İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SLURRY TEKNİĞİ İLE ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASLI BAYSAL

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimyagerlik

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Süleyman AKMAN

HAZİRAN 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SLURRY TEKNİĞİ İLE ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aslı BAYSAL
(509021218)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Haziran 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Gönül Kunt (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Ünel Köklü (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca beni yönlendiren, her türlü desteğini ve bilgisini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyacağım çok değerli sayın hocam ve büyüğüm Prof. Dr. Süleyman Akman' a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.
Çalışmam süresince her türlü desteğini ve yardımını gördüğüm çok sevgili arkadaşım Araş. Gör. Nilgün Tokman'a ve eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan çok sevgili dostum Araş. Gör. Aslı Ege' ye çok teşekkür ederim.
Tüm hayatım boyunca yanımda olan beni destekleyen ve her türlü imkan, ilgi ve sevgilerini esirgemeyen annem, babam ve ablama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran, 2005 Aslı BAYSAL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **ix**

1. GİRİŞ **1**
1.1Giriş ve Amaç 1

2. ESER ELEMENT ANALİZLERİ **3**
2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri 4
2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme 7
2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme 9
2.1.3 Uçurma ile Zenginleştirme 10
2.1.4.Elektrolitik ile Zenginleştirme 11
2.1.5. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme 11

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ **13**
3.1. Atomik Spektrometrinin Tarihçesi 13
3.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları 13
3.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi 15
3.3.1. Doğal hat genişlemesi 15
3.3.2. Doppler genişlemesi 17
3.3.3. Basınç genişlemesi 17
3.3.4. İnce yapı genişlemesi 18
3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) 18
3.4.1. Işık kaynakları 19
3.4.1.1. Oyuk katot lambaları 20
3.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları 21
3.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar 21
3.4.1.4. Buhar boşalım lambaları 22
3.4.1.5. Sürekli ışık kaynakları 22
3.4.2. Atomlaştırıcılar 22
3.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar 22
3.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar 26
3.4.3. Monokromatörler 29
3.4.4. Dedektörler 30
3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz 30
3.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi 30
3.5.2. Standart ekleme yöntemi 30
3.6. Girişimler 31
3.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri 31
3.6.1.1. Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltme yöntemi 32

3.6.1.2. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi 34
3.6.1.3. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi 35
3.6.2. Spektral olmayan girişimler 36

4. SLURRY TEKNİĞİ 38

5. DENEYSEL KISIM 41
5.1. Kullanılan Cihazlar 41
5.2. Kullanılan Kimyasallar 42
5.3. Deneyin Yapılışı 44

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 45
6.1. Sorption için optimum parametreler 45
6.1.1. pH ve şelatlayıcı reaktif etkisi 45
6.1.2. Örnek hacminin etkisi 47
6.1.3. Sorbent miktarının etkisi 48
6.2.Toplam slurry hacmi ve geri kazanımlardaki dispersant eklenmesinin etkisi 48
6.3. Metodun validasyonu 49
6.4. Sonuçlar 50

KAYNAKLAR 52

ÖZGEÇMİŞ 55

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
STPF	: Stabilized Temperature Platform Furnace
ppm	: parts per million
ppb	: parts per billion
APDC	: Ammonium Pyrolidine Dithiocarbamate
EGDMA-MA	: Ethylene Glycol Dimethacrylateacrylic Acid Copolymer
CRM-BL	: Certified Reference Material-Bovineliver
CRM-SW	: Certified Reference Material-Seawater

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 3.1.	Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri…….	25
Tablo 5.1.	Mn, Pb ve Cd için aletsel parametreler…….....	40
Tablo 5.2.	Mn, Pb ve Cd tayini için kullanılan grafit fırın programı……	41
Tablo 5.3.	Deniz suyu (CRM-SW) ve bovine-liver (CRM-BL) sertifikalı referans maddelerinin element içerikleri……..	43
Tablo 6.1.	Toplam Slurry hacminin Mn, Pb ve Cd elementlerinin sorbentten geri kazanımlara etkisi……	49
Tablo 6.2.	Deniz suyu (CRM-SW) ve Bovine-liver (CRM-BL) sertifikalı standart maddeler içersindeki Mn, Pb ve Cd miktarları ….....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1 **:** Tek ışık yollu (a) ve çift ışık yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi……..... 19
Şekil 3.2 **:** Oyuk katot lambasının yapısı……..... 20
Şekil 3.3 **:** Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı……. 21
Şekil 3.4 **:** Genel bir alev atomlaştırıcı……. 24
Şekil 3.5 **:** Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler……..... 24
Şekil 3.6 **:** Ön-karıştırmasız yakıcı……..... 25
Şekil 3.7 **:** Ön-karıştırmalı yakıcı...……... 26
Şekil 3.8 **:** Grafit tüplü bir fırının basit şeması……..……... 27
Şekil 3.9 **:** Monokromatörün basit bir şeması ……..... 29
Şekil 3.10 **:** Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi……... 33
Şekil 3.11 **:** Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi …… 33
Şekil 3.12 **:** Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması……. 34
Şekil 6.1 **:** pH'ın tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi…….. 46
Şekil 6.2. **:**pH'ın ve şelatlayıcı reaktif ilavesinin tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi…… 46
Şekil 6.3. **:** Örnek hacminin tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi …… 47
Şekil 6.4 **:** Sorbent miktarının tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi ……..... 48

SLURRY TEKNİĞİ İLE ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE TAYİNİ

ÖZET

Düşük konsantrasyondaki (eser veya ultraeser) elementlerin tayininde kullanılan yüksek duyarlılık ve seçimlilik gibi özelliklere sahip olan elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometri ile yapılan tayinlerde matriks etkisi eser elementlerin analizini büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle analat konsantrasyonunun çok düşük olduğu ve matriks etkisinin elimine edilemediği durumlarda ayırma ve ön zenginleştirme yöntemlerine başvurulur.

Bu çalışmada; tayin elementlerinin sorbent tarafından alıkonması sağlanmak amacıyla, amonyum pirolidin ditiokarbomat (APDC) ile muamele edilmiş dimetakrilat metilakrilik asit kopolimeri (EGDMA-MA) örnekler ile çalkalama metodu kullanılarak karıştırılmıştır. Sıvı fazın ayrılmasından sonra, sorbente uygun miktardaki Triton X-100 içeren destile-deiyonize su ilave edilerek slurry (bulamaç) haline getirilmiş ve bu bulamaç doğrudan grafit fırına enjekte edilmiştir. Kantitatif adsorpsiyon elde etmek için, slurry'nin hazırlanışı ve enjeksiyonu için optimum koşullar incelenmiştir. Sonuç olarak 100 kat zenginleştirme oranına ulaşılmıştır.

Önerilen bu metodun doğruluğu, Deniz suyu (CRM-SW) ve Bovine–liver (CRM-BL) standart referans maddelerinin analizi ile test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu metodun eser miktarlarda Mn, Pb ve Cd içeren çeşitli örneklerinin analizine uygulanabileceğini göstermektedir. Bu teknik; hızlıdır, basittir ayrıca kontaminasyon riski de düşüktür. Tayin sınırları (3δ) mangan için 0,07 μg l^{-1}, kadmiyum için 0,09 μg l^{-1} ve kurşun için 1,67 μg l^{-1} olarak bulunmuştur.

PRECONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS BY SLURRY TECHNIQUE AND THEIR DETERMINATION BY ATOMIC ABSORPSION SPECTROMETRY

SUMMARY

Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) which is an important tool for the determination of trace elements at low concentrations with high sensitivity and selectivity, interferences still influence the determination of these elements. Therefore, in the determination of trace elements by atomic absorption spectrometry, the use of a separation and preconcentration technique is necessity when the concentration of the analyte is too low to be determined directly and/or when interferences due to matrix cannot be eliminated.

In this study, at first, manganese, cadmium and lead were collected on ethylene glycol dimethacrylatemethacrylic acid copolymer (EGDMA-MA) treated with ammonium pyrolidine dithiocarbamate (APDC) by batch technique. After separation of liquid phase, slurry of sorbent was prepared with convenient amounts of water and Triton X-100. The slurry was directly pipetted into graphite furnace. Optimum conditions for quantitative sorption and those for preparing and pipetting the slurry were investigated. A 100-fold enrichment factor could be reached.

The method proposed was validated by the analysis of Sea-water (CRM-SW) and Bovine–liver (CRM-BL) standard reference materials. The obtained results showed that this method is applicable to analyze the various samples containing trace amount of Mn, Pb and Cd. The proposed technique is fast, simple and the risk of contamination is low. Detection limits (3δ) were 0,07 μg l^{-1}, 0,09 μg l^{-1} and 1,67 μg l^{-1} for Mn, Cd and Pb, respectively.

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Amaç

Geniş spektrumda özellikle biyolojik ve çevresel bakımından oldukça önemli olan eser element analizleri son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Kadmiyum ve kurşun gibi toksik özelliğe sahip elementler biyolojik ve çevresel açıdan zararlı olmamaları için belirli limitleri aşmamalıdır. Bu gibi toksik özelliğe sahip ve düşük konsantrasyondaki elementlerin tayini son derece önemli olduğundan yüksek duyarlılık ve seçicilik gösteren teknikler kullanılmalıdır. Bu tekniklerden en sık kullanılan yöntem elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemidir. Ancak bu gibi eser elementlerin analizlerini yapmak ortamda bulunan ve analizi oldukça etkileyen matriksten dolayı kolay değildir. Bu yüzden, atomik absorpsiyon spektroskopisiyle eser element tayininde, çok düşük konsantrasyondaki analiz elementinin doğrudan tayininde matriksten kaynaklanan interferansların ortadan kaldırılması amacıyla, ayırma ve önzenginleştirme yöntemlerine başvurulur. Bu amaçla katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değiştirme yöntemi ve elektroanalitik teknikler on-line veya off-line olarak kullanılır. Bu yöntemlerin tamamında sorbent tarafından adsorplanan elementlerin geri kazanılmaları için elüsyon adımının bulunması gerekmektedir. Elüsyon, analiz elementinin geri kazanımı, kesinliği ve zenginleştirilmesi gibi analitik verilerin kalitesi için çok kritik bir adımdır. Ayrıca bu adım her zaman tam gerçekleşmez ve dolayısıyla sonuçlar tekrar edilebilir değildir, zaman kaybına da neden olmaktadır ve elüsyonda kullanılan reaktifler grafit tüpün ömrünü azaltmaktadır. Ayırma ve ön-zenginleştirme yöntemlerin başarıya ulaşması için adsorpsiyon ve elüsyon adımlarının yeterince hızlı olması, adsorpsiyon kapasitesinin olabildiğince yüksek olması, kantitatif adsorpsiyon için pH aralığının geniş olması, kontaminasyon riskinin ve blank değerlerinin düşük olması ve elüentin ölçüm aşamasında interferanslara neden olmaması gerekmektedir.

Elüsyon adımından kaçınmak için sorbent süspansiyon (bulamaç) haline getirilerek doğrudan fırına enjekte edilmesi düşünülmüştür. Bu durum prosedürü kolaylaştırmasının yanında duyarlılığını arttırmaktadır. Ayrıca örnek hazırlama süresi kısalmakta ve çok az miktarda reaktifler kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak zenginleştirme faktörü süspansiyon hacmine bağlı olarak artmaktadır. Bu sayede küçük hacimde büyük zenginleştirme faktörlerine ulaşılabilmektedir.

Bu metotta seçilen sorbent maddesi çok önemlidir. Çünkü, hem analiz elementlerini kantitatif olarak iyi adsorplayan hem de homojen, stabil ve kolay enjekte edilebilir süspansiyon haline getirilebilen sorbentin kullanılması gerekir. Literatürde analiz elementlerini kantitatif olarak iyi adsorbe eden birçok sorbent bulunmasına rağmen bunların birçoğu slurry analizleri için uygun değildir. Bu çalışmada tayin elementleri (Mn, Pb ve Cd) amonyum pirolidin ditiokarbomat (APDC) ile muamele edilmiş etilen glikol dimetakrilat metakrilik asit kopolimeri (EGDMA-MA) tarafından adsorplanmıştır. Sıvı fazın ayrılmasından sonra sorbent homojen, stabil ve kolay enjekte edilebilir slurry oluşturmak için Triton X-100 içeren su içersinde dağıtılmıştır. Bu sayede ayırma ve zenginleştirme yöntemindeki elüsyon adımı ve bu adımda oluşabilecek dezavantajlar ortadan kaldırılmıştır. Slurry tekniğinin birçok avantajına karşılık sorbentin partikül büyüklüğü, dispersantların eklenmesi gibi birçok parametrelerin de kontrol edilmesi gerekmektedir.

2.ESER ELEMENT ANALİZLERi

'Eser konsantrasyonu' olarak kabul edilen konsantrasyon aralığı gelişen eser analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce, $\%10^{-1}$-10^{-2}, çok seyrek olarak da $\%10^{-3}$ eser olarak kabul edilirken 1950'de $\%10^{-3}$-10^{-5}, 1965'de ise $\%10^{-6}$-10^{-8} eser olarak belirtilmiştir. İlk isimlendirme ve sistematik yaklaşım Kaiser tarafından yapılmış ve ppm ile ppb tanımları verilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise $\%10^{-2}$-10^{-6} konsantrasyon aralığı eser, $\%10^{-6}$'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultraeser olarak bilinmektedir [1].

Eser element analiz yönteminde büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini yapılmaktadır. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar ki bu da aynı konsantrasyondaki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması sonucu matriks etkisi olarak tanımlanır. Eser analizde kullanılan enstrümantal yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da düşünülürse, kalibrasyonda kullanılan standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir.

Eser element analizi;

- Örnek hazırlanması (örnek alma, taşıma, depolama, homojenize etme, toz haline getirme, kurutma, filtrasyon, eleme)
- Çözme
- Zenginleştirme
- Analiz
- Data proses

aşamalarını içerir. Analizde, analitik kesinlik ve doğruluk için tayin edilecek elementin ortamdan uzaklaşmaması ve dışarıdan gelebilecek olan kontaminasyonların olmamasına gerekir [2].

Analizi yapılacak eser element çok düşük miktarlarda örnekte bulunduğu için buna uygun olarak hassas analiz teknikleri kullanmak gerekmektedir. Tekniğin hassasiyeti, doğruluğu ve kesinliği analiz edilecek eser elemente, matrikse, analiz cihazına, reaktiflere ve deneysel koşullara büyük ölçüde bağlıdır.

2.1.Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır [3]. Bunlar şöyle sıralanabilir;

1- Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).
2- Eser bileşenler katı veya çözünmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).
3- Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Eser element analizinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü, ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır [4]. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (örneğin, spektral girişimler) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir.

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri sayesinde:

1- Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
5- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
6- Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde;

- Geri kazanma verimi
- Zenginleştirme katsayısı
- Kontaminasyon
- Uygulanabilirlik
- Örnek miktarı gibi kriterler oldukça önemlidir.

Bunlarda birincisi, istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi R'dir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır [5].

$$\%R=(Q/Q_0)x100 \quad (2.1)$$

Burada;
Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı,
Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.
İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır, fakat uygulamada %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarla çalışıldığında, %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [5].

İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$) ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M}=(C_T/ C_M)/ (Q_T/ Q_M) \quad (2.2)$$

Burada; M matriksi, T'de söz konusu eser elementi göstermek üzere
Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M' nin miktarı,
C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M' nin miktarıdır.

Üçüncü kriter olan örneğin analiz elementince kirlenmesi yani kontaminasyonu veya analiz elementinin kaybı olasılığı sebebiyle, örneklere uygulanacak her türlü analiz öncesi işlem büyük önem kazanmaktadır ve gerekli hassasiyetle yapılmalıdır [5]. Eser bileşenler küçük miktardaki kontaminasyonlardan bile büyük ölçüde etkilenmekle birlikte adsorpsiyon, çökme gibi yollarla eser miktarlarda element kaybı çok ciddi hatalara neden olmaktadır.

Eser element analizinde, zenginleştirme işlemi sırasında kontaminasyon aşağıdaki şekillerde kaynaklanabilmektedir:

- Laboratuar atmosferinden,
- Reaktiflerden,
- Kullanılan kap ve aparatlardan,
- Analiz yapan kişiden.

Bir diğer kriter uygulanabilirliktir [5]. Eser element analizinde eser elementlerin daha az kaybı ve daha az kontaminasyonu amaçlandığı için zenginleştirme işlemi basit ve hızlı olmalıdır. Eser element analizinde, analiz öncesi işlemlerden mümkün olduğunca kaçınıp, direk yöntemler kullanılmalıdır. Ancak katı örnekler sadece grafit fırın tekniği ile doğrudan tayin edilebilir. Tayinlerin büyük kısmında, başlangıç basamağı olarak örneğin çözülmesi ve özümlenmesi (digestion) gereklidir. Bu durumda özellikle uçucu bileşik oluşturan elementlerin buharlaştırma nedeniyle eritiş deneyleri daha risklidir fakat asitte çözmelerde problemlidir. Buharlaştırma kayıplarına karşı en güvenilir yol çözmeyi basınç altında ve kapalı sistemde yapmaktır.

En son kriter ise örnek miktarı olarak tanımlanır [5]. Eser element analizinde örnek miktarı, istenilen eser element konsantrasyonuna ve ölçüm tekniğinin tayin sınırına bağlıdır. Eser elementleri ng g^{-1} veya μg g^{-1} seviyesinde zenginleştirmek için katı numuneler 0,1–10 g arasında ve sıvı numuneler ise 10-1000 ml arasında alınır. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar artar. Özellikle μg l^{-1} veya ng g^{-1} mertebesinde ve daha az konsantrasyonlarda sistematik hata riski çok önemlidir. Bu hatalar örnek muamelesi ve ön-işlem basamaklarında ortaya çıktığı için teşhisi zordur. Sonuçların kontrol edilebilmesi için çeşitli bağımsız analitik teknikler uygulamak ve laboratuarlar arası karşılaştırmalar yapmak gerekir. Doğruluktan emin olmak için ise aynı örneğin çeşitli tekniklerle yapılan analizleri ile arasında iyi bir uyumun olup olmadığına bakılır.

Yüksek saflıktaki metaller ve bileşikler pahalı olduklarından küçük miktarlarda temin edilebilir. Modern enstrümantasyon teknikleri ile miligram örneklerdeki ng g^{-1} veya μg g^{-1} seviyesindeki eser elementlerin tayini yapılabilir. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektometri, optik emisyon spektrometri ve akış enjeksiyon

sistemlerinde çok küçük örnek miktarlarıyla çalışılabildiğinden zenginleştirme sonrası örnek miktarı ne kadar az olursa yöntemin duyarlılığı ve kesinliği artar. Çok küçük örnek çözeltileri ile çalışıldığında, reaktiflerden ve zamandan tasarruf edilebildiği gibi deneysel atıklar da en aza iner. Ancak mikro seviyedeki analizlerde çok büyük tecrübe ve dikkat gerekmektedir.

Zenginleştirme yönteminin seçiminde aşağıdaki noktalara da dikkat etmek gerekmektedir:

- Ayırmayı izleyen analiz yöntemi,
- Analizi istenen eser element sayısı,
- Analiz edilecek örnek sayısı,
- Ayrılacak eser elementin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
- Ayırma yönteminin seçimliliği,
- Analiz edilecek elementin ayırma sonrası analizi için gerekli işlemlere ayırma yönteminin uygunluğu,
- Ayırma için istenilen süre,
- Laboratuar imkanı ve maliyet.

Eser element analizinde, eser elementi uygun ortama almak ve zenginleştirmek amacıyla ayırma [6,7] ve zenginleştirme [8] işlemleri uygulanır. Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlar şu şekilde sıralanabilir [9]:

a. Ekstraksiyon ile zenginleştirme
b. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme
c. Uçurma ile zenginleştirme
d. Elektrolitik ile zenginleştirme
e. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme

2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faza geçmesi işlemidir. Ekstraksiyon yöntemi eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği

sebebiyle önemli yer tutar. Eser element uygulamalarında, ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Ekstraksiyon işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının bağıl büyüklüğü olarak tanımlanan ekstraksiyon verimliliği, dağılma katsayısı (ekstraksiyon katsayısı) D ile belirlenir. D, denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam konsantrasyonunun (bulunan bütün türlerinin derişimi, ΣC_0) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna (ΣC_{aq}) oranıdır.

$$D = \Sigma C_0 / \Sigma C_{aq} \quad (2.3)$$

Buna göre ekstraksiyon verimliliği (E)

$$E = 100D/[D+(V_{aq}/V_0)] \quad (2.4)$$

olarak tanımlanır.

Burada;

D : Dağılma katsayısı,

V_{aq} ve V_0 : Ayırmadan sonra, sırasıyla sulu ve organik fazın hacmidir.

Analitik amaçlarla %99 ekstraksiyon verimi yeterlidir.

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şeklinden birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaşırken, eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın uygulama şekli ikincisidir.

Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskelenme), ligant, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişikliklerden yararlanarak sağlanır.

2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Bu yöntem elementlerin ayrılmasında çöktürme metotlarının sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metotları çoğunlukla eser elementlerin ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.

Eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında kollektör denilen taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Buna göre birlikte çöktürme, hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma ile gerçekleşir. Taşıyıcı ve eser maddeler benzer kimyasal özellik gösterirlerse, birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapısı gösterebilirler. Zıt özellikler (asit ve baz özelliği gibi) gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşik oluşumu ile sonuçlanır. Karışık kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa, birlikte çökme o kadar çok olur. Eğer kristal oluşumu hızlı yapılırsa, kristal hızla büyürken çökelti yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolur. Yavaş çökmede hapsolma ihtimali çok azdır.

Adsorpsiyonun çok olup olmaması oluşan çökeltinin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bir çökelti oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte çökme sağlanır.

Numune çözeltisine, oluşan çökeltinin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabileceği miktarda çökelti oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50–200 ml'lik numune çözeltisi için 2-5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

2.1.3 Uçurma ile Zenginleştirme

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça uçuculuk artar.

Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur.

Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren yarı metallere uygulanır. AAS'de kullanılan hidrürüne çevirme (arsenik, civa, selenyum, tellür, antimon için) buna örnektir. Ana bileşenin uçurularak (destilasyon, süblimleşme) uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler deriştirilebilir. Tercih edilen bu durumda, ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir. Örneğin; birkaç damla derişik sülfürik asidin ilavesi uçucu metal klorürlerinin kaybını azaltır.
Bu yöntemin bazı dezvantajları bulunmaktadır. Bunlar:

1. Bazı elementler elementel veya bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolabilirler veya buharlaşmanın yapıldığı yüzeye adsorbe olurlar.
2. Eğer örneğin, toplam çözünmüş katı içeriği yüksekse, uçurma sonucu zenginleşerek tolere seviyesinin üzerine çıkar ve hatta bazı bileşiklerin çözünülürlükleri aşılarak çökelti oluşumu gibi yok olmalar gözlenebilir.
3. İşlem yavaştır, zenginleştirme faktörüne bağlı olarak fazla zaman alabilir ve dolayısıyla kontaminasyon riski artar.
4. Uçurma sırasında kabın dibinde oluşan geniş yüzeyli tortunun tayin elementini adsorplama riski büyüktür.

2.1.4.Elektrolitik ile Zenginleştirme

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.1.5. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme

İyon değiştiricilerin kullanıldığı bu teknik, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların pozitif iyonlarla, negatif iyonların negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olabilirler. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Zeolitler genel olarak $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ formülüne sahip olup yapılarındaki Na+ iyonları Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahiptir. Organik olanlar ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı, büyük moleküllü polimer maddelerdir. Katyonik (-SO_3H, -COOH ve – OH gibi fonksiyonel gruplar içerenler) ve anyonik (-NR_3^+, -NR_2^+, -NRH ve NH_2 gibi gruplar içerenler) değiştiriciler olarak ikiye ayrılır.

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak adsorplanmaları sağlanır. Adsorplanan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Bu yöntemde, eser elementin dağılma katsayısının büyük, matriks elementinin dağılma katsayısının küçük olması durumunda eser element iyon değiştirici kolonda tutulur.
İyon değiştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

Eser elementlerin iyon değiştiricilerle matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi iki şekilde yapılmaktadır [2]. Bunlar;

1. Batch (çalkalama) Metodu: Uygun pH'daki belli miktar örnek çözeltiye belli miktar iyon değiştirici reçine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmış ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Birçok uygulamada reçine tarafından alıkonma oranı %100 dür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reçine filtre edilerek tayin elementi ana çözeltideki matriksten ayrılmış olarak geri kazanılır.

Bu metodun zenginleştirme oranının sınırlı olması, alıkonma veriminin yüksek olmaması, kontaminasyon ve madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğin az olması gibi dezavantajları olsa da çoğunlukla herhangi bir reçinenin örnekteki tayin edilecek eser elemente uygunluğu için yapılacak ön denemeler ve deneysel kriterlerin tespiti (adsorpsiyon pH aralığı, eluasyon, pH vb.) için daha uygundur.

2. Kolon Metodu: Analitik uygulamalarda genellikle tercih edilen bu metotta uygun pH'daki örnek çözelti reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından alıkonan iyonlar, küçük hacimde uygun bir reaktif ile elue edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de zenginleştirilmesi sağlanmış olur. Buna ek olarak alıkonma oranı batch metoduna göre daha yüksektir.

3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Atomik Spektrometrinin Tarihçesi

Atomik absorpsiyon ve atomik emisyonun tarihi iç içe olmakla beraber bu konudaki ilk çalışmalar Newton (1666) tarafından yapılmıştır. Newton güneş ışığını bir cam prizmadan geçirdiğinde, ışığın renklere ayrıldığını gözlemlemiştir [10]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ancak yirminci yüzyılın başlarında pek çok bilim adamı tarafından geliştirilmeye başlanmış olup kimyasal analize tam olarak uygulanması ve optimum sonuçların alınması Avustralyalı fizikçi Walsh (1955) tarafından oyuk katot lambasının bulunmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Hollandalı Alkemade ve Milatz tarafından yine aynı yıllarda eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopinin uygun bir yöntem olduğu tavsiye edilmiştir [11]. 1960 yılında ticari olarak piyasaya çıkan ilk alette atomlaştırıcı kaynağı olarak alev kullanılmıştır ve atomlaştırıcıların geliştirilmesiyle çok sayıda metal ve yarımetalin eser miktardaki analizlerine olanak sağlanmıştır. Son yıllarda AAS ile ilgili gelişmeler analizde görülen girişim etkilerinin ortadan kaldırılması, girişimlerin ve zemin absorbansının düşürülmesi ve analiz duyarlılığının arttırılması yönündedir.

3.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi, elektromanyetik ışımanın serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır [12]. Kuantum teorisine göre hν enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine geçerek uyarılmış olur. Planck eşitliğine göre

$$\Delta E=E_i-E_o=h\nu=hc/\lambda \quad (3.1)$$

Burada;

E_i:Uyarılmış seviyenin enerjisi

E_o:Temel seviyenin enerjisi

h:Planck sabiti

ν :Absorplanan ışının frekansı

c:Işık hızı

λ:Absorplanan ışının boyu

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit olan enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan, Lambert (1760) homojen bir ortamdan geçen ışık miktarının, ışığın geçtiği tabaka kalınlığı ile değiştiğini fakat ortama gelen (I_o) ve ortamı terk eden (I) ışığın şiddetlerinin oranından bağımsız olduğunu bulmuştur [11].

$$I=I_o.e^{-xd} \quad (3.2)$$

x :ışığın ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

Işığa maruz kalan ortam tek bir madde olmayıp, absorpsiyon yapan bir maddenin, absorpsiyon yapmayan bir ortam içindeki çözeltisinin absorpsiyon katsayısı ile konsantrasyonunun çarpımı ile orantılı olur.

$$x=k.c \quad (3.3)$$

k : Orantı sabiti

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A=\log I_o/I=k.c.d \quad (3.4)$$

A:Absorbans

I_o:Gelen ışığın şiddeti

I:Ortamı terkeden ışığın şiddeti
k:Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)
c:Absorplanan maddenin konsantrasyonu
d:Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı

3.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Bir atom tarafından sadece belirli dalga boylarındaki ışının enerjisi absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili ya da uyarılmış hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir [13].

Atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarılırsa uyarılma sonrası absorplanan enerjinin ışın şeklinde yayılmasına emisyon adı verilir. Eğer atomlar ışın tarafından uyarılacak olursa yayılan emisyon floresans şeklinde adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Normal olarak absorpsiyon hatlarının genişliği 10^{-3}nm kadardır. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenleri şu şekilde sıralanabilir:

1) Doğal hat genişlemesi
2) Doppler genişlemesi
3) Basınç genişlemesi
4) İnce yapı genişlemesi

3.3.1. Doğal hat genişlemesi

Kuantum mekaniğindeki Heisenberg belirsizlik prensibine göre, bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp ΔE gibi sınırlı bir enerji genişliğine sahiptir. Sonuç olarak tek bir enerji değerinde dar bir hat elde edilemez ve iki enerji teriminin genişliğinin (ΔE_1 ve ΔE_2) toplam belirsizliği mertebesinde bir enerji dağılımı sözkonusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre uyarılmış seviyedeki bir atomun ortalama alıkonma süresinde de Δt kadar bir belirsizlik vardır ve belirsizliklerin çarpımı sabittir.

$$(\Delta E).(\Delta t)=h/2\pi \quad (3.5)$$

ΔE : Enerji değerindeki belirsizlik,
Δt : Alıkonma süresindeki belirsizlik
Herhangi bir geçiş için E_1 ve E_2 arasındaki belirsizlik,

$$(\Delta E_1).(\Delta t_1)=h/2\pi \quad (3.6)$$
$$(\Delta E_2).(\Delta t_2)=h/2\pi \text{ olur.} \quad (3.7)$$

Bu iki seviye arasındaki belirsizlik doğal hat genişliğidir ve bu iki ifadenin toplamlarına eşittir. Buna göre;

$$\Delta E=(1/\Delta t_1+1/\Delta t_2).h/2\pi \quad (3.8)$$

ve $\Delta E=h\Delta\nu$ olduğundan, absorpsiyon frekansındaki genişleme

$$\Delta\nu_N=(1/\Delta t_1+1/\Delta t_2)/2\pi \quad (3.9)$$

olarak yazılabilir.

Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1, sonsuzdur. Bu durumda,

$$\Delta\nu_N=(1/\Delta t_2)/2\pi \quad (3.10)$$

olur ve (3.10) eşitliğine göre E_1-E_2 geçişi için bulunacak olan doğal hat genişliği 10^{-5} nm mertebesindedir ve diğer faktörlerin yanında oldukça küçüktür.

3.3.2. Doppler genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır ve bir gaz bulutu halinde olan atomların serbest hareketleri sebebiyle ortaya çıkar. Atomların ışık hızının yanında çok küçük bir hızla hareket etmelerine rağmen absorpsiyon piki genişler. Taneciklerin ışık kaynağına hareketlerine göre absorpsiyon frekansı değişir. Eğer hareket kaynağa doğru ise absorpsiyon frekansı azalır; aksi yönde ise frekans artar. Işık yoluna dik yönde hareket eden tanecikler frekansı etkilemez. Buna karşılık sistemin kütle merkezi sabitse ve atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorlarsa hat genişler fakat sistemin kütle merkezi sabit kalır. Yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, doğal hat frekansı etrafında simetrik olarak genişler.
Doppler hat genişliği,

$$D=(\nu/c)x(2RT/M)^{1/2} \qquad (3.11)$$

eşitliğine göre verilir. Burada;
M: Absorpsiyon yapan atomun atom kütlesi
T: Mutlak sıcaklık
c:Işık hızı
ν: Frekans
R: Gaz sabiti
dir.

Doppler genişlemesi atom ağırlığına, sıcaklığa ve gözlenen hattın frekansına bağlıdır.

3.3.3. Basınç genişlemesi

Absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya moleküleriyle çarpışmalarından meydana gelen genişlemedir. Bu çarpışma sonucunda uyarılmış atom enerjisini kaybeder ve ömrü azalır. Böylece enerji seviyeleri değiştiğinden absorpsiyon hattı kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basıncın etkisiyle ve konsantrasyonla artan çarpışmaların neden olduğu basınç genişlemesi Doppler genişlemesiyle peş peşe gerçekleşir. Basınç genişlemesi,

yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır.

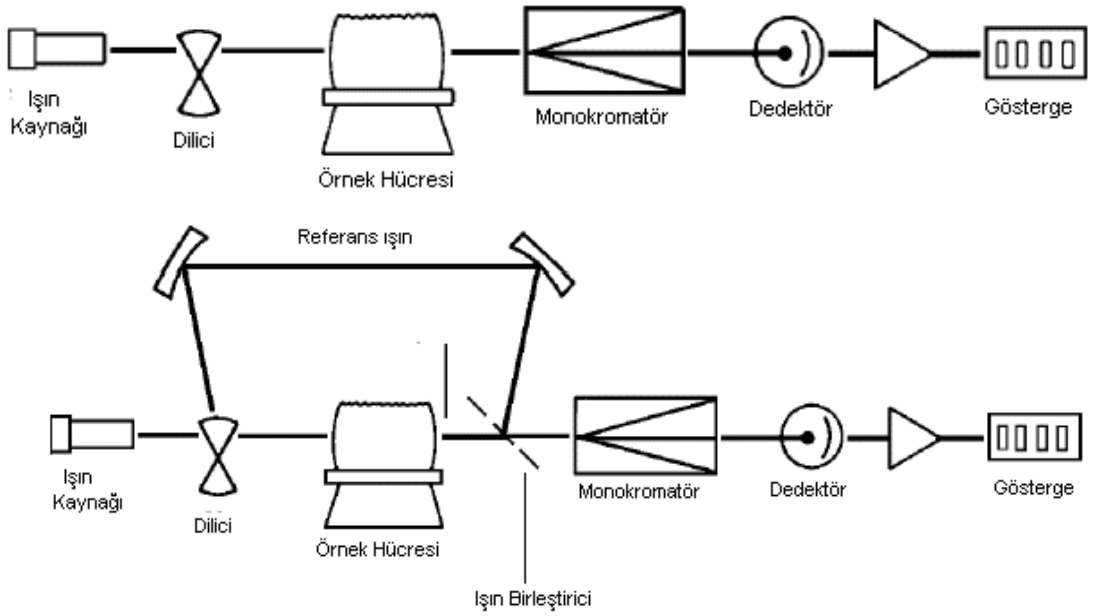
3.3.4. İnce yapı genişlemesi

Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.

Çekirdek spin momentiyle elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılır. İnce yapı yarılması 10^{-3}-1 cm^{-1} mertebesindedir.

3.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Bu amaçla kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışık kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı (alev veya grafit fırın), çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör, absorpsiyon sonuçlarını veren bir göstergeden oluşmaktadır [14] (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Tek ışık yollu (a) ve çift ışık yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi

3.4.1. Işık kaynakları [11]

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ışık kaynakları numunedeki atomların absorplayacağı ışınları yayan cihazlardır. Bu amaçla tayin edilen elementlerin absorpsiyon hatlarından daha dar hat spektrumlarını veren ışık kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde ölçülen absorbans değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır.

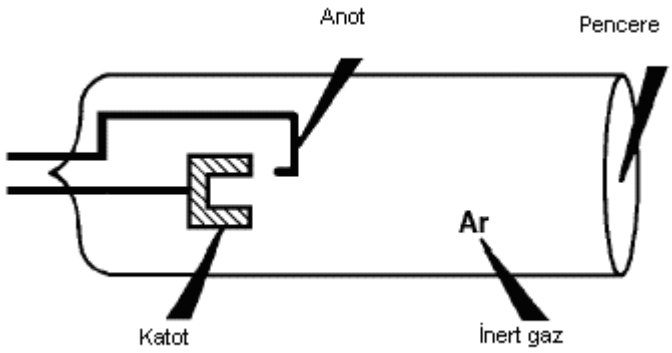
AAS'de kullanılan ışık kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

1) Oyuk katot lambaları
2) Elektrotsuz boşalım lambaları
3) Yüksek ışımalı lambalar
4) Buhar boşalım lambaları
5) Sürekli ışık kaynakları

En yaygın kullanılan lambalar oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Diğer kaynaklar ticari amaçla kullanılmamakla birlikte sadece araştırmalarda kullanılmaktadır.

3.4.1.1. Oyuk katot lambaları

AAS'de en çok kullanılan ışık kaynağıdır. İlk kez 1916 yılında Paschen [14] tarafından dizayn edilen lamba Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Oyuk katot lambaları düşük basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş silindirik cam tüpten oluşmaktadır. Katot genellikle 3-5 mm çapında oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılmış bir teldir (Şekil 3.2). Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



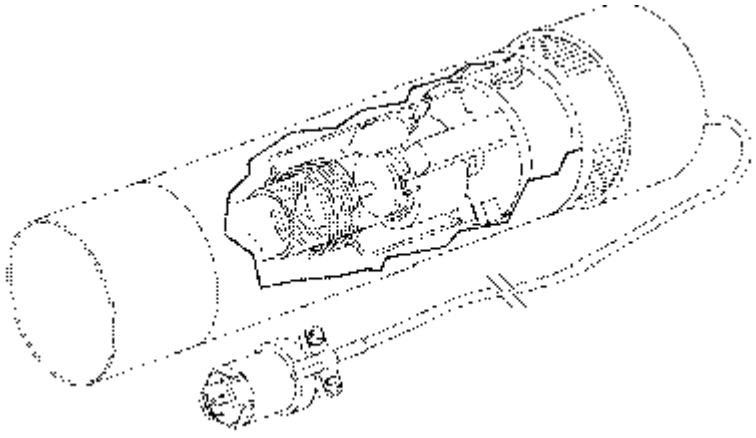
Şekil 3.2 Oyuk katot lambasının yapısı

Lambaya uygulanan 100-400 V'luk gerilimde oluşan boşalım sonucu, lamba içinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip olan inert gaz iyonları meydana gelir. Pozitif yüklü gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katottaki atomlara çarparlar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel enerji seviyesine dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. İnert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin cinsi, uygulanan gerilim ve akım şiddeti lamba spektrumunun şiddeti veya hat genişliği üzerinde önemli rol oynarlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir ki, bu da zaman kaybına neden olacağından dolayı atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bunun önüne geçebilmek için çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik

bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yararlanılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

3.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Düşük basınç altında 1-2 mg analiz elementi ve boşalımı başlatan inert bir gaz (Ar, Ne, He gibi) içeren kuvartz veya cam bir tüpten yapılmıştır (Şekil 3.3). Tüpe hızla değişen elektromanyetik alan uygulanarak yüksek frekans elde edilir ve inert gazın iyonlaşması ile boşalım başlar. Boşalım sonucu oluşan elektronların element atomları ile çarpışarak onları uyarmaları sonucu emisyonu sağlanır. Elektrotsuz boşalım lambaları ile çalışılacak elementlerin, lamba sıcaklığında (500^oC-1100^oC) yeterli buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları, özellikle iyodürleri kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambaları, emisyon şiddetleri yüksek ve Doppler genişlemesinin küçük olması, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi üstünlükleri bulunur.



Şekil 3.3 Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

3.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot

lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışıma yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geciktirmektir. Böylece ışık şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karışıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

3.4.1.4. Buhar boşalım lambaları

Buhar boşalım lambaları, lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yapar. Buhar boşalım lambaları Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metallerin ve alkalilerin tayini için kullanılmaktadır. Buhar boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde pek tercih edilmemektedir.

3.4.1.5. Sürekli ışık kaynakları

Sürekli ışık kaynakları olarak hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya tungsten-iyot lambaları kullanılır. Bu lambalar kararlılıkların iyi olması, birden fazla element analizine olanak sağlamaları ve ucuz olmaları sebebiyle tercih edilmekle birlikte, elde edilen emisyon hatlarını ayırmak için gücü çok yüksek olan bir monokromatör gerektirdiğinden dolayı klasik atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılmazlar.

3.4.2. Atomlaştırıcılar [11]

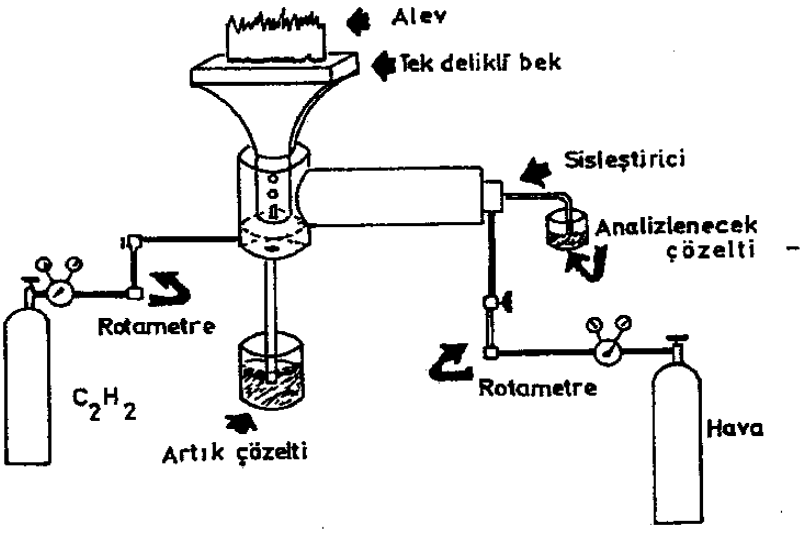
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcıların görevi, numunedeki iyonlardan veya moleküllerden analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analizin duyarlılığı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan cihazın en önemli bileşenidir.
Genel olarak atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

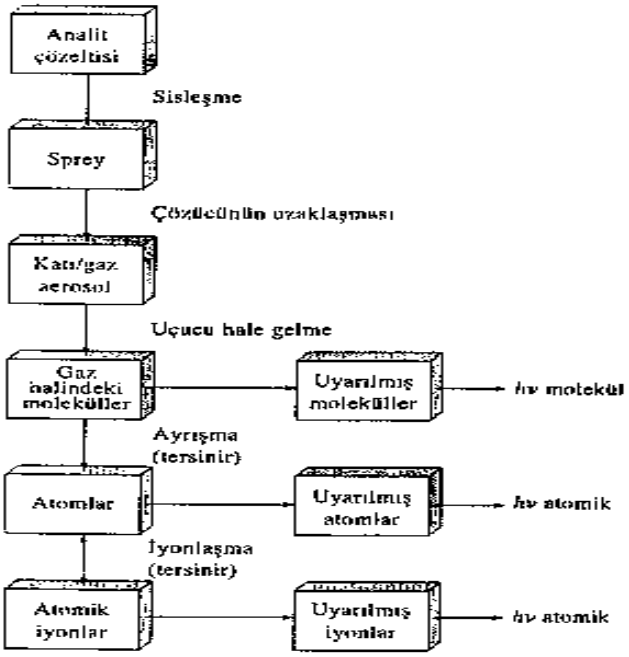
Numuneyi atomlaştırmak için uygun alev başlıkları ile çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı tiplerdir. Alevli

atomlaştırıcılarda (Şekil 3.4), örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşması gerçekleşir. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçalar, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözelti taneciklerinin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar (Şekil 3.5). Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO, CO_2, C, H_2O, O_2, H_2, H, OH, NO,NO_2 gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunduğundan alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Alev ortamının kısmi basıncı atomlaşmayı azaltır, ayrıca metal iyonlarının iyonlaşması veya başka reaksiyonlar vermesi de atomlaşma verimini düşürür. Ayrıca buharlaşmadan sonra oluşan katı taneciklerinin boyutu ve numunenin beslenme hızı da atomlaşma verimini etkiler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde numune ışığı alevin içinden geçtiği için alevin tamamen geçirgen olması absorpsiyon veya emisyon yapmaması gerekir. Alevin emisyonu sinyaldeki gürültünün artmasına neden olur. Genel olarak bir alev yüksek verimlilikle atomlaşmayı sağlamalı ve analiz elementi ortamdaki diğer bileşenlerle veya alev gazlarının yanma ürünleriyle reaksiyon vermemelidir.
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturduğu iki tür alev başlığı kullanılır: Ön-karıştırmasız başlıklarda (Şekil 3.6), örnek çözeltisi yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar.

Ön-karıştırmalı başlıklarda (Şekil 3.7) ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz yardımıyla bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklüktekiler aleve ulaşırken daha büyük olanlar sistemden uzaklaştırılır



Şekil 3.4 Genel bir alev atomlaştırıcı



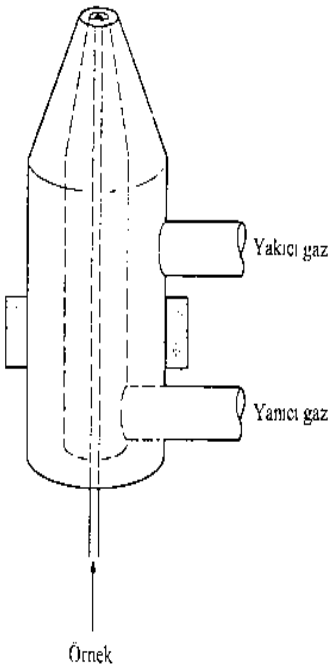
Şekil 3.5 Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

Tablo 3.1'de AAS'de kullanılan yakıcı ve yanıcı gaz ve çeşitli alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Ancak hava-asetilen alevinin alevlenme sıcaklığı daha düşük olduğu için daha güvenlidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen alev gazları

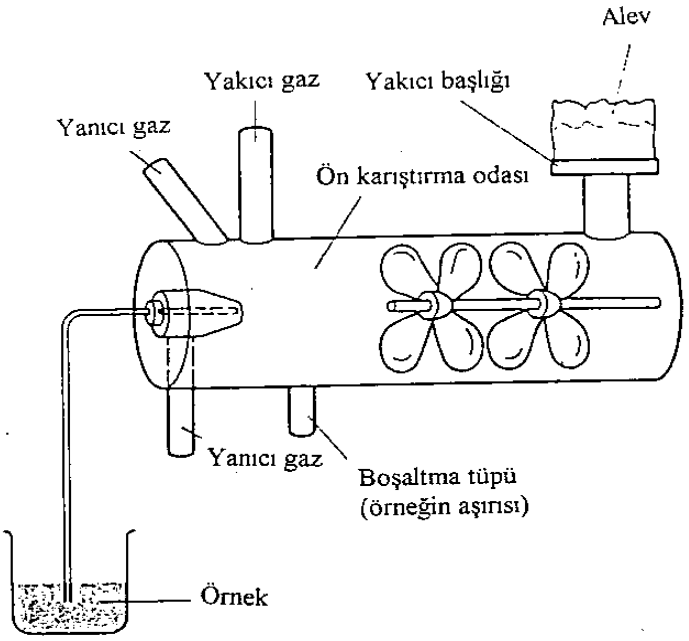
karışımı da kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

Tablo 3.1 Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Yaklaşık Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100



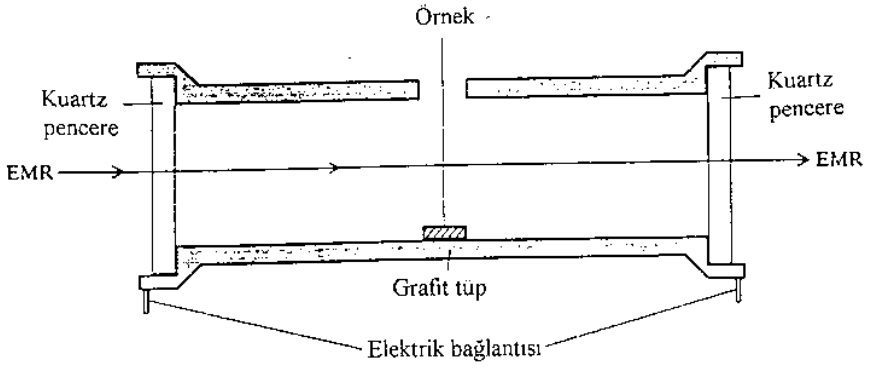
Şekil 3.6 Ön-karıştırmasız yakıcı



Şekil 3.7 Ön-karıştırmalı yakıcı

3.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar [11]

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomlarını oluşturmak için elektriksel olarak ısıtılan sistemlerdir. Duyarlılık ve gözlenebilme sınırının daha iyi olması, numunelerin ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniklerindeki bazı sınırlamaların olmaması gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcılar olarak grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcıların kullanıldığı cihazlar grafit fırınlı AAS (GFAAS) olarak adlandırılır. Şekil 3.8'de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir. İlk olarak B.V. L'vov tarafından geliştirilmiştir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik olarak grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde CH_4 ile ısıtılmasıyla hazırlanır. Fırın havanın oksijeni ile teması sonucu yanmaması için Ar veya N_2 ile korunur.



Şekil 3.8 Grafit tüplü bir fırının basit şeması

Daha sonra geliştirilen ve ilk ticari grafit fırın olan Massman tipi grafit fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Tüpe enjekte edilen örnek bir zaman-sıcaklık programına göre kademeli olarak ısıtılmaktadır. Bu tür fırınlarda örnek atomlaşma sırasında termal denge halindeki bir ortamda olmadığından kimyasal girişimler oluşmaktadır. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 800^{o}C ile 2500^{o}C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür. Bu durumda oluşan atomların %60'nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önermişlerdir. Tüpün dibine yerleştirilen platform fırın duvarlarından radyasyonla ısınmaktadır. Grafit tüp atomlaşma basamağına hızlı bir şekilde ısınırken platform, fırının duvarlarından gelen ışınla ısıtıldığından sıcaklığı fırın duvarlarına göre daha düşüktür. Sonuç olarak örneğin atomlaşması fırın sıcaklığına gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek sıcaklığın değişmediği ve daha yüksek olduğu bir ortamda atomlaştığından gaz fazı girişimlerinde azalma görülür.

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF) kavramını geliştirdiler. Bu kavram hızlı ısıtma, pik yüksekliği yerine integre edilmiş pik alanı kullanma, pirolitik grafit platform ve pirolitik kaplı tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımı içermektedir.

Genellikle 10-50 µl arasındaki sıvı örnek, örnek verme deliğinden, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına veya tüpün içindeki platforma) verilir. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Bu sistemlerde çeşitli basamaklardan oluşan bir sıcaklık programı vardır:

1) Kurutma Basamağı: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30s) 110^{o}C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık ve ısıtma hızı yeterince düşük olmalıdır.
2) Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200^{o}C arasında değişir. Önatomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.
3) Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının oluştuğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5s) 2000-3000^{o}C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta hassasiyeti arttırmak için genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır.
4) Temizleme Basamağı: Bu basamakta tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve bu sayede ortamdaki kalıcı veya az uçucu matriksler uzaklaştırılır.
5) Soğutma Basamağı: Bu basamakta fırın oda sıcaklığına kadar soğutulur.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir:

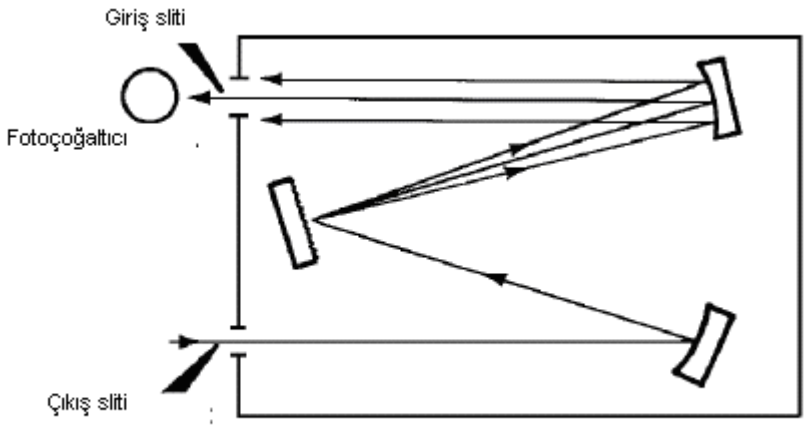
1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum 1µg/l'nin altındaki seviyelerde çok sayıda elementin örneğin zenginleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar.
2) 5 ile 50µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır.
3) Sıvı örneklerin tamamiyle çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.

4) Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular veya kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.
5) Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silisyum tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz.

3.4.3. Monokromatörler [11]

Spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Tüm aletlerde monokromatörün görevleri ve çalışmaları aynıdır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek veya aynalar, dalga boylarına ayıran prizma ya da optik ağlar, odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış slitine sahiptirler (Şekil 3.9). AAS'de kullanılan monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak en çok optik ağlar kullanılır.



Şekil 3.9 Monokromatörün basit bir şeması

3.4.4. Dedektörler

Dedektörler atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için kullanılan bileşenlerdir. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir fotokatot, arka arkaya daha pozitif potansiyel oluşturan bir seri dinot ve en sonda da bir anottan oluşan vakum fotoselidir.

Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir [11].

3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.

3.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbansları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe "kalibrasyon grafiği" denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye "çalışma aralığı" denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analat konsantrasyonunu bilmediğimiz örnek çözeltisinin absorbansı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analat miktarı belirlenir.

3.5.2. Standart ekleme yöntemi

Tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde bu yöntem uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra A, B, C gibi kısımlara ayrılır. A kısmının kendi başına absorbansı okunur. B ve C kısımlarına ise bilinen miktarlarda tayin elementine ait standart çözeltiden eklenir ve absorbansları okunur. İlave edilen standart

konsantrasyonları x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analat konsantrasyonunu verir.

3.6. Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır [11].

3.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ortamdaki moleküllerin veya radikallerin absorpsiyon hatlarının tayin elementinin hattı ile çakışması sonucunda ışığın buharlaşmamış moleküller tarafından absorplanması ile spektral girişimler artar. AAS'de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik veya moleküler hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında, soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri ışığın saçılmasına neden olurlar.

Işığın saçılması azalan dalga boyuyla hızla artar. Moleküller, radikaller veya atomlaştırıcıda oluşan (veya buharlaşan) moleküler iyonlar geniş bant moleküler absorpsiyon oluşmasına neden olurlar.

Bu iki etki genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışığın saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yokedilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcılı yakıcılar ve

hava/asetilen alevinde ışık yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküller sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe modifier adı verilen yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

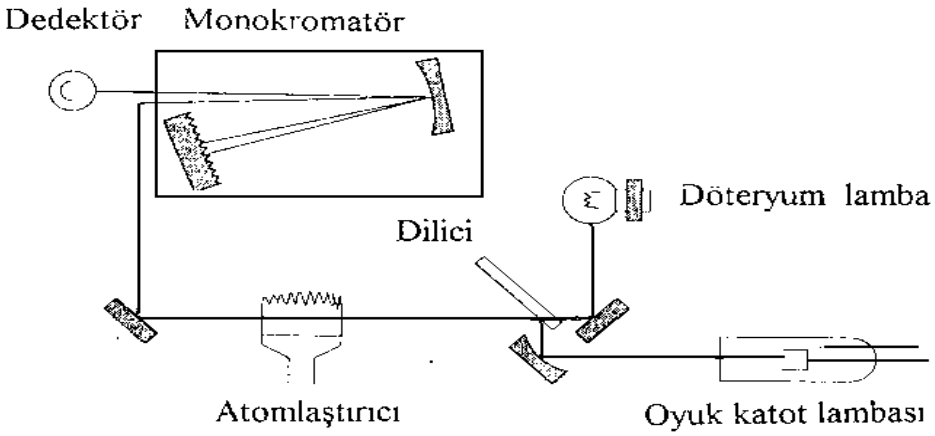
(i) Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
(ii) Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi
(iii) Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

3.6.1.1. Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışıma yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0.2-0.7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür [12].

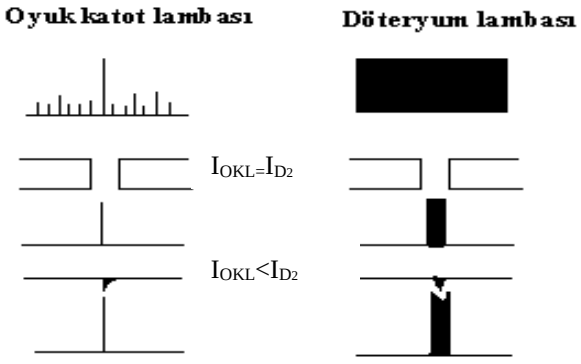
Şekil 3.10'da sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışık kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.

Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak örnek atomları tarafından tutulan sürekli ışık kaynağından gelen ışının önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı, analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenir. Sürekli ışık kaynağının geniş emisyon bandı ise yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenecektir. İki sinyal elektronik olarak karşılaştırıldığında, zemin absorpsiyonu her iki sinyali de eşit olarak etkilediğinden sürekli ışının absorbansı, oyuk katot lambanın absorbansından çıkarıldığında zemin absopsiyonunun etkisi yok edilmiş olur.



Şekil 3.10 Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 3.11'de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir.

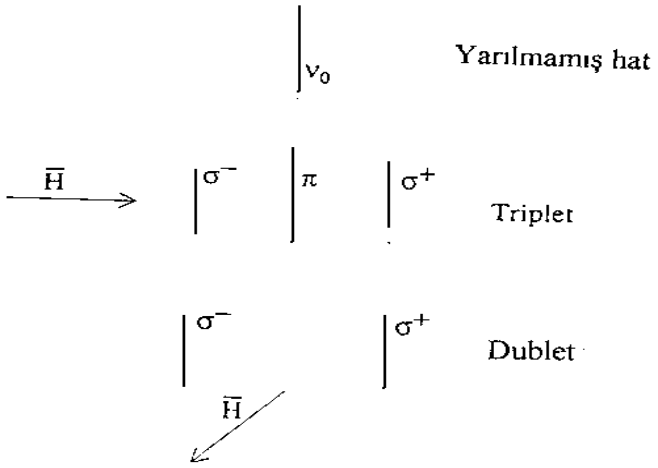


Şekil 3.11 Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

3.6.1.2. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılması olayına "Zeeman etkisi" denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır [15].

Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır (Şekil 3.12). Merkez bileşen, π, manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene yarılması sadece singlet hatlı atomlarda (s=0 olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.



Şekil 3.12 Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması

Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.

Zeeman düzeltme yönteminde manyetik alan, ışık kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcıya uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel veya dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışık absorpsiyon hatlarının π bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri ile çalışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu sözkonusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışık kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbansların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla sadece zemin değeri gözlenir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda ise atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülmüş olur. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattan kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Sonuç olarak sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyona eşittir. Atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler hemde atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu yöntemde gözlenmez.

3.6.1.3. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışığın self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Yüksek akım uygulanarak lamba katodunda büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen emisyonun absorplanmasını sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur [16].

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300µs yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

3.6.2. Spektral olmayan girişimler [12]

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi numune absorpsiyonu ile referans absorbansının karşılaştırılması prensibine dayanan bir cihaz olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansınkinden farklı olması girişime neden olur. Fakat oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.
Spektral olmayan girişimler örneğin özelliklerine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma ve kimyasal olarak sınıflandırılır.

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur. Bu tür girişimler hem negatif hem de pozitif olabilir. Örnek ve referans çözeltilerin özellikleri standart ekleme yöntemi ile birbirine benzetilerek fiziksel girişimler giderilebilir. Ayrıca iç standart yöntemi kullanılarak da bu etki önlenebilir.
İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluştuğundan atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat sıcaklık düşürüldüğünde de birçok element atomlaşamaz dolayısıyle sıcaklığı düşürmek de tam bir çözüm değildir. İyonlaşma girişimlerini azaltmanın bir diğer yolu ise standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi düşük olan bir başka elementin ilave edilmesiyle ortamdaki elektron basıncının arttırılması ve böylece elementin iyonlaşma veriminin azaltılmasıdır.

Kimyasal girişimler, tayin elementinin moleküler halde buharlaşması veya zor eriyen ve buharlaşan tuz oluşumu sonucunda oluşan girişimlerdir. Diğer bir oluşma nedeni ise oluşan atomların gaz fazında bulunan diğer atom veya radikallerle hemen

tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun kalmamasıdır. Alev veya grafit fırının sıcaklığı arttırılarak veya kimyasal çevre değiştirilerek bu tür girişimler yok edilebilir. Bu önlemler çeşitli nedenlerde dolayı uygulanamayacak olursa tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunabilir veya örnek çözeltiye aşırı miktarda başka bir katyon eklenerek girişim yapan anyonun bu eklenen katyona bağlanması sağlanır. Diğer bir yol ise standart çözeltilere engelleyici iyonlar ilave edilir veya örnek ve standart matriks birbirine benzetilir. Bütün girişimler analatın matriksten çeşitli yöntemlerle ayrılarak (ekstraksiyon, iyon değiştirme vb) tayin edilmesidir.

4. SLURRY TEKNİĞİ

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile eser element analizinde örneklerin grafit fırına aktarılması bir çok şekilde olmaktadır. Genellikle örnekler çözelti haline getirilerek grafit tüp içine enjekte edilirler. Ancak bu teknikte örnekler uygun çözelti formuna getirilseler bile reaktifler veya kullanılan kaplardan kaynaklanan kontaminasyondan, çözünme sırasında analit kaybından, numunenin çözünmesinin tam olarak gerçekleşememesinden, asit buharlarından kaynaklanan çevre kirliliğinden ve zaman alan bir örnek hazırlama tekniği olduğundan analitik sonuçları büyük ölçüde etkileyebilmektedir [17, 18]. Bu nedenle sıvı fazda çözmeye (wet digestion) alternatif olarak diğer yöntemler kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerden bir tanesi katı örneğin grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde direk analizidir. Bu yöntem sayesinde sıvı örneklemede ortaya çıkan dezavantajlar elimine edilebilmiştir. Ancak bu teknikte de yüksek background, kalibrasyon zorlukları, örneğin homojenizasyonunun tam sağlanamaması gibi problemlerle karşılaşılır. Bunlara ek olarak katı örnekleme tekniğinin analit duyarlılığı analit konsantrasyonundan, örnek miktarından, partikül büyüklüğünden, analitin kimyasal formundan ve matriksin kompozisyonundan önemli ölçüde etkilenebilir. Ayrıca katı örnekleme özel örnekleme aletleri, tüpleri veya platformları ve duyarlı bir ayar gerekmektedir. Bu gibi dezanvantajlarının yanında örnek hazırlama zamanının azalması, çözünmeyen kısımdan dolayı ortaya çıkan analit kaybının azaltılabilmesi, asit kullanımının düşürülmesi dolayısıyla atıkların azalması ve örneğin kontaminasyonunu minimuma indirmesi gibi, literatürlerde de belirtilmiş yararları bulunmaktadır [17, 18, 19, 20, 21].

Diğer bir katı örnekleme tipi de sıvı ve katı örneklemenin kombine edildiği slurry veya süspansiyon (bulamaç) tekniğidir. Burada örneğin çözünmesine gerek yoktur, örnek ezilerek uygun bir sıvı içerisinde bulamaç haline getirilerek grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresindeki grafit tüpe enjekte edilir.

Slurry örnekleme tekniğinin diğer grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisinde kullanılan örnekleme tekniklerine göre bir çok yararları vardır. Bunlar;

1. Bu yöntemde slurry konsantrasyonunun değişebilmesi ve çözeltilere benzer şekilde seyreltilebilme yeteneğinden dolayı slurry tekniği direk katı örneklemeye göre çok daha iyi bir analitik performans gösterir.
2. Süspansiyonun grafit fırına enjeksiyonu çözeltilerin enjeksiyonu kadar kolaydır.
3. Süspansiyonlar standart kalibrasyon tekniği kullanılarak sıvı kalibrasyon çözeltisine karşı ölçülebilir.
4. Tekrarlanan analizler için örneğin bir kere tartılması yeterlidir. Çünkü homojen süspansiyondan birçok sulu kısım almak çok kolaydır.
5. Bu metotta daha az reaktif tüketimi olduğundan dolayı daha düşük blank değerleri elde edilir.
6. Slurry belirli sınırlar içerisinde çözeltiler gibi seyreltilebilir.
7. Zor çözünen örneklerde slurry hazırlama zamanı diğer tekniklere göre çok daha az zaman alır.
8. Slurry hazırlamada gerekli olan saf su veya sulu çözeltiler modifier içerebilir, ayrıca blank konsantrasyonunun kontrolu daha kolay olur. Çünkü örnek çözme tekniklerinde kullanılan reaktifler korozif asitler ve güçlü oksidanlar içerebilir ki bunlar çok tehlikeli olmakla birlikte yüksek blank değerlerinden kaçınmak için gerekli saflığı sağlayabilmeleri oldukça zordur.
9. Bu tekniğin kontaminasyon riski çok azdır.
10. Direk katı örnekleme tekniğindeki kullanılan platform gibi özel aletlere veya araçlara gerek duymadan analiz gerçekleştirilir.

Bu avantajlarının yanında slurry örnekleme tekniğinin başarısı, süspansiyonun analizden önce stabil ve tamamen karışmış olarak grafit fırına enjeksiyonu ile sağlanması gerekir. Gerekli stabilizasyonun sağlanması için glycerol, viscalex, Triton X-100 gibi yüksek viskoz sıvılar kullanılabilir. Slurry homojenizasyonu sağlamanın diğer bir yolu ise manyetik karıştırıcılar, vortex karıştırıcılar gibi mekanik karıştırıcılar ile, ultrasonik karıştırıcılar, gaz buharı geçirmesi ile veya manuel olarak örneğin karıştırılmasıdır [22, 23, 24, 25].

Vinas P. ve diğ., bebek mamalarındaki selenyum, kurşun ve kadmiyumun ETAAS ile tayini için örneklere slurry uygulamışlardır. Burada süspansiyonun hazırlanması için %30'luk hidrojen peroksit, %1'lik nitrik asit ve gerekli matriks modifierlerın yanında homojenizasyonu sağlamak için % 0.1'lik Triton X-100 kullanılmıştır ve süspansiyon fırına direk enjekte edilmiştir [26].

Perez Cid B. ve diğ., ETAAS'de slurry örneklemesini biyolojik örneklerdeki kurşun tayini için kullanmışlardır. Manyetik karıştırıcı, mikrodalga ısıtma, enstrümantal çalışma koşulları ve slurry hazırlama koşulları optimize edilmiş ve slurry stabilizasyonu için %0.3'lük Triton X-100 kullanılmış ve homojenizasyonu için mekanik manyetik karıştırıcı kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir [27].

Gentscheva G. ve diğ., optik kristallerdeki sodyum safsızlıkları tayini için gerekli çalışma koşullarını optimize etmişler ve örneklerin süspansiyonu için % 0.005'lik Triton X-100 ekleyerek direk veya oda sıcaklığında 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra santrifüjlenip sıvı faz analiz edilmiştir [28].

Huang S. J. ve diğ., balıklarda kurşun analizi için gerekli enstrümantal çalışma koşullarını ve slurry hazırlama koşullarını incelemişlerdir. Örnekler iyice öğütüldükten sonra son çözeltide %1'lik NH_4NO_3, %1.5'lik H_2O_2 ve %0.1'lik Triton X-100 içeren slurry örnekler hazırlanmış ve gerekli standart eklemeler yapıldıktan sonra 10 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve örnekler pipetlenme sırasında vorteks karıştırıcıda karıştırılmıştır [29].

Bu çalışmada ise slurry stabilizasyonu için %1'lik Triton X-100 kullanılmış ve örnekler grafit fırına enjekte edilirken homojenizasyon için manuel karıştırma uygulanmıştır.

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan katı maddelerin tartımı için GEC AVERY marka hassas terazi kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW pH 340-A/SET2 pHmetresi ile gerçekleştirilmiştir. Mangan, kurşun ve kadmiyum tayini için HGA-600 grafit fırınlı Perkin-Elmer Model Zeeman/3030 atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Deneylerde çift oyuklu pirolitik kaplı özel platformlu (Rinsgdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0553/4) pirolitik kaplı grafit fırınlar (Rinsgdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0555/9-HD-Pyc) kullanılarak atomlaşma gerçekleştirilmiştir. Spektral ışın kaynağı olarak mangan, kurşun ve kadmiyum oyuk katot lambaları kullanılmıştır.

Mn, Pb ve Cd için aletsel parametreler Tablo 5.1'de, bu elementlerin tayini için kullanılan grafit fırın programı ise Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Deneylerde sürükleyici gaz olarak azot kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Mn, Pb ve Cd için aletsel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Slit genişliği (nm)	Lamba akımı (mA)
Mn	279,5	0,2	10
Pb	283,3	0,7	10
Cd	228,8	0,7	10

Tablo 5.2. Mn, Pb ve Cd tayini için kullanılan grafit fırın programı

Adım No	Fırın Sıcaklığı (°C)	Süre (s) Çıkış	Süre (s) Tutma	İnert Gaz Akışı (ml dak$^{-1)}$	Okuma
1	110	10	15	300	-
2	150	5	15	300	-
3	Piroliz[a]	10	20	300	-
4	Atomlaşma[b]	0	6	Değişken[c]	*
5	2650	1	5	300	-
6	20	2	6	300	-

[a] Mn, Pb ve Cd için 800°C, 400 °C ve 600 °C.

[b] Mn, Pb ve Cd için 2200 °C, 1800 °C ve 2300 °C.

[c] Mn, Pb ve Cd için 50 ml dak^{-1}, 0 ml dak^{-1} and 50 ml dak^{-1}.

5.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır (Merck, Germany). Mangan, kurşun ve kadmiyum tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg l^{-1} stok çözeltiden (Merck) destile-deiyonize su ile günlük olarak hazırlanmıştır. Şelatlayıcı reaktif olarak kullanılan amonyum pirolidin ditiokarbomat (APDC) (Fluka) ticari olarak satın alınmıştır. Deniz suyu (CRM-SW) ve bovine-liver (CRM-BL) sertifikalı referans maddeler High Purity Standarts (USA) firmasından temin edilmiştir . Standart referans maddelerin içerikleri Tablo 5.3' te gösterilmiştir.

Örneklerin pH' ı 0,1 mol l^{-1} NH_4OH veya 0,1 mol l^{-1} HNO_3 eklenerek ayarlanmıştır.

Tablo 5.3. Deniz suyu (CRM-SW) ve bovine-liver (CRM-BL) sertifikalı referans maddelerinin element içerikleri

Element	**Deniz Suyu (µg/ml)**	**Bovine Liver (µg/ml)**
Alüminyum	0.5	0.2
Altın	0.000006	-
Arsenik	0.02	0.0005
Baryum	0.05	0.01
Bor	5.0	-
Brom	65	0.09
İyot	0.05	-
Kadmiyum	0.0001	0.003
Kalsiyum	400	1.2
Karbon	30.0	-
Klor	19000.0	25
Krom	0.0003	0.001
Kobalt	-	0.002
Bakır	0.01	2
Demir	0.02	3
Kurşun	0.004	0.003
Lityum	0.1	-
Magnezyum	1250.0	6
Mangan	0.01	0.1
Civa	0.00003	-
Molibden	0.0005	-
Nikel	0.0001	0.002
Fosfor	0.1	110
Potasyum	380.0	100
Rubidyum	0.2	0.2
Selenyum	0.004	0.01
Silikon	4.0	0.2
Skandiyum	0.00004	-
Gümüş	0.0003	-

Element	Deniz Suyu (µg/ml)	Bovine Liver (µg/ml)
Sodyum	10500.0	25
Stronsiyum	12.0	-
Kükürt	900.0	80
Uranyum	0.0015	-
Vanadyum	0.0003	0.0005
Çinko	0.005	1.5

5.3. Deneyin Yapılışı

Öncelikle sorbent olarak kullanılacak etilen glikol dimetakrilat metilakrilik asit kopolimeri (EGDMA-MA) agat havanda öğütülmüştür. Öğütülen sorbent 0,1 mol l^{-1} NaOH, 0,1 mol l^{-1} HCl ve destile-deiyonize su ile iyice yıkanmış ve % 0,05'lik ammonium pirolidin ditiokarbomat (APDC) ile kompleksleştirilerek çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Geride kalan sorbentten hassas şekilde 50 mg tartılmış ve örnek çözeltinin farklı miktarlarıyla karıştırılmıştır. Çözeltinin pH'ı 6,5'e ayarlanmış ve 5 dakika çalkalanmıştır. Dekantasyonla süpernetant uzaklaştırılmış ve tayin elementlerin toplandığı sorbent, matrikslerinden uzaklaştırılmak için birkaç kez destile-deiyonize su ile yıkanmıştır. Toplam slurry hacmi 400 µl olacak şekilde 1%'lik Triton X-100 içeren destile-deiyonize su ile sorbent süspansiyon (bulamaç) haline getirilmiştir ve enjeksiyondan hemen önce manuel olarak homojenize edilmiştir. Olası çökme hatalarını engellemek için süspansiyon yüzeyinin 5mm derinliğinden çözelti alınarak Eppendorf mikropipet yardımıyla enjeksiyon hacmi 10 µl olacak şekilde grafit fırına enjekte edilmiştir.

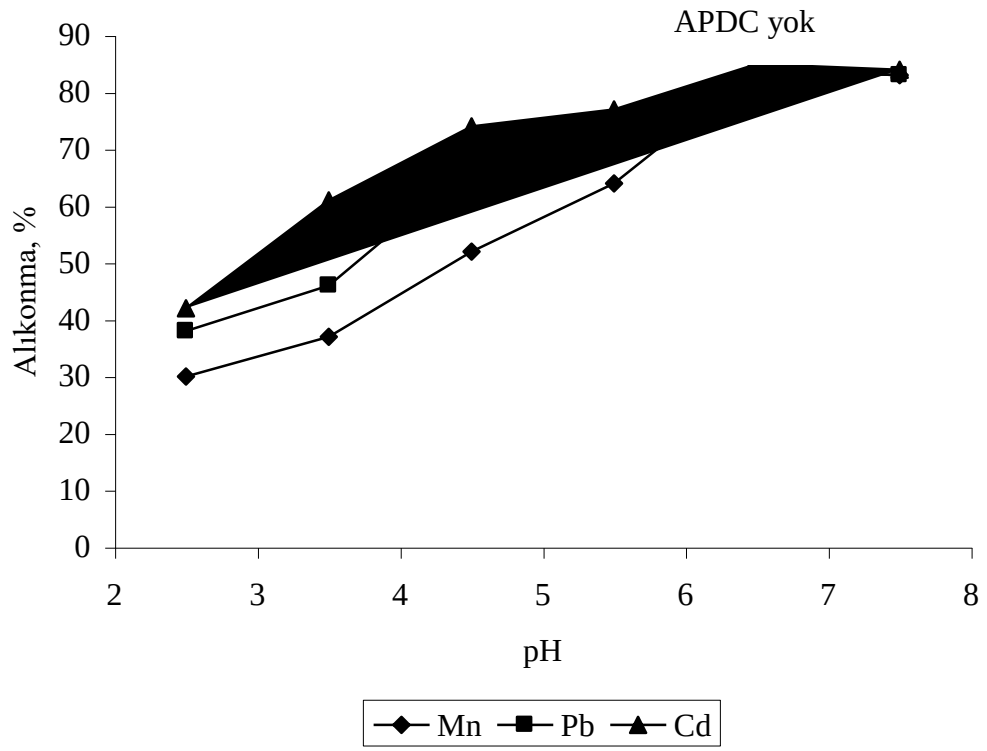
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada tayin elementlerini adsorplayan sorbentin direkt slurry halinde (geri kazanma işlemine gerek duyulmadan) grafit fırına enjeksiyonu yapılmıştır. Sorbent çeşidi ve miktarı, örneğin pH'ı, ortama şelatlayıcı reaktifin ilave edilmesi, örnek hacmi, çalkalama zamanı gibi parametreler tayin elementlerinin sorbent tarafından adsorplanmasını etkiler. Ayrıca çalışmanın ikinci basamağını oluşturan slurry örnekleme tekniğinin başarısı; katı materyalin tanecik büyüklüğüne, örneğin homojen dağılımına, slurry stabilizasyonuna, slurry hazırlanmasında gerekli olan çözücünün cinsine ve slurry konsantrasyonuna bağlıdır. Bütün bunlar dikkate alındığında kantitatif geri kazanımlar elde etmek için hem sorpsiyon hem de slurry hazırlama parametreleri dikkatlice optimize edilmiştir.

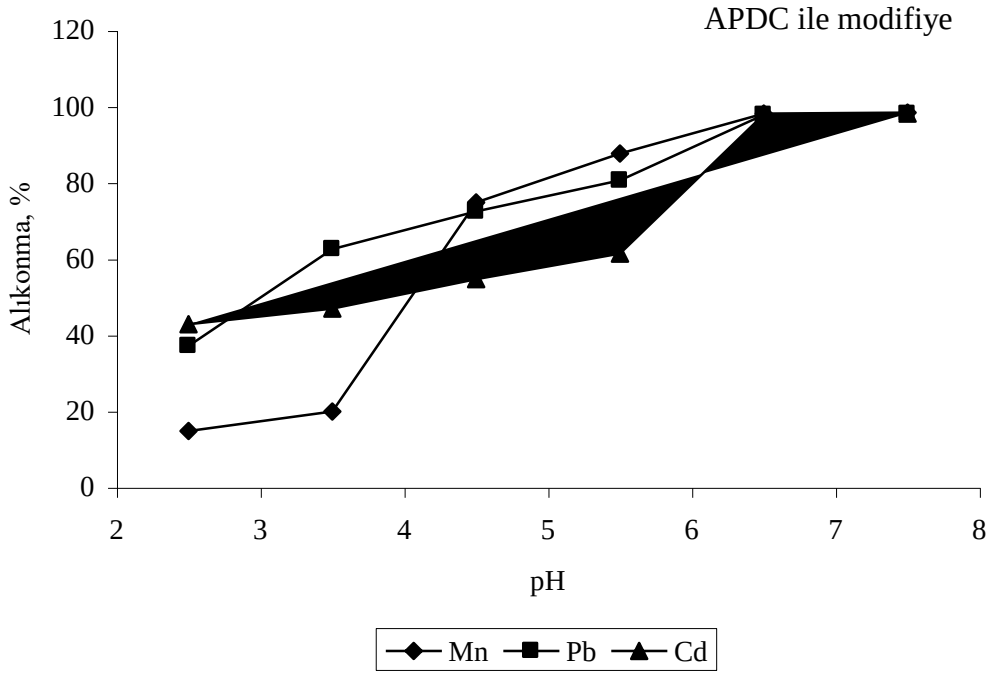
6.1. Sorpsiyon için optimum parametreler

6.1.1. pH ve şelatlayıcı reaktif etkisi

Tayin elementlerinin sorbent tarafından daha iyi adsorplanabilmesi için ortama şelatlayıcı reaktifler ilave edilerek sorbent modifiye edilir. Bu amaçla, çalışmada sorbent olarak kullanılan EGDMA-MA, APDC ile muamele edilmiştir. Şekil 6.1 ve 6.2'den de görüleceği üzere tayin elementlerinin APDC ile modifiye edilen EGDMA-MA tarafından adsoplanma verimi yüksek iken sorbent APDC ile modifiye edilmezse adsorpsiyon verimi daha düşüktür. Tayin elementlerinin sorbent tarafından adsopsiyonu etkileyen diğer önemli parametre örnek pH ı olup yapılan bu çalışmada da pH'ın etkisi incelenmiştir. Şekil 6.1 ve 6.2 üzerinde pH'ın etkisi de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. pH'ın tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi

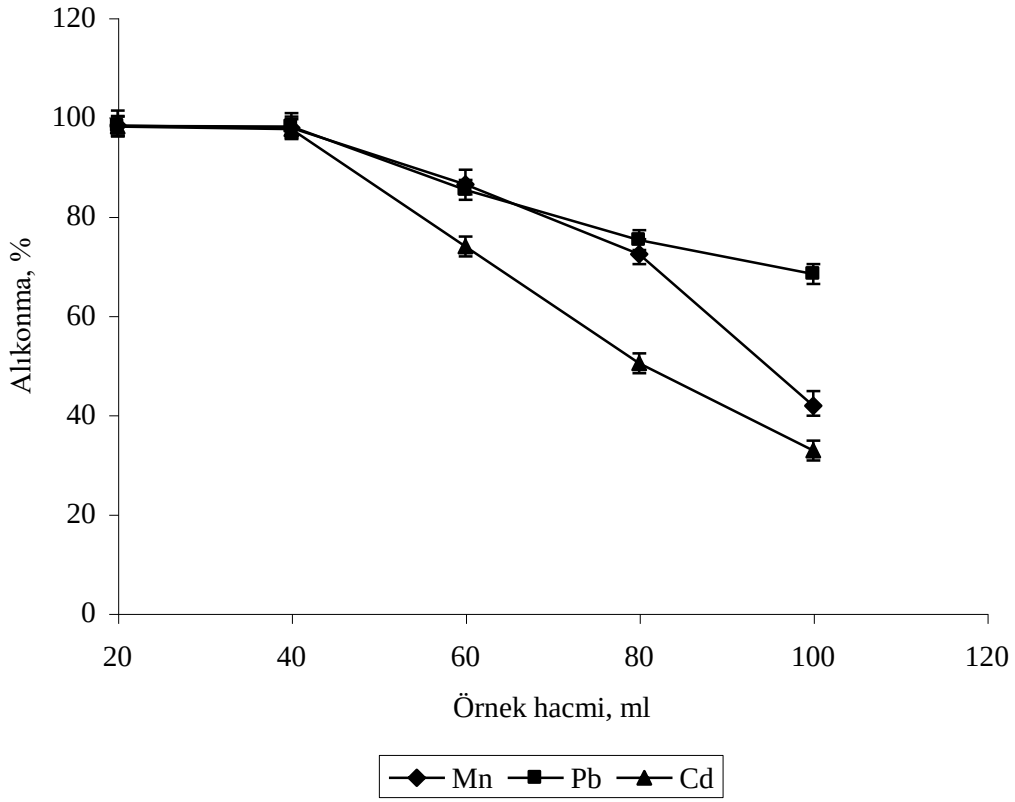


Şekil 6.2. pH'ın ve şelatlayıcı reaktif ilavesinin tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi

Sonuç olarak 50 mg örnek 10 ml % 0,05 APDC ile kompleksleştirildiğinde ve çözelti pH'ı 6,5'a eşit veya büyük olduğunda bu üç element kantitatif olarak (>%95) sorbent tarafından adsorplanmıştır.

6. 1. 2. Örnek hacminin etkisi

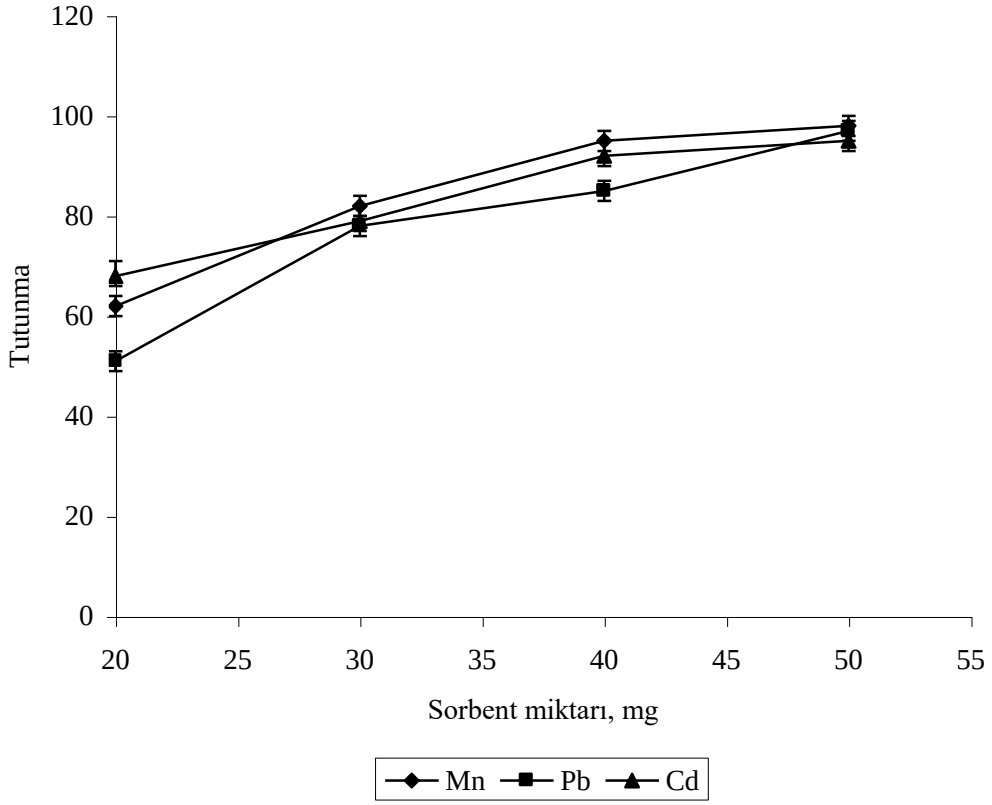
Tayin elementlerinin sorbent tarafından adsorplanmasını etkileyen bir diğer parametre örnek hacmidir ve bu etkiyi incelemek amacıyla 20-100 ml arasında değişen hacimlerinde örnek çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen % alıkonma miktarları Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere örnek hacmi 20-40 ml olduğunda kantitatif adsorpsiyon elde edilmiştir. Daha yüksek değerlere çıkıldığında ise adsorpsiyon verimi oldukça düşüktür. Bu sonuçlara dayanılarak yapılan tüm deneylerde örnek hacmi olarak 40 ml kullanılmıştır.



Şekil 6.3. Örnek hacminin tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi

6. 1. 3. Sorbent miktarının Etkisi

Optimum sorbent (EGDMA-MA) miktarını belirlemek amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 6.4'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon verimine 50 mg sorbent kullanıldığında ulaşılmıştır. Ayrıca bu değer homojen bir slurry hazırlanması için de uygun bir değerdir. Bu konu ile ilgili çalışmalar daha sonraki bir bölümde anlatılacaktır.



Şekil 6.4. Sorbent miktarının tayin elementlerinin (Mn, Pb ve Cd) sorbent tarafından alıkonma yüzdeleri üzerine etkisi

6. 2. Toplam slurry hacmi ve geri kazanımlardaki dispersant eklenmesinin etkisi

Toplam slurry hacmi ve Triton X-100 eklenmesinin analitik sonuçlara etkisi araştırılmış ve Tablo 6.1. de verilmiştir. 400 µl slurry hacminde % 1 Triton X-100 kullanıldığında kantitatif geri kazanımlar %97 olarak bulunmuştur ki bu da bize

Triton X-100 eklenmesinin katı fazın daha iyi dağılmasına yardımcı olduğunu açıkça göstermektedir.

Mn, Pb ve Cd elementlerinin tayininde uygun modifierların kullanılması (Pb için 0,2 mg $NH_4H_2PO_4$ ve 0,01 mg $Mg(NO_3)_2$ karışımı, Mn için 0,05 mg $Mg(NO_3)_2$ ve Cd için 0,2 mg $NH_4H_2PO_4$) bulunan analitik sonuçları desteklemiştir. Elde edilen veriler sonucunda tüm örnekler %1'lik Triton X-100 içeren ve toplam slurry hacmi 400 µl olacak şekilde distile-deiyonize su ile hazırlandığında tayin elementlerinin sorbentten geri kazanım oranlarının %95'in üzerinde olduğu bulunmuştur.

Tablo 6. 1. Toplam Slurry hacminin Mn, Pb ve Cd elementlerinin sorbentten geri kazanımlara etkisi

Toplam slurry hacmi, µl	Geri kazanım oranı, %		
	Pb	Mn	Cd
200	67	47	39
400	97	98	98
600	91	91	94
800	62	70	61
1000	55	44	52

6. 3. Metodun validasyonu

Çeşitli matriksler varlığında metod validasyonu için Sea-water (CRM-SW) ve Bovine-liver (CRM-BL) sertifikalı referans maddeleri kullanılmıştır. Uygun miktarda zenginleştirme sonrası referans maddelerdeki mangan, kurşun ve kadmiyum içerikleri Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Deniz suyu (CRM-SW) ve Bovine-liver (CRM-BL) sertifikalı standart maddeler içersindeki Mn, Pb ve Cd miktarları (n=3)

Element	Sea-water, µg kg^{-1}		Bovine-liver, µg l^{-1}	
	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Sertifika Değeri	Bulunan Değer
Pb	4,0	3,9±0, 2	3,0	2,9±0,1
Mn	10,0	9,8±0,3	100	96±4
Cd	0,100	0,096±0,004	3,0	2,9±0,2

Yapılan üç deney tekrarın ortalaması alınarak bulunan analiz elementlerin ortalama değerleri arasında belirgin farklılık yoktur ve bunların sertifika değerleri % 95' lik güven aralığında bulunmuştur.

6.4. Sonuçlar

Sorbent olarak EGDMA-MA'nın kullanıldığı ve süspansiyonun (slurry) fırına direk enjekte edildiği bu metotta elüsyon adımı ortadan kaldırılmıştır. Bunun sonucunda bu çalışmada uygulanan yöntem aşağıda tanımlanan bazı avantaları içerir:

1. Elüsyon basamağındaki interferanslar elimine edilmiştir.
2. Zaman kaybı minimuma indirilmiştir.
3. Reaktiflerden, kaplardan ve laboratuar ortamından kaynaklanabilecek kontaminasyon azaltılmıştır.
4. Tanımlanan bu metad basit, hızlı ve ucuzdur.
5. Süspansiyon hacmi değiştirilerek yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir.
6. Çok az miktarlarda reaktif gerektiğinden reaktif tüketimi minimuma indirilmiştir.

Bu metot adsorpsiyon ve slurry tekniğinin bir kombinasyonudur. Ancak kesinlik ve kantitatif adsorpsiyon için çeşitli deneysel parametreler (sorbent miktarı, örneğin pH'ı, ortama şelatlayıcı reaktifin ilave edilmesi, örnek hacmi, çalkalama zamanı gibi) dikkatlice optimize edilmelidir. Ayrıca slurry hazırlanışında homojen bir süspansiyon

elde edilmesi için uygun koşulların (dispersant ilavesi gibi) sağlanmasına dikkat etmek gerekir.

Birçok parametrenin optimize edilmesinin gerekmesine rağmen mangan, kadmiyum ve kurşunun ETAAS ile tayininde ayırma ve zenginleştirme yöntemi için etkili bir tekniktir.

KAYNAKLAR

[1] **Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybezynski, R.,** 1982. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, Ellis Horwood, New York.

[2] **Bakırcıoğlu, Y.,** 2000. Bazı Eser Elementlerin DETA (Dietilentriamin) Polimeri Üzerinden Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, *Doktora Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

[3] **Minczewski, J., Meinke, W.W., Scribner, B.F., Washington, D.C.,** 1967. Trace Characterization, Physical and Chemical. N. B. S. Monograph No. 100., 385.

[4] **Benes, P., Majer, V.,** 1980. Trace Chemistry of Aqueous Solutions, General Chemistry and Radiochemistry, Amsterdam.

[5] **Mizuike, A.,** 1982. Enrichment Technique for Inorganic Trace Analysis, Springer, Verlag, Berlin.

[6] **Dolezal, J. et al.,** 1968. Decomposition Techniques in Inorganic Analysis, London.

[7] **Gorsuch, T. T.,** 1970. The Destruction of Organic Matter, Pergannon, Oxford

[8] **Marshall, M. A. and Mottola, H. A.,** 1985. Performance Studies under flow conditions of silica-immobilized 8-Quinolinol and its application as preconcentration tool in flow injection/A. A. Determinations, *Anal. Chem.*, **57**, 3, 729-733.

[9] **Demirel, E.,** 2002. Alevli AAS'de Pb ve Cd Tayini Öncesinde Reçine Filtreli Enjektör Kullanılarak Ayırma/Önzenginleştirme, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10] **Thom, K.C., Reynolds, R.J.,** 1978. Atomic absorption, fluorescence and flame emission spectroscopy, 2nd ed., Charles Griffin and Company, England.

[11] **Welz, B.,** 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.

[12] **Yıldız, A., Genç, Ö.,** 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

[13] **Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.,** 1998. Principle of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadephia.

[14] **Paschen, A.,** 1916. Physik, 50, 901.

[15] **Newstead, R.A., Price, W.J., Whiteside, P.J.,** 1978. Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 1, 267.

[16] **Skoog, D.A.,**1985. Principles of Instrumental Analysis, 3. Ed., CBS College Publ., New York, 271-273.

[17] **Ebdon, L., Foulkes M., Sutton K.,** 1997. Slurry Nebulization in Plazmas, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 213.

[18] **Hoenig M., Kersabiec A. M.,** 1996. Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status, *Spectrochimica Acta/Part B*, **51**, 1297.

[19] **Coşkun, N., Akman, S.,** 2004. Direct determination of manganese in vitamin-mineral tablets using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **30**, 30.

[20] **Miller-Ihli, N.J.,** 1994. Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1129.

[21] **Belarra A. M., Crespo, C., Martinez-Garbayo M. P., Castillo J. R.,** 1997. Direct determination of metals in solid samples by grafite-furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta/Part B*, **52**, 1855.

[22] **Silva, M.M., Goreti, M., Vale, R., Caramao, E.B.,** 1999.Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal, *Talanta*, **50**, 1035.

[23] **Fuyi, W., Zucheng, J.,** 1999. Direct determination of cadmium in solid biological materials by slurry sampling electrothermal atomic absorbtion spectrometry with polytetrafluoroethylene as a chemical modifier, *Anal. Chim. Acta*, **391**, 89.

[24] **Lima, E.C., Barbosa, F., Krug, F.J.,** 2001. Lead determination in slurries of biological materials by ETAAS using a W-Rh permanent modifier, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 496.

[25] **Garcia-Lopez, I., Merloz-Sanchez, M., Corbada-Hernandez, M.,** 1996. Slurry sampling for the determination of lead, cadmium and thallium in soils and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry with fast-heating programs, *Anal. Chim. Acta*, **328**, 19.

[26] **Vinas, P., Pardo-Martinez, M., Cordoba-Hernadez, M.,** 2000. Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization, *Anal. Chim. Acta*, **412**, 121.

[27] **Perez Cid, B., Silva, C., Boia, C.,** 2002. Determination of lead in biological samples by use of slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analitical and Bioanalytical Chemistry*, **216**, 1512.

[28] **Gentscheva, G., Detcheva, A., Havezov, I., Ivanova, E.,** 2004. Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of sodium and iron impurities in optical crystals of rubidium titanyl phosphate, *Microchim. Acta* ,**144**, 115.

[29] **Huang, S.J., Jiang, S.J.,** 2000. Determination of lead in fish samples by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst*, **125**, 1491.

ÖZGEÇMİŞ

27.07.1979'da Bursa'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Bursa'da, lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 1998 yılında İstanbul Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Kimya Bölümü'ne girdi. 2002 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2002-2003 eğitim ve öğretim yılında İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimyagerlik Programına yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.