947	34,4	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr118 <sub>2</sub>	5641989	118	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr120 <sub>2</sub>	1195822	85,3	
I <sub>Spk</sub> 116 <sub>2</sub>	3388	0	
I <sub>Spk</sub> 117 <sub>2</sub>	41445	0	
I <sub>Spk</sub> 118 <sub>2</sub>	5643691	0	
I <sub>Spk</sub> 119 <sub>2</sub>	33040498	0	
I <sub>Spk</sub> 120 <sub>2</sub>	1198244	0	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr116 <sub>3</sub>	2322	55,2	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr119 <sub>3</sub>	32293584	193	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr117 <sub>3</sub>	40827	34,4	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr118 <sub>3</sub>	5511595	118	
I <sub>Spk</sub> BlkCorr120 <sub>3</sub>	1167679	85,3	
I <sub>Spk</sub> 116 <sub>3</sub>	3337	0	
I <sub>Spk</sub> 117 <sub>3</sub>	41325	0	
I <sub>Spk</sub> 118 <sub>3</sub>	5513297	0	
I <sub>Spk</sub> 119 <sub>3</sub>	32294390	0	
I <sub>Spk</sub> 120 <sub>3</sub>	1170101	0	

Tablo B. 3. (Devam) ISC Science firmasının zenginleştirilmiş TBT standartının karakterizasyonundaki ham veriler ve belirsizlik hesabı

$M_{Sn116}$	115,901745	0,000003	0,0%
$M_{Sn117}$	116,902955	0,000003	0,0%
$M_{Sn118}$	117,901608	0,000003	0,0%
$M_{Sn119}$	118,903311	0,000003	0,0%
$M_{Sn120}$	119,9021985	0,0000027	0,0%
<b>Sembol</b>	<b>Değer</b>	<b>Standart belirsizlik, <math>u(x_i)</math></b>	
$M_{Spk}$	118,78837	0,00108	

Tablo B. 4. Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü belirsizlik hesabında gum workbench yazılımında kullanılan denklemler

$$C_x = C_z * (m_{yx} / m_x) * (1 / (R_x - R_{bx})) * (((m_{z1} / m_{yz1}) * (R_{bz2} - R_{bx}) / (R_{bz2} - R_{bz1}) * (R_x - R_{bz1})) + ((m_{z2} / m_{yz2}) * (R_{bx} - R_{bz1}) / (R_{bz2} - R_{bz1}) * (R_x - R_{bz2})));$$

$$R_x = R_{117/120Sn};$$

$$R_{117/120Sn} = f_{117Sn}/f_{120Sn};$$

$$K=R_{117/120Sn}/r_{Nat.measured1};$$

$$r_{Nat.measured1}=(IntensNatmeasured1_{117}-Iblank1_{117})/(IntensNatmeasured1_{120}-Iblank1_{120});$$

$$r_{bx} = (Ibx1_{117}/Ibx1_{120});$$

$$r_{bz1}=(Ibz1_{117}-Iblank1_{117})/(Ibz1_{120}-Iblank1_{120});$$

$$r_{bz2}=(Ibz2_{117}-Iblank1_{117})/(Ibz2_{120}-Iblank1_{120});$$

$$R_{bx} = K * r_{bx};$$

$$R_{bz1} = K * r_{bz1};$$

$$R_{bz2} = K * r_{bz2};$$

$$C_z=C_{zz3} * 1000 * (m_{zz4}-M_{zz4Bos})/(M_{zz4Toplam}-M_{zz4Bos});$$

$$C_{zz3}=C_{zz2} * 1000 * (m_{zz3}-M_{zz3Bos})/(M_{zz3Toplam}-M_{zz3Bos});$$

$$C_{zz2}=C_{zz1} * (m_{zz2}-M_{zz2Bos})/(M_{zz2Toplam}-M_{zz2Bos});$$

$$C_{zz1}=C_{zzstok} * MA_{TBT}/MA_{TBTCl} * (m_{zz1}-M_{zz1Bos})/(M_{zz1Toplam}-M_{zz1Bos});$$

Tablo B. 5. Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü belirsizlik hesabında kullanılan semboller ve açıklamaları

$C_x$	Numundeki analit derişimi
$C_z$	Standarttaki analit derişimi
$m_{yx}$	Numune karışımındaki zenginleştirilmiş standartın kütlesi
$m_x$	Numune karışımındaki numune kütlesi
$R_x$	117Sn / 120Sn doğal izotop oranı
$R_{bx}$	Numune karışımındaki 117Sn / 120Sn izotop oranı ölçümü
$m_{z1}$	Kalibrasyon karışımı 1 deki standartın kütlesi
$m_{yz1}$	Kalibrasyon karışımı 1 deki zenginleştirilmiş standartın kütlesi
$R_{bz2}$	Kalibrasyon karışımı 2 deki 117Sn / 120Sn izotop oranı ölçümü
$R_{bz1}$	Kalibrasyon karışımı 1 deki 117Sn / 120Sn izotop oranı ölçümü
$m_{z2}$	Kalibrasyon karışımı 2 deki standartın kütlesi
$m_{yz2}$	Kalibrasyon karışımı 2 deki zenginleştirilmiş standartın kütlesi
$R_{117/120Sn}$	117Sn / 120Sn doğal izotop oranı
$f_{117Sn}$	117Sn doğal dağılımdaki miktarı
$f_{120Sn}$	120Sn doğal dağılımdaki miktarı
$K$	K faktör düzeltmesi
$r_{Nat.measured1}$	117Sn / 120Sn doğal izotop oranı ölçümü
IntensNatmeasured1 <sub>117</sub>	117Sn doğal izotop sinyali
Iblank <sub>117</sub>	117Sn kör çözelti sinyali
IntensNatmeasured1 <sub>120</sub>	120Sn doğal izotop sinyali
Iblank <sub>120</sub>	120Sn kör çözelti sinyali
$r_{bx}$	Numune karışımındaki 117Sn/120Sn oranı
Ibx <sub>117</sub>	Numune karışımındaki 117Sn sinyali
Ibx <sub>120</sub>	Numune karışımındaki 120Sn sinyali
$r_{bz1}$	Kalibrasyon karışımı 1 deki 117Sn/120Sn oranı
Ibz <sub>117</sub>	Kalibrasyon karışımı 1 deki Sn117 sinyali
Ibz <sub>120</sub>	Kalibrasyon karışımı 1 deki Sn120 sinyali
$r_{bz2}$	Kalibrasyon karışımı 2 deki 117Sn/120Sn oranı
Ibz <sub>2117</sub>	Kalibrasyon karışımı 2 deki Sn117 sinyali
Ibz <sub>2120</sub>	Kalibrasyon karışımı 2 deki Sn120 sinyali
$C_{zz3}$	Doğal dağılımlı standarttaki analit derişimi ara stok 3
$m_{zz4}$	Ara stok 3 için stok standart kütlesi
$M_{zz4Bos}$	Ara stok 3 için boş kütlesi
$M_{zz4Toplam}$	Ara stok 3 için toplam kütle
$C_{zz2}$	Doğal dağılımlı standarttaki analit derişimi ara stok 2
$m_{zz3}$	Ara stok 2 için stok standart kütlesi

Tablo B.5. (Devam) Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü belirsizlik hesabında kullanılan semboller ve açıklamaları

$M_{zz3Bos}$	Ara stok 2 için boş kütle
$M_{zz3Toplam}$	Ara stok 2 için toplam kütle
$C_{zz1}$	Doğal dağılımlı standarttaki analit derişimi ara stok 1
$m_{zz2}$	Ara stok 1 için stok standart kütle
$M_{zz2Bos}$	Ara stok 1 için boş kütle
$M_{zz2Toplam}$	Ara stok 1 için toplam kütle
$C_{zzstok}$	Doğal dağılımlı standarttaki analit derişimi ana stok
$MA_{TBT}$	TBT moleküler ağırlığı
$MA_{TBTCl}$	TBTCl moleküler ağırlığı
$m_{zz1}$	Ana stok için stok standart kütle
$M_{zz1Bos}$	Ana stok için boş kütle
$M_{zz1Toplam}$	Ana stok için toplam kütle

Tablo B. 6. Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü ham verileri ve belirsizlik hesapları

Sembol	Değer	Standart belirsizlik, $u(x_i)$	% Katkı
$C_z$	910,75	6,05	
$m_{yx}$	0,1491	0,0001	0,0%
$m_x$	25,3643	0,0001	0,0%
$R_x$	0,23573	0,00225	
$R_{bx}$	2,724	0,168	
$m_{z1}$	0,0981	0,0001	0,0%
$m_{yz1}$	0,0482	0,0001	0,1%
$R_{bz2}$	3,694	0,222	
$R_{bz1}$	1,926	0,129	
$m_{z2}$	0,0987	0,0001	0,0%
$m_{yz2}$	0,0985	0,0001	0,0%
$R_{117/120Sn}$	0,23573	0,00225	
$f_{117Sn}$	0,0768	0,0007	0,0%
$f_{120Sn}$	0,3258	0,0009	0,0%
K	1,0174	0,0599	
$r_{Nat.measured1}$	0,2317	0,0135	
IntensNatmeasured1 <sub>117</sub>	8242	300	0,0%
lblank1 <sub>117</sub>	1152	38	0,0%
IntensNatmeasured1 <sub>120</sub>	33990	1200	0,0%
lblank1 <sub>120</sub>	3388	104	2,0%
$r_{bx}$	2,6776	0,05	
l <sub>bx1</sub> <sub>117</sub>	168500	3070	42,5%
l <sub>bx1</sub> <sub>120</sub>	62929	251	2,0%
$r_{bz1}$	1,8929	0,0624	
l <sub>bz1</sub> <sub>117</sub>	54290	1290	24,7%
l <sub>bz1</sub> <sub>120</sub>	31460	614	20,0%
$r_{bz2}$	3,6312	0,0467	
l <sub>bz2</sub> <sub>117</sub>	89524	901	2,6%
l <sub>bz2</sub> <sub>120</sub>	27725	159	1,1%
$C_{zz3}$	92,942	0,611	
$m_{zz4}$	15,151	0,0001	0,0%
$M_{zz4Bos}$	15,0026	0,0001	0,0%
$M_{zz4Toplam}$	30,1469	0,0001	0,0%

Tablo B.6. (Devam) Üçlü izotop seyreltme GC-ICPMS ile TBT ölçümü ham verileri ve belirsizlik hesapları

$C_{zz2}$	1,49884	0,00985	
$m_{zz3}$	16,0798	0,0001	0,0%
$M_{zz3Bos}$	15,0848	0,0001	0,0%
$M_{zz3Toplam}$	31,1308	0,0001	0,0%
$C_{zz1}$	925,33	4,23	
$m_{zz2}$	15,148	0,0001	1,2%
$M_{zz2Bos}$	15,1181	0,0001	1,2%
$M_{zz2Toplam}$	33,5772	0,0001	0,0%
$C_{zzstok}$	968300	1500	0,3%
$MA_{TBT}$	290,06	0	
$MA_{TBTCI}$	325,51	0	
$m_{zz1}$	25,9802	0,0001	1,0%
$M_{zz1Bos}$	25,9473	0,0001	1,0%
$M_{zz1Toplam}$	56,6258	0,0001	0,0%
<b>Sembol</b>	<b>Değer</b>	<b>Standart belirsizlik, <math>u(x_i)</math></b>	
$C_x$	7,426	0,225	

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Alasonati E., Fettig I., Richter J., Philipp R., Milacic R., Scancar J., Zuliani T., **Tunç M.**, Bilsel M., Fiscaro P., Towards Tributyltin Quantification in Natural Water at the Environmental Quality Standard Level Required by the Water Framework Directive, *Talanta*, 2016, **160**, 499–511.

Coşkun A., Polat N., **Tunç M.**, İlhan E., Demirel G. Y., Güzel Ö., A Method Validation of Zinc Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy, *Clin. Biochem.*, 2009, **42**, 331-332.

Çoruh T., Yılmaz A., Demirtaş A., Ekmekci K., Topal K., **Tunç M.**, Ömeroğlu P. Y., *Metodun Geçerli Kılınması ve Doğrulanması için Bilgilendirme Kılavuzu*, TÜRKAK, 1. baskı, 2019.

Dunn P. J. H., Bilsel M., Şimşek A., **Tunç M.**, Ogrinc N., Horvat M., Goenaga-Infante H., Practical and Theoretical Considerations for the Determination of  $\delta$  13 C VPDB Values of Methylmercury in the Environment, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 2019, **33**, 1122–1136.

Kuroiwa T., Zhu Y., Inagaki K., Long S. E., Christopher S. J., Puelles M., Borinsky M., Hatamleh N., Murby J., Merrick J., White I., Saxby D., Sena R. C., Almeida M. D., Vogl J., Phukphatthanachai P., Fung W. H., Yau H. P., Okumu T. O., Kang'iri J. N., Telle J. A. S., Campos E. Z., Galín E. C., Kaewkhomdee N., Taebunpakul S., Thiangmanee U., Yafa C., Tokman N., **Tunç M.**, Can S. Z., Report of the CCQM-K123: Trace Elements in Biodiesel Fuel, *Metrologia*, 2017, **54**,08008.

Ma L., Wang Q., Wei C., Wong Y. L., Tang P. O., Lee H. M., Sze K. L., Domiguez M. D. A., Araujo T., Sena R. C. D., Zhu Y. B., Kadir H. A., Baharom N., Thiangmanee U., Kaewkhomdee N., Taebunpakul S., Yafa C., Can S. Z., Coskun F. G., **Tunc M.**, Sobina E., Tabatchikova T., Dobrovolskiy V., Stakheev A., Stolboushkina T., Krylov D. F., Ivanovich K. A., Vladimirovich B. M., Vladimirovich S. V., Measurement of Heavy Metals and Organotin in Leather Powder, *Metrologia*, 2018, **55**, 08020.

Merrick J., Saxby D., Dutra E. S., Sena R. C., Araújo T. O., Almeida M. D., Yang L., Pihillagawa I. G., Mester Z., Sandoval S., Wei C., Castillo M. E. D., Oster C., Fiscaro P., Rienitz O., Pape C., Schulz U., Jährling R., Görlitz V., Lampi E., Kakoulides E., SinD. W. M., Yip Y. C., Tsoi Y. T., Zhu Y., Okumu T. O., Yim Y. H., Heo S. W., Han M., Lim Y., Osuna M. A., Regalado L., Uribe C., Buzoianu M. M., Duta S., Konopelko L., Krylov A., Shin R., Linsky M., Botha A., Magnusson B., Haraldsson C., Thiangmanee U., Klich H., Can S. Z., Coskun F. G., **Tunc M.**, Entwisle J., O'Reilly J., Hill S., Goenaga-Infante H., Winchester M., Rabb S. A., Pérez R., Final Report on CCQM-K125: Elements in Infant Formula, *Metrologia*, 2017, **54**, 08013.

Quetel C. R., Zampella M., Brown R. J. C., Ent H., Horvat M., Paredes E., **Tunç M.**, International System of Units Traceable Results of Hg Mass Concentration at



Saturation in Air from a Newly Developed Measurement Procedure, *Analytical Chemistry*, 2014, **86**, 7819-7827.

Richter J., Elordui-Zapatarietxe S., Emteborg H., Fettig I., Cabillic J., Alasonati E., Gantois F., Swart C., Gokcen T., **Tunc M.**, Binici B., Rodriguez-Cea A., Zuliani T., Gago A. G., Pröfrock D., Nousiainen M., Sawal G., Buzoianu M., Philipp R., An Interlaboratory Comparison on Whole Water Samples, *Accred. Qual. Assur.*, 2016, **21**, 121–129.

Rienitz O., Schiel D., Görlitz V., Jährling R., Vogl J., Lara-Manzano J. V., Zoń A., Fung W. H., Buzoianu M., Sena R. C. D., Reis L. A. D., Valiente L., Yim Y. H., Hill S., Champion R., Fiscaro P., Bing W., Turk G. C., Winchester M. R., Saxby D., Merrick J., Hioki A., Miura T., Suzuki T., Linsky M., Barzev A., Máriássy M., Cankur O., Ari B., **Tunc M.**, Konopelko L. A., Kustikov Y. A., Bezruchko M., Final Report on CCQM-K87: Mono-Elemental Calibration Solutions, *Metrologia*, 2012, 49, 08010.

Sobina A., Shimolin A., Sobina E., Tabatchikova T., Ortiz-Aparicio J. L., Lara-Manzano J. V., Borges P. P., Neves R. D. S., Sobral S. P., Sena R. D. C., Osorio A. C. P., Almeida M. D. D., Iglesias A., Lozano H., Liandi M., Bing W., Shi Naijie<sup>5</sup>, Tao Z., Jianying Z., Asakai T., Mariassy M., Uysal E., Liv L., **Tunc M.**, Coskun F. G., Report of the CCQM-K152: Assay of Potassium Iodate, *Metrologia*, 2020, **58**, 08005.

**Tunc M.**, Ay Ü., Can S. Z., Bingöl D., Ün İ., Quantification of Tributyltin in Seawater Using Triple Isotope Dilution Gas Chromatography – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Achieving High Accuracy and Complying with European Water Framework Directive Limits, *J. Chromatogr. A*, 2021, **1637**, 461847.

Vogl J., Kipphardt H., Torres M. D. R. A., Manzano J. V. L., Rodrigues J. M., Sena R. C. D., Yim Y. H., Heo S. W., Zhou T., Turk G. C., Winchester M., Yu L. L., Miura T., Methven B., Sturgeon R., Jährling R., Rienitz O., **Tunc M.**, Can S. Z., Final Report of the Key Comparison CCQM-K72: Purity of Zinc with Respect to Six Defined Metallic Analytes, *Metrologia*, 2014, 51, 08008.

Wang J, Chao J., Wei C., Li H., Wang Q., Song P., Lu H., Zhou Y., Tang Y., Wang S., Yang L., Nadeau K., Pihillagawa I. G., Johnson M. E., Yu L. L., Näykki T., Sara-Aho T., Zambra R. P., Napoli R., Rienitz O., Noordmann J., Pape C., Towara J., Tsz-chun C., Hei-shing C., Stakheev A., Dobrovolskiy V., Stolboushkina T., Glinkova A., Taebunpakul S., Thiengmanee U., Kaewkhomdee N., Uribe C., Carrasco E., Botha A., Fiscaro P., Oster C., Ahumada D. A., Abella J. P., Segura S., Shin R., Deborah S. L. P., Dewi F., Kiat B. T. M., Zongrong W. Y., Wah L. H., Haraldsson C., Merrick J., Antin L., White I., Goenaga-Infante H., Hill S., Entwisle J., Jaćimović R., Zuliani T., Fajon V., Yim Y. H., Heo S. W., Lee K. S., Lee J. W., Lim Y., Okumu T. O., Ndege M., Lydia Wangui L., Can S. Z., Coskun F. G., **Tunc M.**, Giannikopoulou P., Kakoulides E., Inagaki K., Miyashita S., Klich H., Jebali R., Chaaban N., Bergamaschi L., Egor Sobina E., Tabatchikova T., Migal P., Final Report of the CCQM-K145: Toxic and Essential Elements in Bovine Liver, *Metrologia*, 2020, **57**, 08013.

## ÖZGEÇMİŞ

İlköğretim ve liseyi Karabük'te tamamladı. 1998 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2003 yılında Kimyager olarak mezun oldu ve aynı yıl İncekara Holding'de işe başladı. Yüksek lisans çalışmasını 2003 – 2006 yılları arasında Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Analitik Kimya anabilim dalında yaptı. 2005 yılında Centro Tıbbi Laboratuvarları'nda çalışmaya başladı. Ertesi sene askerlik görevi için işten ayrılarak Birinci Ordu Komutanlığı'na ait gıda kontrol laboratuvarında Asteğmen olarak görev yaptı. 2007 yılında Synevo Tıbbi Laboratuvarında bir süre çalıştıktan sonra 2010 yılında TÜBİTAK UME'de göreve başladı. Halen TÜBİTAK UME İnorganik Kimya Laboratuvarı'nda baş uzman araştırmacı olarak çalışmaktadır. 2011 yılında IRMM, Belçika'da 1 yıl süre ile misafir araştırmacı olarak görev yapmıştır.