

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE
KALAY TAYİNİNDE BAZI ANORGANİK TUZLARIN
GİRİŞİM MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ**

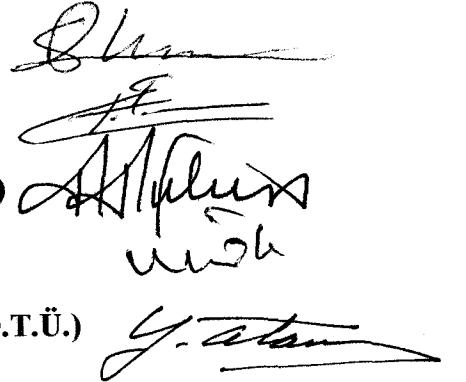
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager Mustafa ÖZCAN
509952008**

112223

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Şubat 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 2001**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Süleyman AKMAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Esma TÜTEM (İ.Ü.)
Prof.Dr. Tülay TULUN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ünel KÖKLÜ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Yavuz ATAMAN (O.D.T.Ü.)



HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Doktora tezim sırasında beni yönlendiren, bilimsel olarak iyi bir şekilde yetişmem için her türlü gayreti gösteren, destekleyen ve öğrencisi olmaktan mutluluk duyduğum hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman AKMAN' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Ünel KÖKLÜ' ye, tez yazımı konusunda yardım ve moral desteklerini esirgemeyen, Sayın Yard. Doç. Dr. Hürrem İNCE, Araş. Gör. Nermin Acar, Nihat COŞKUN, Nilgün TOKMAN ve diğer arkadaşlarıma, sağladığı maddi destekten dolayı İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne, bana yurtdışında araştırma imkanı sağlayan Tinçel Kültür Vakfı'na, Amerika Tarım Bakanlığı Beltsville İnsan Beslenme Merkezi Gıda bileşimi Laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteklerini gördüğüm Dr. Jim HARNLY, Dr. Nancy Miller-IHLI, Dr. Marcus SCHUETZ, Dr. James MURPHY ve Edith BLACKWELL' e ve tüm öğrenim hayatım boyunca beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

HAZİRAN 2001

Mustafa ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	4
2.1 Atomik Spektrum	6
2.1.1 Tabii Hat Genişlemesi	7
2.1.2 Doppler genişlemesi	8
2.1.3 Basınç Genişlemesi	8
2.1.4 Rezonans genişlemesi	9
2.1.5 Stark ve Zeeman Genişlemesi	9
2.1.6 İnce Yapı Genişlemesi	9
2.2 Atomik absorpsiyon Spektrometresi	9
2.2.1 Işık Kaynakları	10
2.2.1.1 Oyuk Katot Lambaları	11
2.2.1.2 Elektropsuz Boşalım Lambaları	12
2.2.1.3 Sürekli Işık Kaynakları	13
2.3 Atomlaştırıcılar	13
2.3.1 Alev Tekniği	14
2.3.2 Elektro Termal Atomlaştırıcılar	16
2.3.2.1 Grafit Fırınli atomlaştırıcılar	17
2.3.2.2 Platform Kullanımı ve STPF	19
2.4 Monokromatörler	21
2.5 Dedektörler	22
2.6 AAS de Nicel Analiz	22
2.7 Girişimler	24
2.7.1 Spektral Girişimler ve Aletsel Düzeltme Metotları	24
2.7.1.1 Çift Hat Metodu	25
2.7.1.2 Sürekli Işık Kaynaklı Düzeltme Metodu	25
2.7.1.3 Self absorpsiyonla Düzeltme	27
2.7.1.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme	28
2.7.2. Spektral Olmayan Girişimler	30
2.7.2.1 Fiziksel girişimler	31
2.7.2.2 İyonlaşma Girişimleri	31
2.7.2.3 Kimyasal Girişimler	32
2.7.3 Matriks modifier Kullanımı	33

BÖLÜM 3. DENEYSEL KOŞULLAR	35
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Kalay Tayinine Sülfat Tuzlarının etkisi	40
4.2 Kalay Tayinine Klorür Tuzlarının etkisi	47
4.3 Kalay Tayinine Nitrat Tuzlarının etkisi	52
4.4 Kalay Tayininde Modifier Olarak Pd Kullanımı	55
4.5 Değerlendirme	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63



KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektoskopisi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
CCD	: Charged Couple Device
STPF	: Stabilized Temperature Platform Furnace
ETA	: Elektro Termal Atomlaştırıcı



TABLO LİSTESİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1	Atomik spektroskopide sık kullanılan bazı alevler	15
Tablo 3.1.	GFAAS de Kalay tayini için kullanılan Sıcaklık-zaman programı	36
Tablo 4.1.	4ng Sn için 10 000ng çeşitli tuzların varlığında, ve bu tuzların üzerine modifier olarak 5µg Pd kullanıldığında, platformsuz tüpte uygulanan çeşitli önatomlaşıma sıcaklıklarına karşın atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerleri	56

ŞEKİL LİSTESİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Çeşitli AAS cihazlarının şematik gösterimi	10
Şekil 2.2	Oyuk Katot Lambası	12
Şekil 2.3	Alevli Atomlaştırıcı	16
Şekil 2.4	İlk L'vov Platform	17
Şekil 2.5	Massman Fırını	18
Şekil 2.6.	L'vov platformlu grafit tüp	20
Şekil 2.7	L'vov platformda Sıcaklık zaman grafiği	20
Şekil 2.8	Zemin engellemelerin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımını gösteren sistem	26
Şekil 2.9..	D ₂ lambası ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi	27
Şekil 2.10.	Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin yarılması	28
Sekil 2.11.	Işık kaynağına manyetik alan uygulandığı Zeeman AAS tekniği	29
Şekil 2.12.	Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi	30
Şekil 2.13.	Mg' un Al absorpsiyon sinyaline etkisi	34
Şekil 4.1.	Uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında 4ng kalay (SnCl ₄) için, çift oyuklu platformda, okunan absorbnans değerleri.	39
Şekil 4.2.	Uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında 4ng kalay (SnCl ₄) için, platformsuz tüpte, okunan absorbnans değerleri.	40
Şekil 4.3 .	10 000 ng Na ₂ SO ₄ ün çift oyuklu platformda 4ng kalayın ön atomlaşma grafiğine etkisi	41
Şekil 4.4.	10 000 ng Na ₂ SO ₄ ve NiSO ₄ un platformsuz tüpte 4ng kalayın ön atomlaşma grafiğine etkisi	43
Şekil 4.5.	Çift oyuklu platformda, 10 000 ng NiSO ₄ varlığında 4 ng kalay elementinin ön atomlaşma grafiğine etkisi	44
Şekil 4.6	Çift oyuklu platformda 5µg Kalay ile 15µg Na ₂ SO ₄ veya 16µg NiSO ₄ karışım çözeltileri ile 338.4nm de uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında okunan SnS moleküler absorbnansları..	46

Şekil 4.7.	10 000 ng NiCl_2 ün 4 ng kalayın ön atomlaşma grafiğine etkisi .	48
Şekil 4.8.	10 000 ng NaCl ve 10000ng NiCl_2 nin platformsuz tüpte 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi.	49
Şekil 4.9.	Platformsuz tüp'e 10 000ng NaCl tek başına enjekte edilip çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarında ısıtılması sonrasında program durdurulduktan sonra, kalay enjekte edilerek 300°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak atomlaşma basamağında ölçülen kalay absorbens değerleri.	50
Şekil 4.10.	10 000 ng NaCl ün çift oyuklu platformda 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi	51
Şekil 4.11.	Çift oyuklu platformda, 10 000ng NaCl tek başına enjekte edilip çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarında ısıtılması sonrasında program durdurulduktan sonra, kalay enjekte edilerek 300°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak atomlaşma basamağında ölçülen kalay absorbens değerleri.	52
Şekil 4.12 .	10 000 ng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ün çift oyuklu platformda 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi	53
Şekil 4.13.	10 000 ng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ün platformsuz tüpte 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi	53
Şekil 4.14 .	10 000 ng KNO_3 ün çift oyuklu platformda 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi	54
Şekil 4.15.	10 000 ng KNO_3 ün platformsuz tüpte 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi	54
Şekil 4.16.	Pd varlığında, 5 µg Kalay ile 15µg Na_2SO_4 ve 16µg NiSO_4 karışımı için uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklarından sonra atomlaşma anında, 338.4nm de elde edilen SnS absorbens değerlerindeki değişim.	57

GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ İLE KALAY TAYİNİNDE BAZI ANORGANİK TUZLARIN GİRİŞİM MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Klorür ve sülfat tuzları grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisinde (GFAAS) en çok çalışılan girişim yapıcılarıdır. Çünkü bu anyonlar gerçek örneklerde fazla miktarda bulunmakta ve birçok elementin tayinini etkileyen girişimlerde bulunmaktadır.

STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) koşulları, uygun modifier kullanma ve gelişmiş cihazlarla girişimlerin birçoğu etkisiz hale gelse de bazı analizlerde kurtulma mümkün olmamaktadır. Bu yüzden doğru analiz sonuçları elde etmek amacıyla girişim mekanizmalarının anlaşılması ve uygun deneysel parametrelerin kullanımı her zaman önemlidir. Birçok yayında girişim mekanizmaları üzerinde çalışılmaktadır..

Grafit fırında girişim yapan türlerle analat arasında oluşan genel girişim türleri şunlardır.

- i. Ön atomlaşma basamağında tayin elementi ile matriks arasında oluşan kolay buharlaşan moleküllerin önatomlaşma basamağında uzaklaşması.
- ii. Analatın matriks mikrokristalleri arasında hapsolması ve atomlaşmadan dışarı taşınması.
- iii. Atomlaşma basamağında matriksin parçalanma ürünlerinin ani genişlemesi sonucu analatın tüpün dışına sürüklenmesi.
- iv. Matriks ile analat arasında yoğun fazda ısısal olarak kararlı bileşikler oluşturması.
- v. Atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri ile analat arasında gaz fazı ürünleri oluşması. $A(g) + B(g) \leftrightarrow AB(g)$

Bu mekanizmaların gerçekleşmesi deneysel koşullar, analat ve matriks türüne bağlıdır.

Sıcaklık ve parçalanma ürünlerinin konsantrasyonu gaz fazı reaksiyonlarında önemli faktörlerdir. Gaz fazı reaksiyonları STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) koşulları kullanımı ile azaltılabilirler fakat tamamen giderilemez.

Yoğun fazda analat ile matriks arasında ısıya dayanıklı bileşiklerin oluşması analat ile matriksin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, analat ile matriks arasında oluşan bileşiklerin çözünürlüklerine ve oluşan bileşiğin ısıya dayanma davranışına bağlıdır.

Analatın sürüklenmesi matriksin ısısal genleşme derecesine, ısıtma hızına ve matriks ve analat atomlarının gaz fazındaki bulunuş yakınlıklarına bağlıdır.

Analatın hapsedilmesi matriksin ısısal dayanıklılığına ve analatın hapsedildiği matriks taneciklerinin büyüklüğüne bağlıdır.

Bu çalışmanın amacı, sodyum, potasyum ve nikelin klorür, sülfat ve nitrat tuzlarının grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde kalay tayininde oluşturdukları girişim mekanizmalarını araştırmaktır. Bu amaçla farklı deney setleri oluşturularak analat ve interferantın ayrı ve birlikte verildiği çözeltilerin önatomlaşma eğrileri, önatomlaşma basamağındaki zemin sinyalleri, platform ve tüp duvarından atomlaşmaları incelenmiştir. Platform kullanılarak yapılan deneylerde tek oyuk yerine çift oyucu olan prolitik grafit kaplı platformlar kullanılmıştır. Bu platformlar pirolitik grafit tüp içine konulup örnek verme deliği genişletilerek farklı oyuklara enjeksiyon yapabilecek hale getirilmiştir. Tüm çözeltiler Eppendorf pipet 10 µl'lik hacim kullanılarak çift oyuca verilmiştir. Çift oyuklu platform analat ve matriksin farklı yerlerden buharlaşmalarını sağlayarak gaz fazı ve yoğun faz girişimlerinin daha iyi incelenmesini sağlar.

Sodyum ve potasyum' un klorür ve sülfat tuzlarının, analat ve interferantın parçalanma ürünleriyle gaz fazı reaksiyonları ve/veya atomlaşma basamağında ani ısınma sonucu genişleyen matriks gazlarının analatı grafit tüpten sürüklenmesi sonucu girişime neden olduğu görülmüştür. Nikelin sülfat ve klorür tuzlarının etkisi ise sıcaklığa bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda girişim yapan türler tüp içinde kaldıklarından atomlaşma sırasında gaz fazı ve/veya sürüklenme girişimlerine neden olmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe, her iki tuzda NiO' e dönüşür ve oluşan NiO, analatı girişim yapan türlerin etkisinden korur. Örnek platformsuz grafit tüpte atomlaştırıldığı zaman, artan gaz fazı reaksiyonları ve sürüklenme etkisiyle girişimler daha etkili olmuştur.

GFAAS' de Kalay tayinine, tuzların girişim etkilerinin belirlenmesinden sonra, bu girişim etkisinin giderilmesi için matriks modifier (değiştirici) olarak Pd kullanılması incelenmiştir. Pd' un GFAAS' de kalay tayininde incelenen tuzlar için uygun bir matriks modifier olduğu görülmüştür.

THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOME INORGANIC SALTS ON THE DETERMINATION OF TIN IN GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

SUMMARY

The chloride and sulphate salts have been the most frequently studied interferents in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) because these anions are present as the most abundant species in many real samples and cause severe interferences on the determination of many elements.

Although most of the interferences have disappeared using STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) conditions together with proper modifiers and advanced instrumentation techniques, some analysis are not free from interference. Therefore it is always important to understand the interference mechanism in order to provide the conditions for true determination and the interference mechanisms have been widely studied in many papers.

In graphite furnace, general interference mechanisms between interferent and analyte are;

- i- Loss of the analyte as its volatile compound during the pyrolysis step or beginning of the atomization step.
- ii- Occlusion of the analyte in the matrix micro crystals and then being carried directly out of absorption volume without being atomized.
- iii- Expulsion of the analyte with rapidly expanding decomposition products of matrix in atomization step.
- iv- Formation of a thermally stable stable compound in the condensed phase between the analyte and matrix constituents which partly atomized.
- v- Gas phase reactions between the analyte and decomposition products of matrix in the atomization step. $A(g) + B(g) \leftrightarrow AB(g)$

The possibility of those mechanisms depends on experimental conditions and the kind of the analyte and matrix.

Temperature, and the concentrations of the decomposition gaseous products of the matrix during the atomization step are the main factors for gas phase reactions. Gas phase reactions could be reduced by using stabilized temperature platform furnace (STPF) conditions but it can not be completely reduced.

Formation of a thermally stable compound in the condensed phase between the analyte and matrix is dependent on solubilities of the compounds forming between analyte element and matrix components, thermal behavior and stability of the compound and many other physical and chemical properties of compound.

Expulsion of the analyte depends on the thermal expansion degree of the matrix, heating rate and closeness of the appearance time of the matrix constituents and analyte atoms in the gase phase.

Occlusion of the analyte depends on the thermal stability and size of the matrix particles in which analyte is occluded.

In this study, our aim was to investigate the interference effects of chloride and sulphate and nitrate salts of sodium, potassium and nickel on the determination of tin in GFAAS pyrolytic graphite coated tubes with and without pyrolytic graphite platform. For this purpose, different set of experiments such as pyrolysis curves for mixed and separated solutions of analyte and interferent, background signals in the pyrolysis step, atomization from tube wall and platform were studied. In platform experiments dual cavity platforms which have two cavities instead of one and made from solid pyrolytic graphite, were used. They were inserted into pyrolytic graphite coated tubes, the dosing hole of which was enlarged to form a slot in order to facilitate pipetting into two separate cavities. All solutions were pipetted manually with an Eppendorf pipette as 10 μ l into dual cavity platform. The dual cavity platform allows the analyte and interferent to be volatilized from different cavities and therefore, in principle, allows gas-phase and condensed-phase interferences to be distinguished.

It was found that sodium and potassium chloride and sulphates caused gas phase reaction between analyte and decomposition products of interferent and/or expulsion of analyte from the furnace together with rapidly expanding matrix gases in the atomization step. The interference effects of nickel chloride and sulphate depended on the pyrolysis temperature. At low pyrolysis temperatures, interferents remained in the tube and caused gas phase reaction and -or expulsion interferences in the atomization step. At elevated temperatures the both interferents were converted to NiO which did not cause any interference and protected the analyte against the suppressive effects of its non converted forms of interferents. When the samples were atomized from wall, the interferences were always more suppressive than platform because of the more extensive gas-phase interferences and expulsion mechanism.

After the determination of the effect of inorganic salts on the determination of tin in GFAAS, the using of the Pd, as a matrix modifier to eliminate of salts, was investigated. It was found that, Pd was a good matrix modifier for the determination of tin, to eliminate the effect of the salts investigated

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kalay yerkabuğunun yaklaşık %0.0035'ini oluşturmaktadır ve elementlerin bulunuş yüzdeleri listesinde kobalt, seryum ve itriyumun bulunuş yüzdelere yakındır. Kalay bileşiklerinde +2 ve +4 yükseltgenme basamaklarında bulunur. En önemli kalay madeni kassiterittir (SnO_2) fakat kalay sülfür madenleri halinde de bulunur. Kalayın en önemli kullanım alanı konserve sanayiinde ve yumuşak lehimlerde kullanılan kalay tabakalarının (ince metal levha) üretimidir. Bronz üretiminde, metallerin işlenmesinde, fosfor-bronz üretiminde, sigortalar için özel alaşım yapımında, baskı makinelerinde ve çan yapımında büyük miktarda kalay kullanılmaktadır. Organik yapıdaki kalay bileşikleri büyük bir uygulama alanı bulmuştur, çok sayıdaki çevre felaketi sonucu organik kalay bileşikleri cıva kadar bilinen maddeler haline gelmiştir [1].

Tribütilkalay'ın, sulu sisteme girdiğinde ölümcül sonuçlara neden olduğu belirlenmiştir. 1ng/litre lik küçük bir konsantrasyonu biyolojik dönüşüm nedeniyle (bioaccumulation) dişi midyelerde karakteristik hastalıklara neden olur. İstiridye yataklarındaki korkunç bozulmadan sonra Fransa 1982 yılında kendi kıyılarında su geçirmezlik boyası olarak tribütil kalay içeren boyaların kullanılmasını yasaklayan ilk ülke oldu. Genellikle organometalik bileşiklerinin zehirliliği $\text{R}_4\text{Sn} > \text{R}_3\text{SnX} > \text{R}_2\text{SnX}_2 > \text{RSnX}_3 > \text{SnX}_4$ şeklindedir. Bileşiğin zehirliliği R grubuna da bağlıdır ve etil>metil>bütil>oktil>fenil sırasına göre azalır [2].

Endüstriyel uygulamalarında iki veya üç süstitüentli kalay bileşikleri büyük ilgi görmüşlerdir ve çok çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Bunlar; katalizörler, stabilizatörler (özellikle polimerler için PVC gibi), tarımda biyolojik canlıları (biocides) ve mantarları (fungicides) öldürücü ve boya-ağaç koruyucu olarak sıralanabilir. Organometalik bileşiklerin çok farklı uygulamalardan dolayı bu bileşiklerin çevreye atılımı çok çeşitli yollardan gerçekleşmektedir. Bu bileşikler biyolojik canlıları yok edici olarak kullanılması yoluyla ve organometalik bileşikler

kullanılarak işlem gören veya bu tür bileşiklerle kararlı hale getirilen maddelerin yakılması sonucu atmosfere ulaşırlar . Bu bileşikler tarımsal uygulamalar , ağaçların işlenmesi ve atıkların depolanması sonucu toprağa karışırlar. Bunların suya karışması da botların su geçirmezlik boyaları ile, toprağın yıkanması ve PVC kapların kullanımıyla gerçekleşmektedir. Biyolojik öldürücü olarak kullanılan tribütikalay sulu yaşam sistemine çabucak girer ve kolaylıkla parçacıklar üzerine adsorbe olur, tortularda birikir ve yüzeydeki mikro tabakada yüksek konsantrasyona ulaşır. Bu bileşiğin yarı ömrü tortu türüne bağlı olarak dört aydan iki yıla kadar değişkenlik gösterir [2].

İnsanlar için kalay ve kalayın çoğu bileşiği kalay hidrür hariç genellikle zehirsizdir. Aslında kalay yıllarca alınması gereken element olarak kabul edilmiştir. Eksikliği iştahın kaybolmasına, saç dökülmesine ve sivilcelere neden olur [1].

Kalay hava-hidrojen alevinde, yakıtça zengin hava-asetilen alevinde ve N_2O -asetilen alevinde yaklaşık aynı hassasiyetle tayin edilebilir. Kalay için en iyi hassasiyet argon-hidrojen difüzyon alevinde elde edilebilir. Bununla birlikte birçok asit ve mevcut olan metalik elementler bu alevde kuvvetli girişimlere neden olur. Ayrıca hava-asetilen alevi içinde çok sayıda girişimler rapor edilmiştir [1].

Kalay, hidrür oluşturma tekniği ile de tayin edilebilir. Hidrür oluşturan diğer elementlerin aksine hassasiyet göreceli olarak ortamın pH değerine çok şiddetle bağlıdır. Bu tür bir tayin en iyi doygun borik asit çözeltisinde gerçekleşir.

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisinde (GFAAS) girişim mekanizmaları ile ilgili olarak günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır. Atomlaşmanın platform kullanılarak ve yüksek ısıtma hızında yapılması, atomlaşma basamağı sırasında gaz akışının durdurulması, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlerinin alınması, matriks modifier (değiştirici) kullanılması ve Zeeman düzeltme sistemiyle zemin değerlerinin etkin bir şekilde düzeltilmesi sonucu girişimlerin çoğu azaltılmasına hatta yok edilmesine rağmen, yine de bazı girişimler gözlenmektedir. GFAAS'de doğru bir analiz yapabilmek için, girişimleri oluşturan nedenlerin giderilmesi, uygun modifier ve çalışma koşullarının seçimi ve bunu sağlamak için girişim mekanizmalarının incelenmesi son derece önemli olduğundan bu konu ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir

Bu çalışmada; kalay elementinin tayinine NaCl , Na_2SO_4 , KCl , K_2SO_4 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi çeşitli tuzların etkisi, girişim mekanizmaları incelenerek bu tuzların varlığında GFAAS de kalay elementi tayini için uygun deneysel koşullar ve aletsel parametreler belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla inorganik tuzlar varlığında GFAAS de kalay tayini sırasında çeşitli aletsel parametreler (önotomlaşma sıcaklığı, analiz süresi, platformlu veya platformsuz grafit tüp kullanımı, çift oyuklu platform kullanımı gibi...) değiştirilerek ölçümler yapılmış bu tuzların varlığında kalay tayininde ortaya çıkan girişim mekanizmaları araştırılmıştır.



2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) 70 kadar metal ve yarımetalın eser nicel tayini için kullanılan, elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir tekniktir [1].

Işığın absorpsiyonu olayı ile ilgili çalışmalar on sekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılar ve kristaller üzerinde yapılmıştır. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamın belli bir kalınlıktaki tabakasından geçen ışık bağıl miktarının, Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı d ' ye bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terk eden ışığın şiddetinin (I) gelen ışığın şiddetine (I_0) oranının, ışık şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır.

$$I = I_0 \cdot e^{-x \cdot d} \quad (2.1)$$

x : absorpsiyon faktörüdür. Absorpsiyon faktörü konsantrasyon c ile orantılıdır

$$x = k \cdot c \quad (2.2)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülerek aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kcd \quad (2.3)$$

A=Absorbans

I_0 =Gelen ışığın şiddeti

I =Çıkan ışığın şiddeti

k =Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan maddenin türüne bağlı bir sabit)

d =Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

c =Absorplanan maddenin konsantrasyonunu gösterir.

Absorpsiyon spektroskopisinin tarihi, güneş ışığının gözlenmesiyle yakından ilgilidir. 1802 yılında Fraunhofer'in güneş spektrumunda siyah çizgiler bulmasıyla atomik absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Fraunhofer'e göre, bu siyah çizgilerin oluşumu güneş atmosferinde absorplama olayından kaynaklanmaktadır. Daha sonra Kirchhoff ve Bunsen absorplama prensiplerini açıklamışlardır. Geniş ve sistematik çalışmalar yapan bu iki bilim adamı bu siyah çizgilerin alkali ve toprak alkali metallerine ait olduğunu belirlemişler ve deneysel çalışmalar sonucu alevde sodyum tuzları tarafından yayılan sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak göstermişlerdir.

Absorpsiyon ve emisyon olayları arasında bir ilişki olduğunu Kirchhoff tespit etmiştir. Buna göre, belirli bir dalga boyunda emisyon ışını yayan maddeler, aynı dalga boyundaki ışını absorbe edebilirler.

1900 yılında Planck; bir atomun sadece belirli bir dalga boylarındaki ışınları absorbe ettiğini bulmuştur. Kuantum teorisine göre, $h \cdot \nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorblanırsa temel seviyedeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi yüksek olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesindeki fark şu eşitlikle verilir;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2.4)$$

E_2 = Yüksek enerjili hal

E_1 = Düşük enerjili hal

h = Planck sabiti

ν = Işığın frekansı

λ = Işığın dalga boyu

Kirchhoffun 1860' da verilen prensibi zamanla, yavaş yavaş gelişmiş fakat pratikte çok uzun süre sonra uygulanmaya başlanmıştır. Aslında Kirchhoffun çalışmalarından sonra absorpsiyon metodu uzun süre sadece astronomide, yıldızların atmosferinde metallerin tespiti için kullanılmıştır.

Kuramsal temelleri 19. Yüzyıldan beri bilinmesine rağmen AAS'nin doğuş yılı 1955'dir. Bu yılda Milatz, Alkemade [3] ve Walsh [4] birbirinden bağımsız olarak atomik absorpsiyon spektrometriyi analizler için uygulanabilecek bir yöntem olarak önermişlerdir. Bunu takip eden yıllarda Walsh ve arkadaşları atomik absorpsiyonu yüksek duyarlıklı ve seçici bir kantitatif analitik teknik olarak geliştirmişlerdir.

2.1. Atomik Spektrum

Bir atom tarafından ışın enerjisinin sadece belirli dalga boyları absorplanabilir ve absorpsiyon sonucu atom yüksek enerjili yani uyarılmış hale gelir. Tekrar daha düşük enerji seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi genellikle yine ışın şeklinde geri verir [5].

Atomlar termal ya da elektriksel olarak uyarıldıktan sonra absorplanan enerji ışın yayılması şeklinde geri verilirse bu, emisyon spektrumu; eğer atomlar ışın tarafından uyarılırsa ve bu şekilde absorplanmış enerji geri verilirken ışın yayılırsa, floresan spektrumu şeklinde adlandırılır. Atomlar sadece belli enerji seviyelerine sahip olduğundan atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak, atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon spektrumlarının genişlemesine etki eden faktörler şunlardır.

2.1.1 Tabii Hat Genişlemesi [6]

Heisenberg belirsizlik prensibi sonucudur. Kuantum mekaniğine göre bir atomun enerji seviyeleri belirli değerler olmayıp E_1 - E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi sınırlı bir enerji genişliğine sahiptir ve tek bir enerji değerinde hat elde edilemez. Buna karşılık iki enerji terimi genişliğinin (ΔE_1 ve ΔE_2) toplam mertebesinde bir enerji dağılımı söz konusudur.

Heisenberg belirsizlik prensibine göre E_1 - E_2 seviyelerine karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 - E_2 seviyelerindeki ortalama alı konma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = h / 2 \cdot \pi \quad (2.5)$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = h / 2 \cdot \pi \quad (2.6)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği,

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h / 2 \cdot \pi \quad (2.7)$$

veya

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \cdot h / 2 \cdot \pi \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alı konma süresi Δt_1 , sonsuzdur. Buna göre,

$$\Delta \nu_N = (1/\Delta t_2) \cdot h / 2 \cdot \pi \quad (2.9)$$

olur ve bu eşitlikten E_1 - E_2 geçişi için tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde bulunur.

2.1.2. Doppler genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Absorpsiyon frekansı, absorplama yapan atomların ışık kaynağına göre olan hareketlerine bağlıdır. Eğer atomlar ışık kaynağına doğru hareket ediyorsa, absorpsiyon frekansı azalır; ışık kaynağından uzaklaşacak şekilde hareket ediyorsa absorpsiyon frekansı artar. Işık kaynağına göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler.

ν_0 frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru v hızıyla hareket ederlerse, Doppler kuralına göre ν_0 yerine $\Delta\nu_D$ kadar kayma yaparak ν_D frekansında absorplama yaparlar. Doppler yarı genişliği,

$$\nu_D = 2 \nu_0 / c \cdot \sqrt{2(\ln 2) \cdot R \cdot T / M} \quad (2.10)$$

$$\nu_D = 7,16 \times 10^{-6} \sqrt{T / M} \quad (2.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M = absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T = Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık

c = ışık hızı (3×10^8 cm/sn)

2.11 eşitliğine göre Doppler genişlemesi atom ağırlığı, sıcaklık ve gözlenen hattın frekansına bağlıdır ve 4.5×10^{-3} nm mertebesindedir.

2.1.3. Basınç Genişlemesi

Absorpsiyon yapan atomların ortamdaki diğer gaz atomları veya molekülleriyle etkileşmesi (çarpışması) sonucu, enerji seviyelerinde oluşan küçük değişiklikler hat genişlemesine neden olur. Basınç genişlemesi yabancı gazın atom veya molekül ağırlığına, absorpsiyon yapan atomun ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır ve 1×10^{-3} nm mertebesindedir.

2.1.4. Rezonans Genişlemesi

Temel düzeyde bulunan aynı cins atomların çarpışması sonucu ortaya çıkan basınç genişlemesidir. Hat genişlemesi üzerine etkisi önemsizdir.

2.1.5. Stark ve Zeeman Genişlemesi

Bir atomun elektronik düzeylerinin; elektriksel alanda yarılması sonucu Stark, manyetik alanda yarılmasıyla da Zeeman genişlemesi ortaya çıkar. Her iki etkide ihmal edilebilecek düzeydedir.

2.1.6. İnce Yapı Genişlemesi

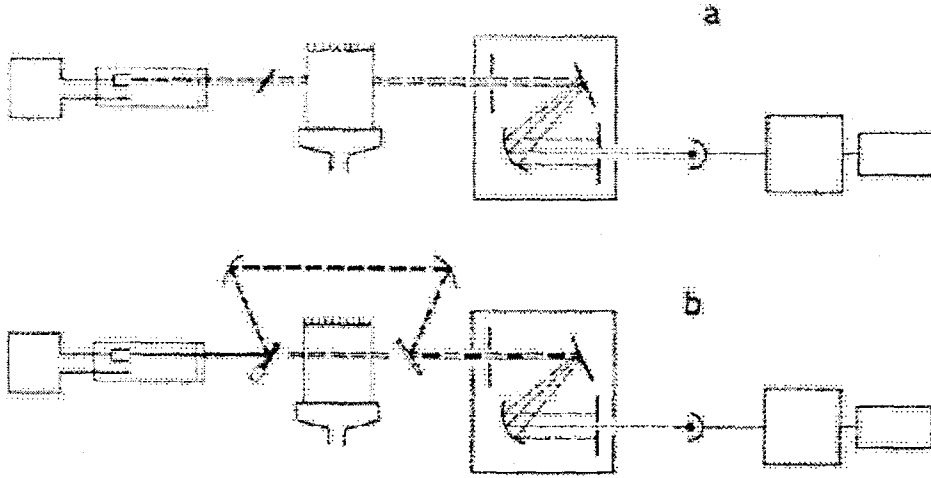
Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.

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

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi [7]

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel parçaları şunlardır;

1. Işık Kaynağı; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapar.
2. Atomlaştırıcı; örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getirir.
3. Monokromatör; çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırır.
4. Detektör; ışık şiddetini ölçer.
5. Gösterge; absorpsiyon sonuçlarını verir.



Şekil 2.1 Çeşitli AAS cihazlarının şematik gösterimi

a: Tek ışık yollu alternatif akım AAS

b: Çift ışık yollu alternatif akımlı AAS

2.2. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır. Bu nedenle, sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmaya çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlar.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynakları,

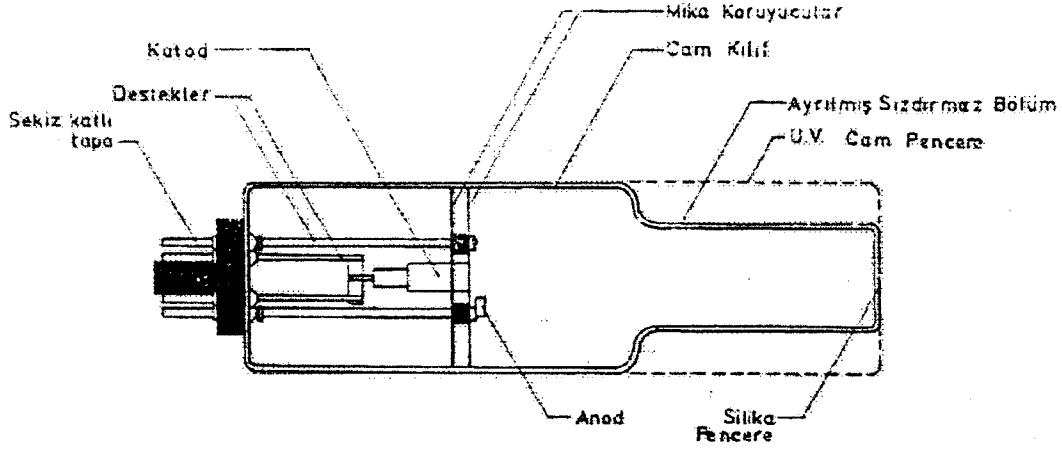
- 1- Oyuk katot lambaları,
- 2- Elektrotsuz boşalım lambaları,
- 3- Sürekli Işık kaynakları,
- 4- Buhar boşalım lambaları,
- 5- Yüksek ışımalı lambalar, olarak sınıflandırılabilir.

2.2.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Bu tip bir lambanın teknolojisi yeni değildir, ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından tasarlanmıştır. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başladıktan sonra Walsh ve arkadaşları oyuk katot lambaların yapısını geliştirmiş ve basitleştirmişlerdir. Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (1-2 mmHg) neon ve argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir biçimindedir ve analiz edilecek elementten yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru oldukça büyük hız kazanırlar (büyük kinetik enerji) ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar.

Oyuk katot lambalarında gereğinden yüksek akım kullanılmamalıdır. Yüksek akım gaz halinde çok fazla metal oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulunan ışık kaynaklarıdır. Fakat incelenen her element için, o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu da atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analizlerin en önemli dezavantajıdır. bu nedenle çok elementli oyuk katot lambalarının geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.



Şekil 2.2 Oyuk Katot Lambası

2.2.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz Boşalım Lambaları, atomik absorpsiyon ve atomik floresan spektrometride ışık kaynağı olarak çok kullanılır, çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en büyük avantajı ışığın şiddetinin artırılmasıdır. Ayrıca ucuz bir şekilde üretilmektedirler. Birkaç cm uzunluğunda ve yaklaşık 5-10 mm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadırlar. Birkaç yüz paskal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400MHz) sınımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt' tan 200 watt' a kadar bir güç uygulanır.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir.

Günümüzde elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrometrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve bir çok element için diğer ışık kaynaklarının yerini almaktadır. Elektrotsuz boşalım lambaları As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az kararlıdır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım

lambaları daha kararlıdır ve ömürleri daha uzundur. Oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS de kullanılan en önemli ışık kaynağı türleridir.

2.2.3. Sürekli Işık Kaynakları

Yeterli ışma yapan sürekli ışık kaynakları (hidrojen ya da döteryum lambalar, yüksek basınçlı ksenon ya da halojen lambalar ilk bakışta bir çok nedenden dolayı daha çekicidir. Bu lambalar iyi bir kararlılığa sahiptirler. Birden fazla elementin bir arada analizine imkan verirler, ucuzdurlar Fakat bundan 5-6 yıl öncesine kadar çok yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan saptığı için yüksek absorbanlarda çalışmak mümkün değildi. Ayrıca sürekli kaynağın kendisinin seçici olmaması spektral girişimlerin ortaya çıkma olasılığını arttırmaktaydı [8]. Son yıllarda CCD (charge coupled device) detektör kullanılan sürekli ışık kaynaklı AAS cihazları üzerine bir çok çalışmalar mevcuttur [9-12].

2.3. Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan tayin edilecek elementin emisyon spektrumu bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışma nedeniyle oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyonlardan ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını üretmektir. Bu durum bütün atomik absorpsiyon işlemleri için önemlidir. Bir analizde başarı ya da başarısızlık, atomlaşmanın etkinliğine ve örnek içindeki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır.

Uzun yıllar atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde incelenen elementin gaz halindeki atomlarını oluşturmak için çözeltinin aleve püskürtülmesi uygulanmıştır. 1970 yılından sonra grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği özellikle eser element ya da ultra eser element tayinde önem kazanmıştır.

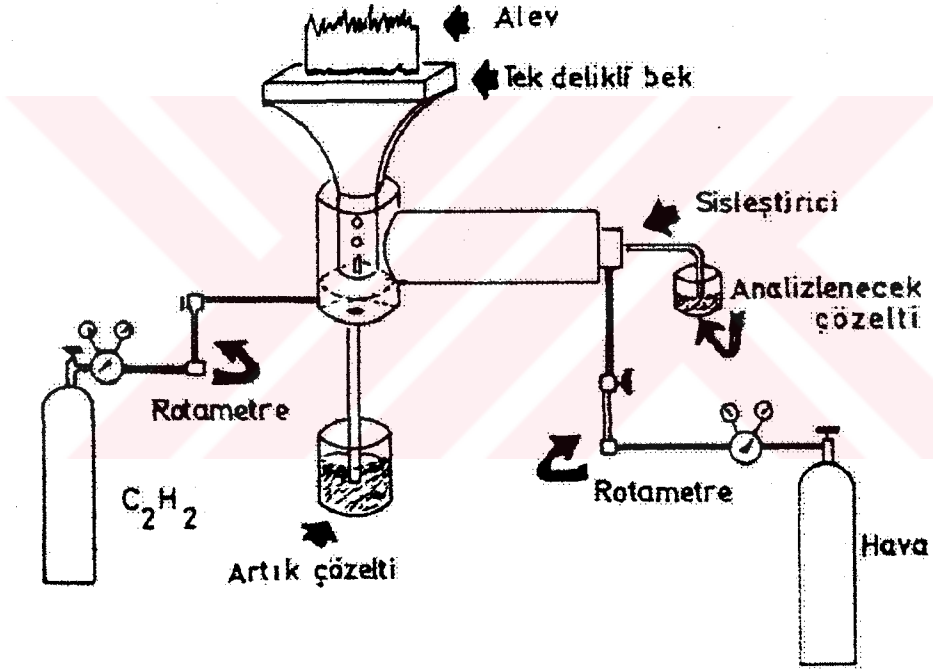
bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol nebulizer karışımına yerleştirilen kuartz çubuk (impact bead) ve levhalara (flow spoiler) çarparak, çeşitli büyüklükteki (5-25 μ m) damlacıklara dönüşür. Damlacıklar nebulizerden sonra püskürtme hücresine gelir. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Bir diğer görevi de damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır. bundan sonra uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 2.3).

Tablo 2.1 Atomik spektroskopide sık kullanılan bazı alevler

Yakıt	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
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Bek, alev etkisiyle atomik buharın oluştuğu ve ışık kaynağından gelen ışının absorbe edildiği yerdir.

Kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi mümkün mertebe yüksek olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnız daha az atom oluşmasına değil, aynı zamanda ışık saçılmasına yol açabilecek katı veya sıvı taneciklerin alevde ve dolayısıyla ışık yolunda bulunması demektir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 ml çözelti kullanılır.



şekil 2.3 Alevli Atomlaştırıcı

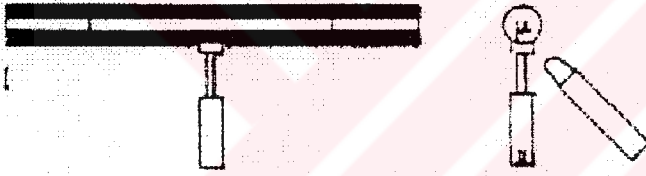
2.3.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar [14]

Elektrotermal atomlaştırıcılar, spektrofotometrik ölçüm için gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrik ile ısıtılan aygıtlardır. Çok çeşitli tarzda elektrotermal atomlaştırıcı (ETA) geliştirilmiştir; Grafik ubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler. En çok kullanılan ETA, su ile soğutulan (su

soğutmalı) elektrotlar arasına yerleştirilmiş dirençle ısıtılan yaklaşık 25 mm uzunluğunda 5 mm iç çapa sahip grafit tüptür. Ticari cihazlarda bu tip atomlaştırıcılar en yaygın olarak kullanılır ve grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır.

2.3.2.1. Grafit Fırınlı Atomlaştırıcılar

Grafit Fırın ilk olarak 1959 da L'vov [15,16] tarafından geliştirilmiştir. L'Vov fırınında analiz edilecek örnek, bir elektrotun üzerine yerleştirilmiştir. Grafit küvet 10cm uzunluğunda ve 3mm çapındaydı. Bu yöntem kullanılarak hem sıvı hem de katı örneklerin analizi mümkün olmuştur. Sıvı örneklerde çözücü, atomlaşmadan önce uzaklaştırılmalıdır. İlk aletlerde, gerekli atomlaşma sıcaklığı önce örnek elektrotla grafit tüp arasındaki bir arkla, daha sonra elektrotla örnek arasındaki bir elektrik akımıyla üretilmiştir. Grafitin oksidasyonunu önlemek için, tüp ve elektrot, inert atmosfer içeren su soğutmalı bir cam hücre içinde tutulmuştur.

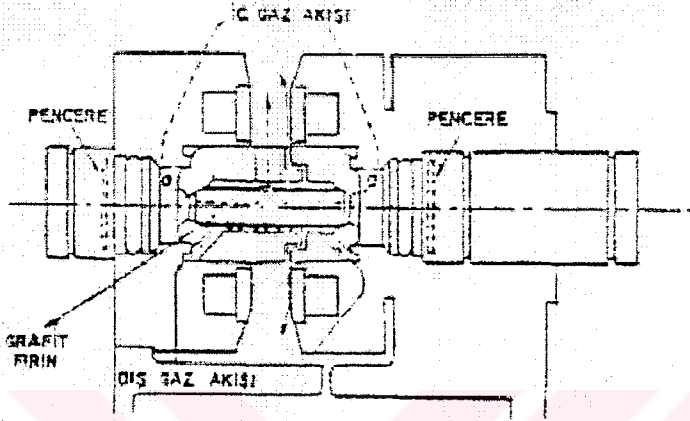


Şekil.2.4 İlk L'vov Platform

1968'de Massmann [17] elektrotu olmayan, 55mm uzunluğunda ve 6.5mm çapında tüp boyutları olan fırını geliştirdi. Massmann fırınında Tüp, grafit uçlu iki konik başlık arasına yerleştirilmiştir ve grafit oksidasyonunu önlemek için aletin tamamı inert atmosfer içeren soğutma sulu paslanmaz çelik bir ceket içine konmuştur. Işık kaynağı ceketteki kuartz pencerelerden geçer. Tüp grafit konilere bağlı düşük voltaj kaynağıyla elektriksel olarak ısıtılmıştır.

Massmann tipi fırınlarla aynı anda üretilen Woodriff fırını [18] sıcaklık programı olmadan sabit bir sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Bu fırın Massmann fırınından çok daha geniştir. Sıvı örnekler, inert bir gaz akışında sisleştirilerek fırına verilirken, katı örnekler de küçük grafit bir tüp içinde atomlaştırıcıya verilmiştir.

Massmann ve Woodriff'le aynı zamanda, West ve Williams(1969) ve Alder (1970) gibi diğer araştırmacılar ohmik ısıtmalı tungsten ve grafit filamanlar ve çubuklar geliştirdiler. Ancak zamanla bu aletler kullanılmamaya başlandı ve şimdi ticari olarak kullanılan atomlaştırıcılar, orijinal Massmann grafit fırınının değişik çeşitleridir. Genel bir grafit fırınlı atomlaştırıcı Şekil 2.5 de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Massman Fırını

Grafit tüp etrafı kapatılmış bir şekilde yerleştirilmiş ve atmosferdeki oksijenden N_2 , Ar gibi gaz akışı ile korunmuştur. İç akım (akış) tüpün uçlarından girer ve tüpün orta kısmında bulunan ve örneğin tüpe konulduğu oyuktan çıkar; dış akış ise tüpün dış kısmını sarar. Grafit tüpün yuvasından uç kısımları tüpü dirençsel olarak ısıtmak için kullanılan, su soğutmalı iki tane çelik elektrot bulunur. Fırın AA spektrometrenin ışık yoluna yerleştirilir ve bir ışık kaynağından gelen karakteristik ışık, kuarts pencereden ve daha sonra grafit tüpten geçer. Bu ışık monokromatör tarafından ayrılır ve sonrasında da dedekte edilir ve kaydedilir. Genellikle 10-50 μ l arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Genel bir sıcaklık programı ilk olarak örneğin hafifçe ısıtıldığı çözücüsünün uçurulduğu kurutma basamağı, ikinci basamak olarak, analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matriks bileşenlerinin uzaklaştırıldığı piroliz (önotomlaşma) basamağı, üçüncüsü tüpte serbest atom buharlarını oluşturulan ve oluşan atomların ışın absorpsiyonun ölçüldüğü atomlaşma basamağı ve son olarak tüpün yüksek sıcaklıkta ısıtılarak herhangi kalıcı veya az uçucu

matrikslerin uzaklaştırıldığı temizleme basamağı şeklindedir. Bazen atomlaşma basamağından önce tekrar bir soğutma basamağı yer alabilir. Ön atomlaşma ısıtma basamağı ısısal ön işlem basamağını içerir. Argon koruyucu gaz akışı ısıtma süresince devam eder. Sadece atomlaşma basamağında durdurulur. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

Fırınlarda yapılarında grafit en çok kullanılan malzemedir. Ticari olarak grafit tüplü fırınlar üretilmektedir. Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunur. Kaynaktan gelen ışın, tüpün içinden geçer. Grafit tüplü fırınlar, örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzyonunu önlemek için genellikle pirolitik grafitle kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda en çok karşılaşılan sorunlar zemin absorpsiyonu ve tayin elementinin içinde bulunduğu matriksten (kimyasal çevre) kaynaklanan girişim

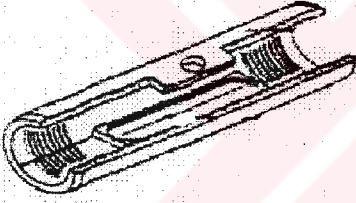
etkileridir. Bir çok durumda matriks etkileri sabit sıcaklıkta çalışan bir fırın kullanılarak azaltılabilir veya yok edilebilir. Fırını sabit sıcaklıkta tutmak için bir çok yaklaşımlar kullanılmıştır. Örnek bir karbon veya tungsten çubuk üzerine yerleştirilip, kurutulduktan sonra fırın dışında piroliz edilebilir. Piroliz edilen örnek, sabit atomlaşma sıcaklığında tutulan bir fırına yerleştirilir. Bu işleme daha basit bir alternatif platformlu fırın kullanımıdır. Platformlu fırın, konvansiyonel tüplü fırınla hemen hemen aynı yapıdadır. Ek olarak fırının içine küçük grafit bir platform yerleştirilmiştir

2.3.2.2. Platform Kullanımı ve STPF

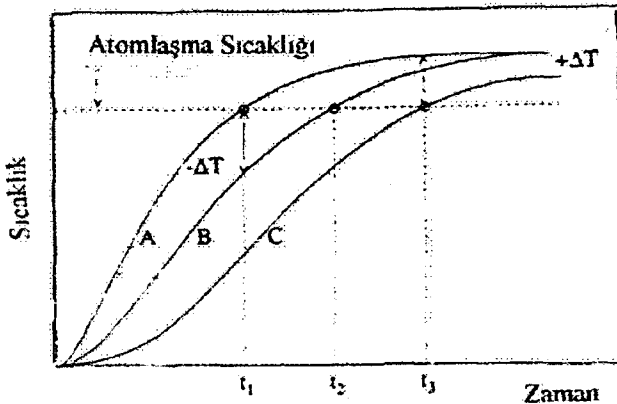
Massmann fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek tüpün soğuk duvarlarına (çeperlerine enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Örnek buharlaşmadan sonra denge halindeki bir ortamda olmadığından kimyasal girişimler oluşmaktadır. Oluşan atomların %60 nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüzyon olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Yine buna ek olarak tüpün orta ve uç kısımları arasında 2500 °C ile 800 °C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.

L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına (çeperlerine) verilmesi yerine, tüpün içine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler (Şekil 2.6). Platform tüpün içine yerleştirildiğinden gerçekte direkt olarak ısıtılmamaktadır. Grafit tüp atomlaşma basamağına hızlı bir şekilde ısıtıldığında platform, fırının duvarından gelen ışınlı ısıtıldığı için fırın duvarlarına nazaran çok daha yavaş ısınır. Sonuç olarak örneğin atomlaşması fırın sıcaklığı sabit sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek sıcaklığın değişmediği bir ortamda atomlaştığından girişimlerde azalma görülür (Şekil 2.7).

Slavin ve arkadaşları [19] L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized temperature platform fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik, hızlı ısıtma, pik yüksekliği yerine integre edilmiş pik alanı okuma, pirolitik grafit platform ve pirolitik kaplı tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir.



Şekil 2.6 L'vov platformlu grafit tüp



Şekil 2.7 L'vov platformda Sıcaklık zaman grafiği

A: Tüp duvarının sıcaklığı B: Gaz fazının sıcaklığı C: L'vov platformun sıcaklığı

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon tekniği, metallerin piko gram miktarda bile tayin edilmesini sağlar, Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlükleri şunlardır;

1- Bir çok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kez daha düşüktür. Bu durum $1\mu\text{g/L}$ ' nin altındaki seviyelerde çok sayıda element için örneğin deriştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar

2- 10 ile 50 μL gibi oldukça düşük örnek miktarları ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkanı sunar.

3- Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır. Ancak bu durumda, alevdeki sisleştirici/yakıcı bir sistem kesinliğin daha az olmasına neden olur.

4- Plastikler, tırnaklar, saç parçaları toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler bir ön işleme tutulmadan analiz edilebilmektedir.

Bütün bu avantajlarına 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 tayininde, grafit fırın yüksek duyarlılığı nedeniyle kullanılamaz.

2.4. Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, AAS' de bu o kadar önemli değildir. AAS' de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının

emiyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır ve normal bir monokromatörün ayırma gücünün üstünde değerlerdir. Monokramotörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir.

2.5. Detektörler

Işığı elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar.

Bir detektörün,

- 1-Işığa karşı duyarlı olması,
- 2-Işığ şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi,
- 3-Üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması,
- 4-Kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi, istenir.

AAS' de ışığ sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürölmesi için foto çoğaltıcılar kullanılır. Bu detektörde, fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar "dinot" denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.6. AAS de Nicel Analiz

AAS' de numunedeki analat miktarı, konsantrasyonu bilinen bir standartla karşılaştırılarak bulunur. Bu amaçla daha önce hazırlanan ve madde miktarı tam olarak bilinen çözeltilerin (standart çözeltilerin) absorbans değerleri cihazda okunur ve konsantrasyona karşı absorbans grafiği çizilir. Daha sonra numunenin absorbans

değeri ölçülür ve standart' ın değerleri ile karşılaştırılarak grafikten bu değere karşı gelen konsantrasyon bulunur.

AAS ile analiz yapılırken standart çözeltiler, 1000mg/L lik stok standarttan seyreltilerek taze olarak hazırlanır. 1000mg/L lik standart çözelti genellikle hazır olarak alınır ancak eğer istenirse, elementin analitik saflıktaki bir bileşiğinden de hazırlanabilir. Elementin bir bileşiği (genelde Nitratlı bileşikler) istenen element miktarı 1000mg (1gr) olacak şekilde çözülür ve 1L ye tamamlanır.

Örneğin 1000mg/L lik Cu^{2+} standardı hazırlamak için; Cu: 63.5 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 187.5

63.5 gram Cu^{2+} için 187.5 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gerekli ise;

1 gram Cu^{2+} için 2,953 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tartmak gerekir.

2,953gr $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ destile deiyonize su ile çözülerek 1L ye balonjojede tamamlanır. Gerekli seyreltmeler bu çözeltilerden analiz öncesinde,

$$1.\text{çözelti kons.} \times 1.\text{çözelti hacmi} = 2.\text{çözelti kons.} \times 2.\text{çözelti hacmi} \quad (2.12)$$

formülüne göre yapılır.

AAS de analiz edilecek elementin oyuk katot lambası cihaza takılır, uygun dalga boyu ve yarık aralığı ayarlanır. Grafit fırında uygun sıcaklık-zaman programı yapılırken alevde uygun yanıcı/yakıcı gaz seçilir.

Lineer kalibrasyon yönteminde; sırasıyla çözücü (genelde su) ve standart çözeltilerin absorpsanları okunur daha sonra örneğin absorpsansı ölçülür. Standart için konsantrasyona karşı okunan absorpsans grafiği çizilir, örneğin absorpsansına karşılık gelen analat konsantrasyonu grafikten veya Lambert-Beer formülünden hesaplanır.

2.7. Girişimler [1,7]

Bir element ya da molekülün başka bir elementin tayinini bozmasına girişim (interference) denir. AAS' de, diğer yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre girişimlerle karşılaşılabilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olarak iki ana grupta toplanmaktadır.

2.7.1. Spektral Girişimler ve Aletsel Düzeltme Metotları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde aşağıdaki nedenlerden dolayı spektral girişimler olur.

- a- Bileşenlerin atomik ya da moleküler hatlarının çakışmasıyla, ışığın tayin elementi dışında başka türler tarafından da absorplanması,
- b- Bileşenlerden oluşmuş olan buharlaşmamış partiküller tarafından kaynaktan gelen ışığın saçılması.

Matriks bileşenlerinin atomik hatları ile analiz elementinin atomik hattının direkt olarak çakışması, tavsiye edilen yarık kullanıldığında atomik absorpsiyon spektroskopisinde oldukça nadir karşılaşılan bir durumdur. Buna ilave olarak bu etki uygulanan atomlaşma tekniklerinden bağımsızdır ve hem grafit hem de alevli atomik absorpsiyon spektrometrisindeki deneylerde bu etkiyi görmek mümkündür. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisinde en yaygın spektral girişimler ortamdaki buharlaşmış moleküllerin tayin elementi ile aynı dalga boyunda absorpsiyon yapması ve/veya bileşenlerden oluşan buharlaşmamış partiküllerin ışık kaynağından gelen ışığı saçmasıdır. Bu iki etki genellikle zemin değeri ya da zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır.

Moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışığın saçılmasıyla oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için değişik yöntemler önerilmiştir. Alev tekniğinde en iyi ölçüm yüksek sıcaklıktaki alevin kullanılması ile yapılır. İyi dizayn edilmemiş önkarıştırıcı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışık yolundaki moleküller ve parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi

kullanıldığında moleküllerin sayısı epeyce azaltıldığından bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla beraber bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde matriks değiştirme zemin girişiminin belirgin bir şekilde azalması için etkin bir yoldur. Analiz elementini daha kararlı yapmak ya da matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave ederek atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırma gerçekleştirilir. Diğer etkin bir yolda analiz elementini içermeyen fakat diğer matriks bileşenlerini içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte nadiren uygulanır çünkü, sentetik olarak boş numune hazırlaması her bileşeni yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık göstermektedir. Spektral girişimler ayrıca aletsel olarak aşağıdaki metotlarla düzeltilebilmektedir.

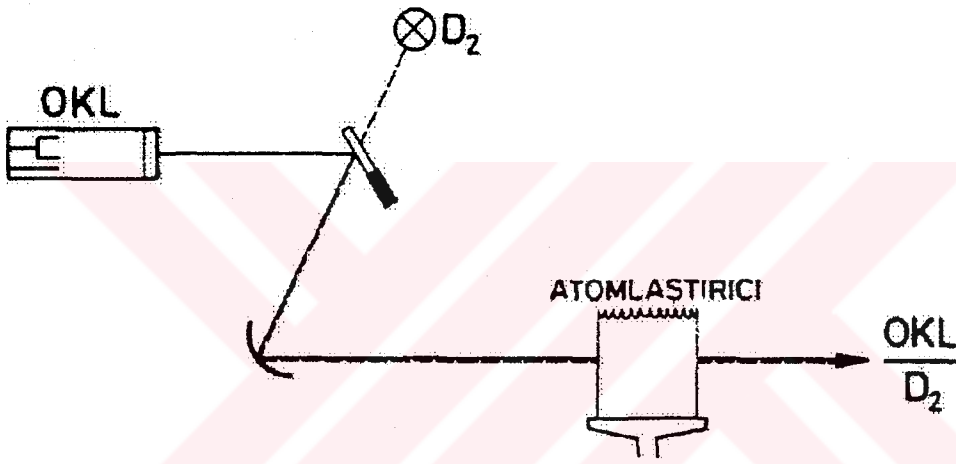
2.7.1.1 Çift Hat Metodu

Çift hat metodunda ilk ölçüm analiz elementinin atomik absorpsiyon tayini için kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm analiz elementi absorbansı ile zemin sinyalini oluşturan türlerin absorbanslarının toplamını oluşturur. İkinci ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda absorpsiyon yapan aynı veya başka bir oyuk katot lamba ile yapılır. İkinci ölçüm sadece zemin absorpsiyonu verir. Çift hat metodunun otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir.

2.7.1.2. Sürekli Işık Kaynaklı Düzeltme Metodu

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için sürekli ışın kaynağı yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışın yapabilen bir ışın kaynağı

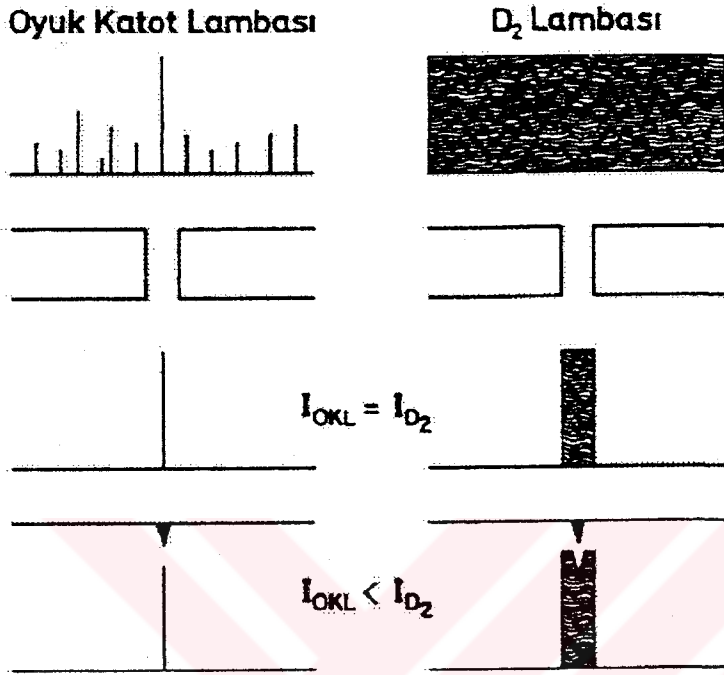
yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışımlar, Şekil 2.8' de görüldüğü gibi, bir ışın bölücü yardımıyla atomlaştırıcıdan geçirilir. Oyuk katot lambasının yaydığı ışın, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Buna karşın monokromatörün dalga boyu geçirme aralığında, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışının analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın monokromatörden geçen toplam ışın şiddetine göre ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir.



Şekil 2.8 Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımını gösteren sistem.

Şekil 2.8 de Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli kaynak kullanımı gösterilmektedir. Döteryum lamba ultraviyole bölgede sürekli ışımaya yapan bir kaynaktır. Işın dilicinin (Chopper) buradaki işlevi, oyuk katot lambadan ve döteryum lambadan gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır. Yarı genişliği belirli bir aralıkla tutularak sürekli ışın kaynağından gelen emisyonun örnek atomları tarafından tutulan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Temel kaynaktan yani oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı, analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenecektir. Sürekli kaynağın geniş emisyon bandı ise yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenecektir, iki sinyal elektronik olarak karşılaştırıldığında, zemin absorpsiyonu

her iki sinyali de eşit olarak etkilediğinden döteryum ışığının absorpsiyonu, oyuk katot lambanın absorpsiyonundan çıkarıldığında zemin absorpsiyonunun etkisi yok edilmiş veya büyük ölçüde azalmış olur (Şekil 2.9)



Şekil 2.9. D₂ lambası ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi.

2.7.1.3. Self Absorpsiyonla Zemin Düzeltme

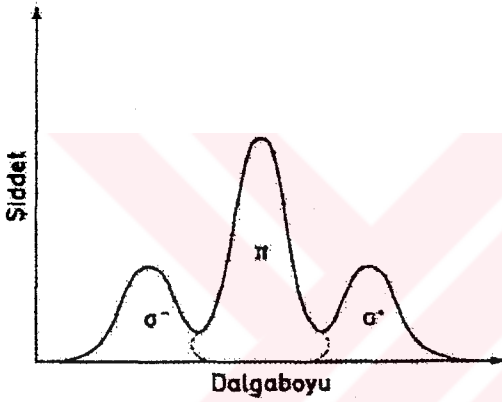
Metot yüksek akım uygulayarak katot lambadan yayılan ışığın self absorpsiyon ya da self reversaline dayanır. Yüksek akım uygulayarak büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen emisyonun absorplanmasını sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmış türlerin emisyon bandını belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorpsiyon ölçmek için lamba birkaç milisaniye düşük akımda çalıştırmak için programlanır ve daha sonra yaklaşık 300 μ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorpsiyon, yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan, zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

2.7.1.4. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme

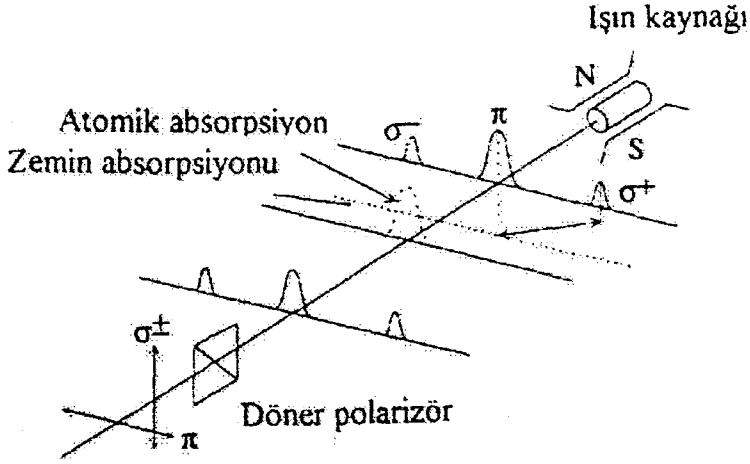
Bir atomik spektrum hattı kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir.

Bileşen sayısı elemente bağlıdır. Mg, Hg ve Cd gibi elementlerin atomik spektral hatları üç bileşene ayrılır. Bu normal Zeeman olarak tanımlanır. Merkez bileşen π , manyetik alana polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer bileşenler σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyu uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin yarılması.

Bir çok element anormal Zeeman etki gösterir. Bu durumda π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. Örneğin, 357.9nm 'de kromun π ve σ bileşenlerinin herbiri yedi bileşene ayrılmaktadır. σ bileşenlerinin dalga boyundaki kayma her iki tip Zeeman etki için uygulanan manyetik alan ile orantılıdır. Işık kaynağına yeterince güçlü manyetik alan uygulanması σ bileşenlerini bir elektrotermal atomlaştırıcıda ya da alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharın absorpsiyon profilinin dışına kaydırabilmektedir. Böylece rezonans hattın oluşan π bileşenleri hem atomik hemde atomik olmayan türler tarafından absorplanırken σ bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile π ve σ bileşenlerini monokromatörden geçirir. π ve σ bileşenlerinin absorbanlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir. (Şekil 2.11)

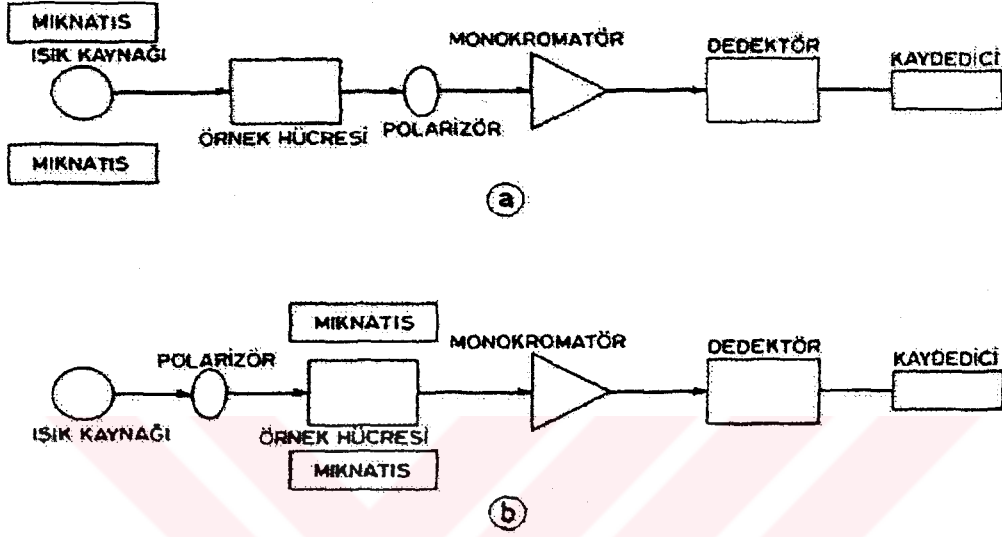


Sekil 2.11. Işık kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği

Başka bir Zeeman düzeltme metodunda manyetik alan, ışık kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı ya da alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplayamayacak kadar kaydırılırlar. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel ya da 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 çakışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamındaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışık kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki yönde polarizasyon için ayrı ayrı absorbansların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir metot da atomlaştırıcıya kesikli manyetik alan uygulanmasıdır. Eğer fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanırsa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçümü için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alan olmaması durumunda atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülür. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattın kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyondur. Diğer düzeltme metodlarından farklı olarak atomlaştırıcıya

uygulanen Zeeman düzeltme metodunda hem moleküler absorpsiyon hem de atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi (artma veya azalması) nedeniyle diğer düzeltme metotlarında ortaya çıkan hatalar (aşırı düzeltme veya eksik düzeltme) bu metotta gözlenmez (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi.

- (a) manyetik alan ışık kaynağına uygulanır.
- (b) Manyetik alan atomlaştırıcıya uygulanır.

2.7.2. Spektral Olmayan Girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune absorbansı ile referans absorbansının karşılaştırılması prensibine dayalı bir metot olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referanstakinden farklı olması girişim olduğunu gösterir. Girişimlerin sebebi kesinlikle belli değildir. Çözücünden gelen bir etki girişim olarak isimlendirilmez, çünkü örnekte ve referans çözeltide genel olarak aynı çözücü kullanılmaktadır. Ancak çözücülerin farklı olması durumunda çözücünden gelen bir girişimden söz edilebilir. Bu tür girişimler örneğin özelliklerine bağlı olarak fiziksel, iyonlaşma ve kimyasal girişimler olarak sınıflandırılabilir.

2.7.2.1. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur ve alevde ulaşan örnek miktarı, aerosol boyutu ve örnek buharlaşması gibi parametreler etkiler. Fiziksel girişimler, sinyali hem azaltıcı hem arttırıcı olması nedeniyle hem negatif hem de pozitif olabilmektedir. Örnek ve referans çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek fiziksel girişimler giderilebilir. Örneğin, iç standart yöntemi (başka bir elementin bilinen miktarları örnek çözeltiye eklenerek) veya standart ekleme yöntemi ile bu etki önlenir. Fiziksel girişimler alevde püskürtme sırasında ortaya çıkarlar. Grafit fırında ise örnekler püskürtülmeyip pipetle enjekte edildiğinden fiziksel girişimler görülmez.

2.7.2.2. İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalgalı boyalarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluşur. Özellikle 1A ve 11A gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir miktar engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma girişimlerinin azaltılabilmesi için diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000 µg/L konsantrasyonunda kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,



denge, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlası nedeni ile, sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

2.7.2.3. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcıda oluşan kimyasal tepkimeler sonucudur. Kimyasal girişimlerin bir çok nedeni vardır. Bunlar; tayin elementinin moleküler halde buharlaşması, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşumu ve oluşan atomların gaz fazında ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle hemen tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun süre kalmamasıdır.

Genellikle metal halojenürler, oksitlerinden çok daha uçucudur. Bu yüzden, anorganik örnekler için örnek hazırlanmasında oksijen içeren asitler, halojenli asitlere tercih edilir. Metal halojenürler, termal piroliz sırasında veya atomlaşma basamağının başlarında kaybolabilir ve atomlaşma sıcaklığına ulaşmadan tüpten dışarı atılır.

Uçucu bileşiklerin oluşumundan kaynaklanan girişimler, matriks modifikasyonu ile giderilebilir. Matriks modifikasyonu ile matriks tayin elementinden daha uçucu hale getirilir veya tayin elementi daha kararlı bileşiğine dönüştürülür. Eğer grafit tüpte atomlaşma sıcaklığında kolay parçalanmayan termal kararlı bileşikler varsa, tayin elementinin absorbansı azalır. GFAAS'lerde, bir çok oksitler atomlaşma sıcaklığında indirgenir. Ancak, bazı elementler gaz atomlarının oluşması için gerekli olandan daha düşük sıcaklıklarda karbürleri oluşturabilir.

Karbür oluşumu atomlaşma hızını yavaşlatarak veya atomlaşmayı tamamen önleyerek sinyali azaltır. Kararlı karbürler oluşturan elementler baryum, vanadyum, tungsten, molibden ve tantaldir. Bu metaller tayin edildiğinde fırın programında temizleme basamağı mutlaka kullanılmalıdır. Karbür oluşum miktarı ve kolaylığı grafit tüp yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bu elementlerin tekrarlanabilir sonuçlarını elde etmek için tayinleri daima aynı koşullarda yapılmalıdır. Pirolitik grafit tüpler kullanılarak aynı koşulların devamı sağlanabilir. Tantal (veya tantal kaplı) ve tungsten tüpler kullanılarak karbür oluşumundan kaçınılabilir.

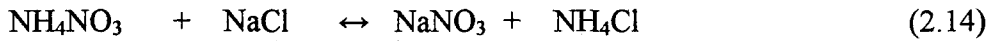
Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Eğer bu yöntemler herhangi bir nedenden dolayı uygulanamazsa kimyasal girişimler şu yöntemlerle yok edilebilir:

- 1-Standart çözeltilere engelleyici iyonlardan eklenir veya örnek ve standart matriksi birbirine benzetilir,
- 2-Girişim yapan anyon, örnek çözeltiye aşırı miktarda eklenen başka bir katyonla bağlanır,
- 3-Tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunur.

2.7.3. Matriks Modifier Kullanımı

Matriks modifier kullanımı 1975 yılında Ediger [20] tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde buharlaşma ve gaz fazı girişimlerini yok etmek veya azaltmak amaçlanmaktadır. Bunun için örneğe, bir reaktifin (genellikle anorganik bir tuzun) aşırısı katılır. Bu reaktif;

1. örnekteki matriks bileşenlerinin uçuculuğunu arttırarak, bunların önatomlaşma basamağında sırasında uzaklaşmasını, analatin buharlaşmadan kalmasını sağlar. Bu tür reaktiflere en genel örnek amonyum nitrattır. Yüksek oranda klorür içeren örneklerle eklenir ve klorürü, uçucu amonyum klorür bileşiğine dönüştürerek ortamdan uzaklaşmasını sağlar.



NH_4NO_3 : 210 °C de bozunur.

NaCl : e.n.=:800°C, k.n=1400 °C

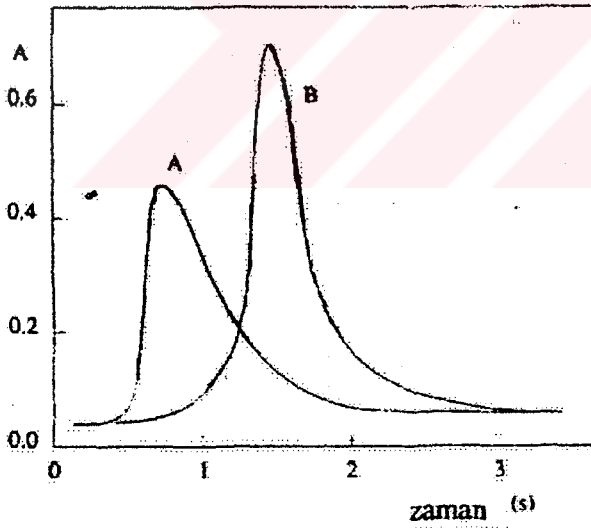
NaNO_3 : 380 °C

NH_4Cl : sublişleşme n. 340°C

Reaksiyonda görüldüğü gibi amonyum nitrat sodyum klorürü, sodyum nitrat ve amonyum klorüre dönüştürür. Amonyum klorür 400°C civarında bozunur veya süblime olurken amonyum nitrat ve sodyum nitrat önatomlaşma basamağında kolayca ortamdan uzaklaştırılır.

2. analatı ısısal olarak kararlı hale getirerek, daha yüksek önatomlaşma sıcaklıklarının kullanımına izin verir. Paladyum tuzları, bu tür modifier ların en bilinenidir. Önatomlaşma sıcaklığının 1100-1200°C ye kadar çıkartılmasına olanak verir ve matrikslerin uçarak uzaklaşmasını sağlar.
3. Analatı koruyarak daha yüksek sıcaklıklarda atomlaşmaya neden olurlar.

Magnezyum nitrat, alüminyum tayininde modifier olarak kullanılabilir. Önatomlaşma sırasında magnezyum oksit oluşumu alüminyumu korur. Alüminyum un absorpsiyon sinyali magnezyum nitrat buharlaştıktan sonra elde edilir[21]. Şekil 2.13 te magnezyumun atomlaşma basamağında absorbans sinyaline etkisi görülmektedir. Mg, Al un atomlaşmasını geciktirmektedir.



Şekil 2.13 Mg' un Al absorpsiyon sinyaline etkisi

A: Magnezyumsuz Al sinyali

B: Magnezyumlu Al sinyali

3. DENEYSEL KOŞULLAR

Bu çalışmada HGA-600 Grafit fırınlı Perkin Elmer Zeeman/3030 atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak kalay oyuk katot lambası kullanılmıştır. GFAAS de kalay ölçümleri Zeeman zemin düzeltme sistemleri için tavsiye edilen 286.3 nm de 0.7 nm yarık genişliği kullanılarak yapılmıştır. Grafit fırında sürükleyici gaz olarak azot kullanılmıştır. Absorbans okumalarında integre edilmiş pik alanı değerleri kullanılmıştır. GFAAS de Kalay tayini için kullanılan Sıcaklık-zaman programı Tablo 3.1 de gösterilmiştir.

Girişim mekanizmalarını daha iyi inceleyebilmek için, tek oyuklu platform yerine, sağ ve sol oyuklarına örneklerin elle enjeksiyonuna olanak veren çift oyuklu pirolitik kaplı özel platformlar (Ringsdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0553/4) ve geniş enjeksiyon oyuğuna sahip grafit tüpler (Ringsdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW 0555/9-HD-Pyc) kullanılmıştır. Bütün çözeltiler Eppendorf marka pipet kullanılarak elle 10µl olarak enjekte edilmiştir. Yapılan enjeksiyonların doğru yapılıp yapılmadığı, sürekli olarak özel bir ayna ile enjeksiyon sırasında ve sonrasında fırının içi gözlenerek kontrol edilmiştir.

Deneylerin bir kısmı, Amerika Birleşik Devletleri, Tarım Bakanlığı İnsan Beslenme Araştırma Merkezi, Gıda Bileşimi Laboratuvarında, 300 W xenon ark lamba (Cermex LX300UV, ILC Technology, Sunnyvale, CA, USA), boylamasına yerleştirilen grafit fırın (Perkin Elmer Corporation, HGA 500, Norwalk, CT, USA) eşel polikromatör (Beckman SpectraSpan V) bir CCD (Charge Coupled Device) protip kamera (PixelVision Beaverton, OR, USA) ve 200MHz Pentium personal Bilgisayar dan oluşturulmuş sürekli ışık kaynaklı grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kalay ölçümleri için 286.3nm dalga boyu ve Tablo 1 deki sıcaklık-zaman programı kullanılmıştır. Ölçümlerin bir kısmında cihazın otomatik örnekleyicisi kullanılmakla beraber enjeksiyonlar genellikle elle yapılmıştır.

Tablo 3.1. GFAAS de Kalay tayini için kullanılan Sıcaklık-zaman programı

Basamak	Fırın Sıcaklığı (°C)	Süre (s)		Gaz Akışı (ml.dak ⁻¹)	Okuma
		Ulaşma süresi (s)	Tutma süresi (s)		
1	110	10	15	300	-
2	160	5	15	300	-
3	Değişken	10	20	300	-
4	2300 ^(a) 2200 ^(b)	0	5	0	*
5	2600	1	5	300	-
6	20	2	5	300	-

(a) Çift Oyuklu platformda atomlaşma sıcaklığı (b) Platformsuz tüpte atomlaşma sıcaklığı

Yapılan deneyler sonucu oluşturulan tablo ve grafiklerde, 150 °C önatomlaşma sıcaklığı uygulanan ölçümdeki 4ng Kalay' a karşılık okunan absorbands değerleri 1 kabul edilmiş ve yapılan diğer tüm ölçümlerdeki absorbands değerleri bu değere göre bağıl olarak hesaplanmıştır.

Girişim mekanizmalarını daha iyi açıklayabilmek amacıyla yapılan SnS ve SnO moleküler absorpsiyon ölçümlerinde; SnS için 338.4nm dalga boyu [22], SnO için 348.4nm dalga boyu kullanılmıştır [23].

Kalay stok çözeltileri, 1000 mg/l lik kalay (SnCl₄ Merck) standart çözeltisinden hazırlanmıştır. Stok matriks çözeltiler analitik safılıktaki NaCl, Na₂SO₄, KCl, K₂SO₄, NiCl₂.6H₂O, KNO₃, Ni(NO₃)₂.6H₂O, NaNO₃ ve NiSO₄.6H₂O katı maddelerinden önce %10 (ağırlık/hacim) luk olarak hazırlanmış ve çalışılan tuz ve tayin elementi konsantrasyonuna gerekli seyreltmeler, deneylerden önce, distile deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar en az 4 deneyin ortalaması olarak verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

GFAAS' de doğru bir analiz yapabilmek için, girişimleri oluşturan nedenlerin giderilmesi, uygun modifier ve çalışma koşullarının seçimi ve bunu sağlamak için girişim mekanizmalarının incelenmesi son derece önemli olduğundan bu konu üzerine bir çok çalışma yapılmaktadır. [24-29].

Grafit fırında girişim yapan türlerle analat arasında muhtemel girişim şunlardır;

- 1- Ön atomlaşma basamağında tayin elementi ile matriks arasında oluşan kolay buharlaşan moleküllerin önatomlaşma basamağında uzaklaşması.
- 2- Analatın matriks mikro kristalleri arasında hapsolması ve atomlaşmadan dışarı taşınması.
- 3- Atomlaşma basamağında matriksin parçalanma ürünlerinin ani genişlemesi sonucu analatın tüp dışına sürüklenmesi.
- 4- Matriks ile analat arasında yoğun fazda ısısal olarak kararlı bileşikler oluşturması
- 5- Atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri ile analat arasında gaz fazı ürünleri oluşması

Bu çalışmada da GFAAS de kalay tayinine çeşitli metallerin sülfat, klorür ve nitrat tuzlarının etkisi ve muhtemel girişim mekanizmaları incelenmiştir. Özellikle çift oyuklu platform [30-34] deneylerinde girişim mekanizmalarını aydınlatıcı önemli veriler elde edilmiştir.

Kalay Grafit Fırınli Atomik Absorbsiyon Spektrofometrisi ile tayini zor element olarak kabul edilir [35]. Kalay hassasiyeti Zeeman zemin düzeltme etkisinden önemli ölçüde etkilenir. Uzunlamasına ısıtılan atomlaştırıcılara sahip Zeeman düzeltmesi olmayan aletlerde kalay için optimum atomlaşma sıcaklığı

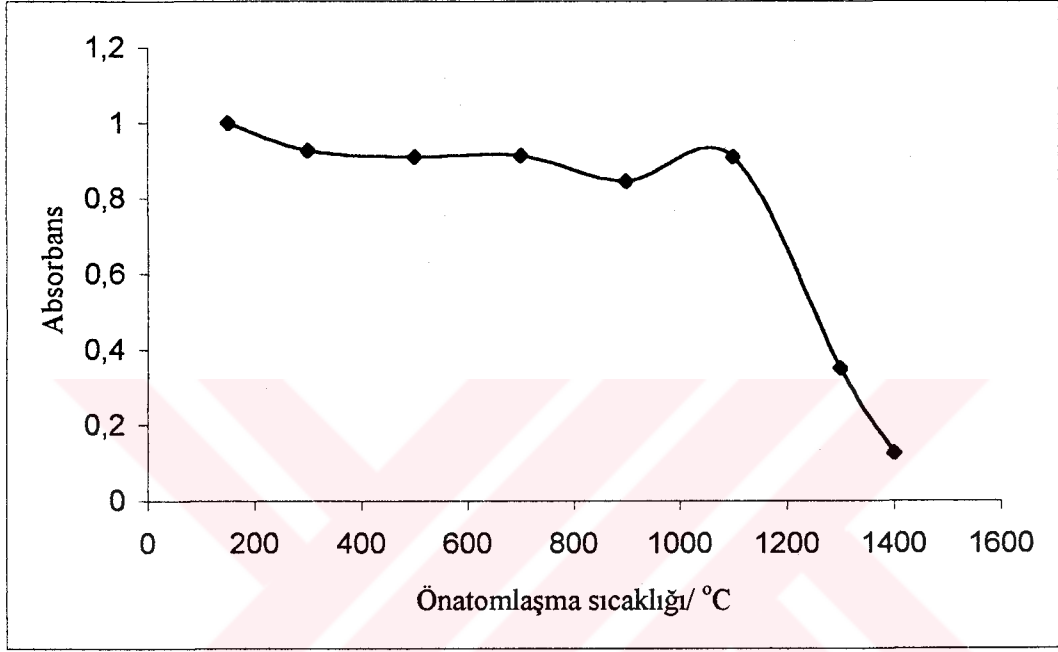
2300-2400 °C olup karakteristik kütlesi 10pg dır ve bu değer Zeeman zemin düzeltme uygulandığında 25pg civarına çıkar. Atomlaşma sıcaklığı enine ısıtılan atomlaştırıcılar kullanıldığında 2200 °C ye düşebilir. bu tür atomlaştırıcı ve Zeeman zemin düzeltme kullanıldığında karakteristik kütle 90pg dır [1].

Kalayın grafit tüp içindeki reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Frech ve arkadaşları [36] termodinamik model hesaplamalarını kullanarak kalay tayinine etki eden parametreler üzerine çalışmışlar ve 1000°C in üzerindeki önatomlaşma sıcaklıklarında kalay kayıplarını, daha sonra elementlerine ayrılan, kalay oksit bileşiklerinin oluşumu ile açıklamışlardır. Rayson ve Holcombe [37] kalayın atomlaşmasına oksijeninin etkisini incelemişler ve oksijen varlığında, SnO oluşumu nedeniyle absorpsiyon değerlerinde azalma görmüşlerdir. Müller-Vogt ve arkadaşları [38] kalayın farklı maddelerle kaplanmış tüplerdeki reaksiyonlarına oksijenin etkisini incelemişler ve uçucu kalay oksitlerin diğer birçok elementin oksitlerinden daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğunu belirtmişlerdir. Fritzche ve arkadaşları [39] grafit tüpün yüzeyinin kaplanması sonucu, grafit atomlaştırıcının tasarımına bağlı olarak, hassasiyeti artırma ve/veya girişimlerden daha az etkilenme elde edileceğini rapor etmişlerdir. Gilchrist ve arkadaşları [40] kalay ve diğer bazı elementlerde buharlaşma ve atomlaşma çalışmaları için zaman bağımlı deneylerle grafit probe fırınla çalışmayı önermişlerdir. Yang ve Ni [41] çeşitli atomlaştırıcı yüzeylerinde indiyum ve kalay için atomlaşma etkinliğini incelemişler ve kalayın atomlaşma etkinliğinin atomlaşma sıcaklığına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Volynsky ve arkadaşları [42] borik asit varlığında, atomlaşma basamağında SnB oluşumu sonucunda bor' un girişime neden olmasından dolayı kalayın absorpsiyon sinyalinde azalma olduğunu belirtmiştir.

Pruszkowska (NH₄)₃PO₄, Mg(NO₃)₂ ve HNO₃ karışımını modifier olarak önermiş ve STPF şartlarında bu karışımın birçok girişimi yok ettiği literatürde verilmiştir. Buna rağmen bu karışım modifier olarak kullanılsa bile çok yüksek miktarda klorür kullanımından kaçınılması gerekmektedir [1].

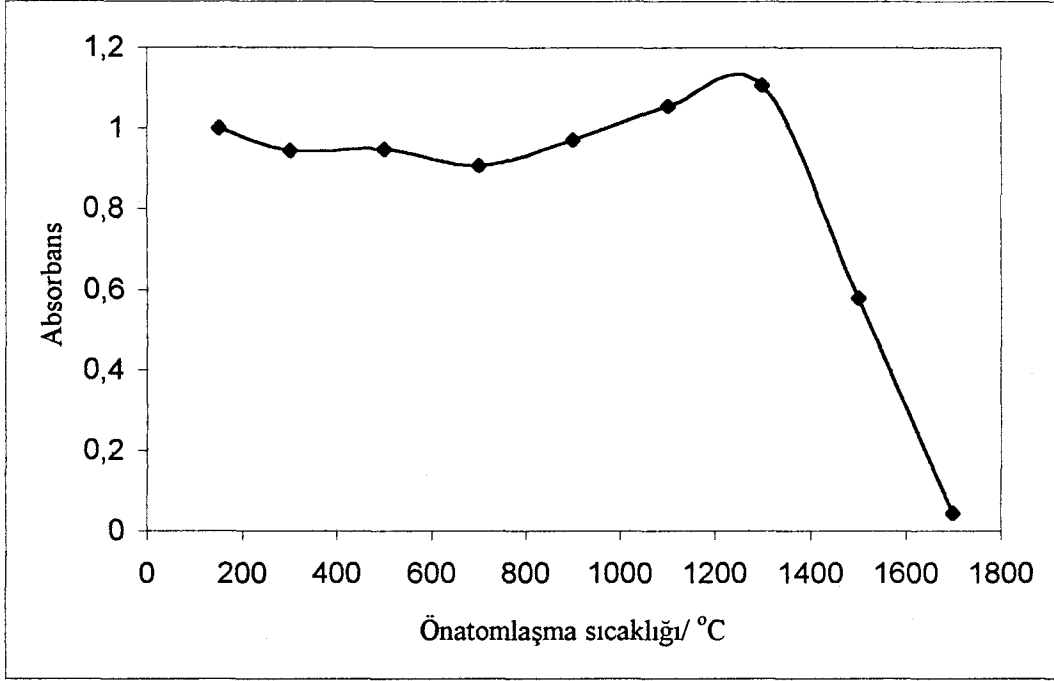
Wendl ve Müller-Vogt'un "karbür ve oksit oluşturan elementlerin grafit tüp içindeki kimyasal reaksiyonları" [43] adlı çalışmasına göre; kurutma basamağı sırasında uçucu kalay klorür bileşikleri SnO ya dönüşür, 900 °C civarında SnO,

grafit tüpteki oksijen ile, SnO_2 ye yükseltgenir, $900\text{ }^\circ\text{C}$ den daha yüksek sıcaklıklarda SnO_2 önce SnO daha sonra da Sn e indirgenir. SnO $1100\text{ }^\circ\text{C}$ civarında buharlaşır ve tüp içindeki inert gaz akışıyla ortamdan uzaklaşır. Bu da, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ nin üzerindeki önatomlaşma sıcaklıklarında, kalayın absorbands sinyalinde azalmaya neden olur.



Şekil 4.1. Uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında 4ng kalay (SnCl_4) için, çift oyuklu platformda, okunan absorbands değerleri.

Şekil 4.1 de SnCl_4 den hazırlanan 4ng kalay standardının çift oyuklu platformda uygulanan çeşitli ön atomlaşma basamağı sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında elde edilen absorbands değerleri görülmektedir. Kalay sinyali $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar yaklaşık aynı gitmekte ve bundan sonra bir düşme görülmektedir. Şekil 4.2 de ise platformsuz tüpte kalayın önatomlaşma eğrisi görülmektedir. Burada kalay sinyalinde $1300\text{ }^\circ\text{C}$ den sonra bir azalma olmaktadır.

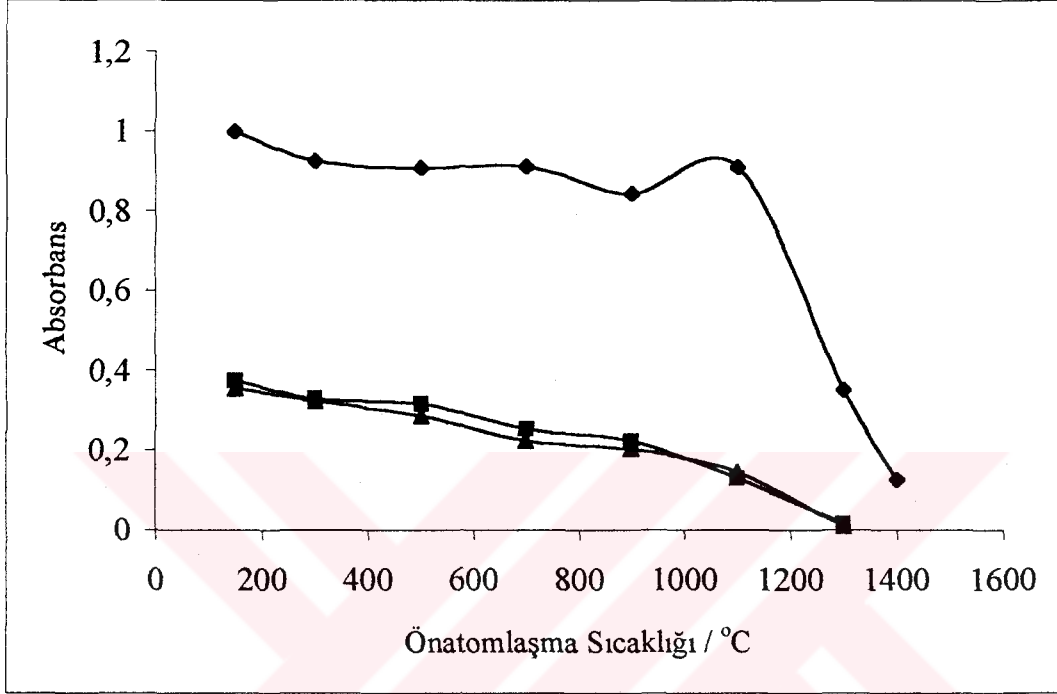


Şekil 4.2. Uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında 4ng kalay (SnCl_4) için, platformsuz tüpte okunan absorbans değerleri.

4.1. Kalay Tayinine Sülfat Tuzlarının Etkisi

Şekil 4.3 10 000 ng Na_2SO_4 ün çift oyuklu platformda 4ng kalayın uygulanan çeşitli ön atomlaşma basamağı sıcaklıklarının atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerlerine etkisini göstermektedir. Bu çalışmada aynı zamanda K_2SO_4 ün de kalay üzerine etkisi incelenmiştir; ancak K_2SO_4 ün Sn üzerine etkisi Na_2SO_4 ile çok benzer olduğundan, sadece Na_2SO_4 için grafik ve açıklamalar verilmiştir. Dolayısıyla yapılan açıklamalar her iki tuz için geçerlidir. Analiz elementi ile girişim yapıcıların platformun farklı oyuklarına ayrı ayrı veya aynı oyuğuna karışım olarak enjekte edilmesine bakmaksızın Na_2SO_4 Sn elementinin absorbans değerlerinde %65 den başlayarak ve artan sıcaklıklarla yavaşça artarak 700°C de %80 e ulaşan bir girişim yapmaktadır. Bu etkinin geniş bir sıcaklık aralığında geçerli olması, analiz elementi ile girişim yapıcının parçalanma ürünleri (muhtemel S) ile gaz fazında birleşme reaksiyonu ve/veya matriks gazlarının atomlaşma basamağında ani genişlemesi neticesinde analatın tüpün dışına sürüklenmesi muhtemel girişim mekanizmalarıdır. Çünkü bu her iki olayda girişim yapan türler

farklı bir kimyasal türe dönüşmedikçe veya artan sıcaklıkla hızla buharlaşmadıkça girişimler ön atomlaşma sıcaklığından bağımsızdır. Diğer taraftan gözlenen girişim atomlaşma basamağından önce SnS gibi uçucu bileşikler oluşmasına bağlanamaz. Çünkü uçucu bileşiklerin kaybı sıcaklığa çok bağlıdır.



Şekil 4.3 10 000 ng Na₂SO₄ ün çift oyuklu platformda 4ng kalayın ön atomlaşma grafiğine etkisi. (◆) Kalay (■) Kalay ve Na₂SO₄ karışımı (▲) Kalay ve Na₂SO₄ ayrı oyuklarda

Bu bakış kalay ile matriks bileşenler arasında yeni bileşikler oluşumunu göz ardı etmemektedir ama bu bileşikler oluşsa bile bunlar ön atomlaşma basamağında en azından girişimin sıcaklığa çok az bağımlı olduğu sıcaklık bölgesinden önemli ölçüde uzaklaşmazlar. Bunu destekleyen diğer bir gözlem kalay ve Na₂SO₄ (veya K₂SO₄)'ın çift oyuklu platforma birlikte veya ayrı ayrı enjekte edildiğine bakılmaksızın ön atomlaşma eğrileri birbirine çok benzemesidir. Bu durum bütün girişimlerin katı veya sıvı (yoğun) fazda değil de atomlaşma basamağında gaz fazında oluştuğu gösterir, çünkü analat ve interferant farklı oyuklara konulduğunda birbirleri ile yoğun fazda temas etmemekte ve sadece atomlaşma basamağında buharlaşmalarında sonra gaz fazında karşılaşmaktadırlar. Bu nedenle, analatla interferantın, ayrı enjekte edildiğindeki sinyal azalması

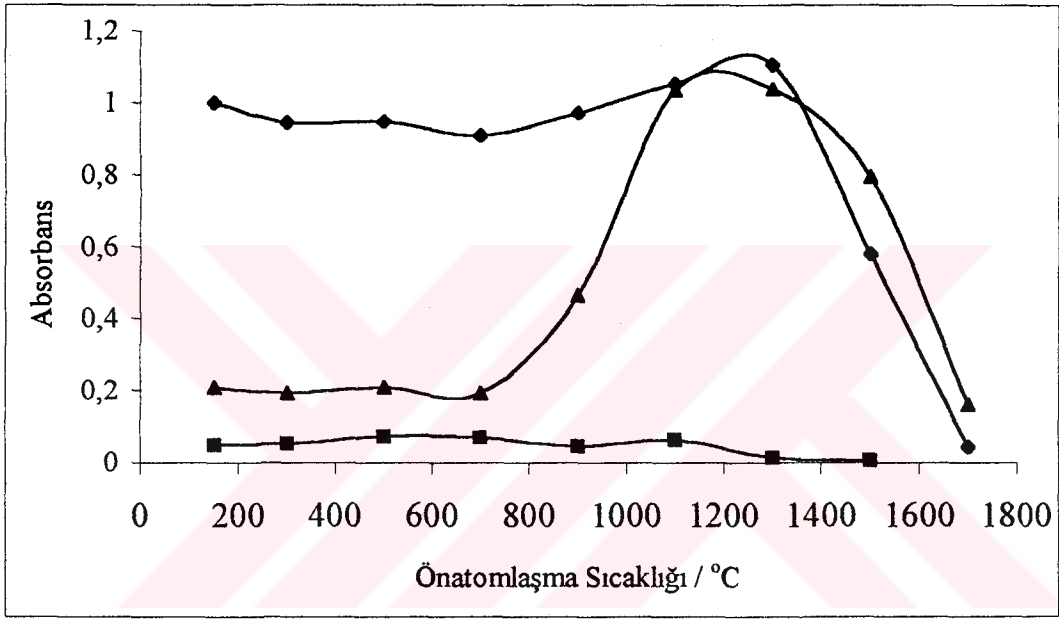
atomlaşma basamağında oluşan gaz fazı birleşmeleri reaksiyonlarına veya gaz fazı genişlemesiyle analatın dışarı sürüklenmesi olaylarına bağlanabilir.

Yoğun fazda, kalay ve Na_2SO_4 arasında kurutma sırasına veya önatomlaşma basamağında uçucu bileşikler oluşumu ayrı enjekte edildiklerinde pek mümkün değildir. Aynı oyuğa ve farklı oyuklara enjekte edilmiş kalay ve Na_2SO_4 çözeltilerinin ön atomlaşma eğrileri tam olarak aynı olduğundan, aynı tür girişim olayları olur ki bu da her iki durum için atomlaşma basamağından önce uçucu bileşiklerin olmadığını gösterir.

Tüp içinde 5 torr kısmi basınç gösteren 10 000ng Na_2SO_4 ün karışım halinde aynı oyukta bulunan kalayı etkileyebileceği ama ayrı oyuklara edilmeleri halinde diğer oyuktaki kalayı etkileyemeyeceği düşünülebilir. Eğer bu doğru olsaydı, karışım ve ayrı oyuklara enjekte edilen kalay ve Na_2SO_4 'ın sürüklenme ve gaz fazı reaksiyonlarından dolayı azalma miktarı farklı olmalıydı. Her iki durum için aynı girişim gözlenmesi, enjekte edildiği oyuğa bakılmaksızın analat ve interferantın gaz fazında kolayca karıştığını göstermiştir. Bu durumda karışım ve ayrı halde enjekte edilen analat ve interferant arası gaz fazı reaksiyonları ve analatın fırın dışına sürüklenme mekanizmaları aynı derecede etki yapar. Çift oyuklu platforma farklı oyuklardaki çözeltilerin birbiri ile temas edip etmediği dikkat edilecek husustur çünkü bu çözeltilerin herhangi bir şekilde birbirleri ile teması sonucunda da karışık ve aynı enjekte edilmiş çözeltilerde aynı eğri elde edilebilir. Bunu önlemek için enjeksiyon ve damlaların kuruması aşamalarında grafit tüpün içi özel aynalarla izlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada diğer interferantlar için karışım ve aynı halde enjekte edilmiş çözeltiler için farklı eğriler elde edilmiştir. Bu durum ayrı oyuklara enjeksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin diğer bir kanıtıdır.

Yapılan bir seri deneyde 10 000 ng kalayın tek başına, 10 000 ng Na_2SO_4 tek başına ve bu ikisinin karışımının moleküler absorpsanları Na_2SO_4 ün henüz buharlaşmaya başlamadığı 900°C de ölçülmüştür ve herhangi bir moleküler absorpsan görülmemiştir ki, bu da analatın ön atomlaşma basamağında buharlaşmadığını göstermektedir. Başka analat ve tuzlarla buna benzer yapılan deneyler atomlaşma öncesinde ve buharlaşan moleküllerin varlığı konusunda faydalı bilgiler vermiştir. [34,44]. Bu çalışmadaki diğer tuzlar içinde benzer ölçümler yapılmış ve herhangi bir moleküler absorpsansa rastlanılmamıştır. Düşük

absorplama seviyelerinden dolayı gaz bileşiklerin görülmemiş olmaları ihtimaline rağmen bu deneylerin sonuçları önerilen mekanizma ile uyum içindedir. Başka bir deyişle tersi olsaydı yani moleküler absorbands ölçülseydi önerilen mekanizma (gaz fazında atomlaşma öncesi uçucu moleküllerin oluşumu) yanlış olacaktı. Bu nedenlerden dolayı ön atomlaşma basamağından sonra (atomlaşma basamağında) platform veya tüp duvarındaki analat miktarının başlangıçta enjekte edilen miktarla aynı olduğu kabul edilmiştir. Bu kabul deneyleri sonuçlarını açıklamada temel olarak alınmıştır.

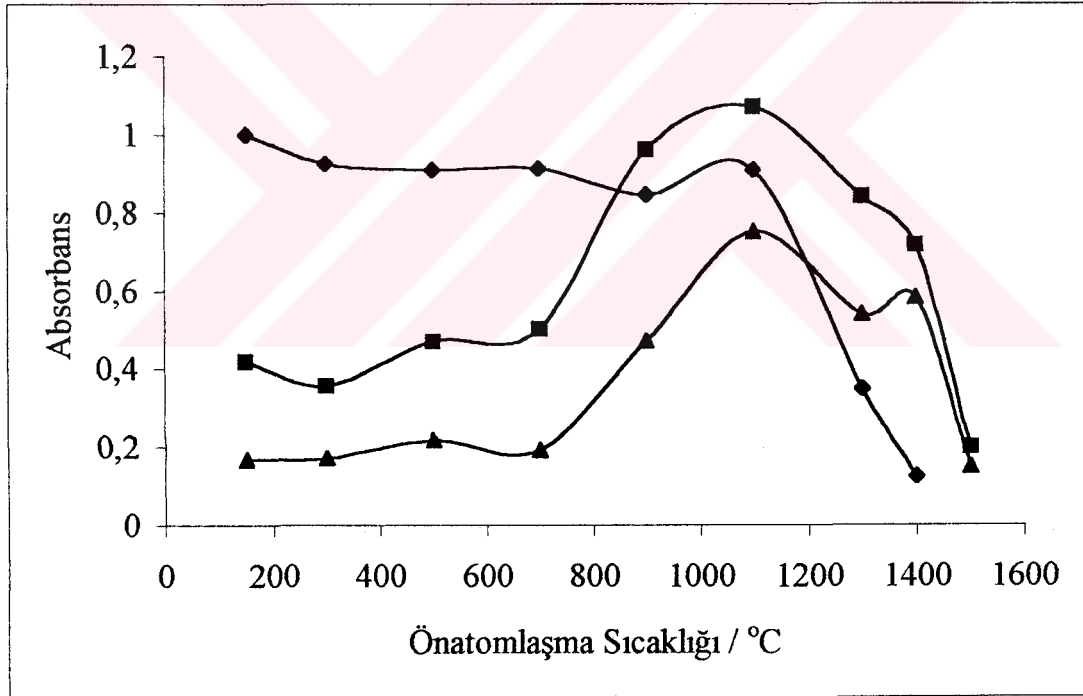


Şekil 4.4. 10 000 ng Na₂SO₄ ve NiSO₄ un platformsuz tüpte 4ng kalayın ön atomlaşma grafiğine etkisi. (◆) Kalay (■) Kalay ve Na₂SO₄ karışımı (▲) Kalay ve NiSO₄ karışımı

Örnek platforma değil de, doğrudan fırın duvarına (çeperine) enjekte edildiğinde, girişimlerin beklenildiği gibi daha etkili olduğu görüldü ve sodyum sülfat (veya potasyum sülfat) varlığında hemen hemen hiç sinyal elde edilemedi (Şekil 4.4). Bu sonuç yine önerilen gaz fazı ve sürüklenme mekanizmaları ile uygunluk göstermektedir. STPF kabullerine göre, platformdan atomlaşmanın rolü, gaz fazı birleşme reaksiyonlarını bastırmak için gaz fazı sıcaklığı dengeye gelinceye kadar analatın buharlaşmasını geciktirmektir. Bu yüzden duvardan atomlaşma sonucu ortaya çıkan daha yüksek orandaki girişimler gaz fazında daha yüksek oranda tekrar birleşme reaksiyonlarına bağlanabilir. Bunlara ek olarak, platformun ısınma

hızı duvarın ısınma hızından daha yavaştır ki, bu matriksin buharlaşma hızı ve gaz fazında genişleme hızını azaltır ve sonuç olarak daha az analat genleşen matriks tarafından fırın dışına sürüklenir.

Çift oyuklu platformda, 10 000 ng NiSO_4 varlığında 4 ng kalay elementinin uygulanan çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.5’ de verilmiştir. NiSO_4 ve kalayın aynı veya farklı oyuklara enjeksiyonunda, farklı ön atomlaşma eğrileri elde edilmiştir. (Bu çözeltilerin gerçekten, farklı oyuklara ayrı olarak enjekte edilebildiğini göstermektedir.) NiSO_4 ’ün girişim etkisi uygulanan ön atomlaşma sıcaklığına bağlıdır. NiSO_4 ve kalay karıştırıldığında 700°C ye kadar tek başına kalay sinyalinde %50-60 oranında azalma olur. 700°C ’in üzerinde girişim etkisi azalır ve 900°C ’de matriksiz kalay kadar absorbans elde edilir.



Şekil 4.5. Çift oyuklu platformda, 10 000 ng NiSO_4 varlığında 4 ng kalay elementinin ön atomlaşma grafiği (◆) Kalay (■) Kalay ve NiSO_4 karışımı (▲) Kalay ve NiSO_4 ayrı oyuklarda

Sıcaklıktan bağımsız sabit orandaki bastırıcı girişim, nikel sülfatın parçalanma ürünleri ile kalay arasındaki birleşme reaksiyonları ile matriksin sıcaklıkla hızla

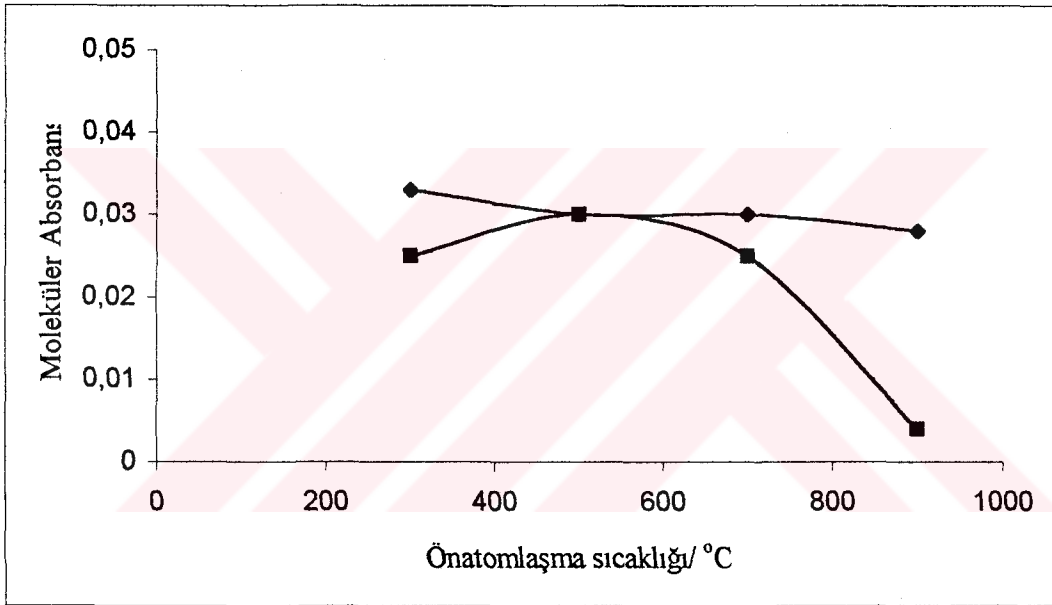
genişlemesi sonucu analatın tüpten uzaklaşması gibi olaylardan dolayı NiSO_4 'ün gaz faz girişimlerine neden olduğunu gösterir. 700°C 'ün üzerinde NiSO_4 herhangi bir girişime neden olmayan NiO 'e dönüşür ve analat azalmasını önleyerek modifier olarak davranır. 900°C de NiSO_4 'ün NiO 'e dönmesi tamamlanır ve oluşan NiO buharlaşma kayıplarını önler. NiSO_4 ve kalay çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjekte edildiklerinde absorpsiyon sinyali karışım sinyalinden her zaman düşüktür ve nikel modifier olarak davranamaz. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla miktarda NiSO_4 , NiO 'e döner ve girişimler giderek azalır. Sonuç olarak kalay ve NiSO_4 farklı yerlerde olduklarında girişimler daha fazladır. Bununla beraber kalay ve NiSO_4 'ün ayrı enjeksiyonlarındaki ön atomlaşma eğrisi, matriksiz kalay eğrisi ile karşılaştırıldığında, kalayın yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olduğu görülür. Bu olay bir miktar kalayın, buharlaşma sırasında diğer nikel oyduğunda NiSO_4 ile etkileşime girerek kararlı hale gelmesinden dolayıdır.

Şekil 4.4' de görüldüğü gibi, kalay ve nikel sülfat karışımı fırın duvarına enjekte edildiğinde (platformsuz) düşük ön atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında kalayın absorbans sinyali platforma göre daha çok bastırılmıştır ki, bu da gaz fazı ve sürüklenme girişimlerini kanıtlar.

Sülfat tuzlarının etkisini daha iyi anlayabilmek amacıyla; $5\mu\text{g}$ Sn ile $15\mu\text{g}$ Na_2SO_4 veya $16\mu\text{g}$ NiSO_4 çözeltileri karışım veya ayrı halde enjekte edilerek çift oyuklu platform ve platformsuz tüpte, önatomlaşma ve atomlaşma basamaklarında, SnS ün maksimum absorbans yaptığı 338.4nm dalga boyunda[21], SnS moleküler absorbans ölçümleri yapılmıştır. Bu deneyler sonucu ön atomlaşma basamağında herhangi bir absorbans görülmezken, atomlaşma basamağında SnS absorbansı görüldü. Bu deney sonuçları öne sürülen girişim mekanizmalarını doğrulayan en önemli kanıtlardır.

$5\mu\text{g}$ Sn ve $15\mu\text{g}$ Na_2SO_4 çözeltileri için tüm önatomlaşma sıcaklıklarında, platformda (Şekil 4.6) ve şekilde gösterilmeyen platformsuz ölçümlerde, atomlaşma anında aynı miktarda SnS moleküler absorbansı 338.4nm de okunmuştur. Bu veri Na_2SO_4 ün tüm önatomlaşma sıcaklıklarında Sn sinyalini bastırması ile uyum içindedir ve atomlaşma anında Sn ile S in gaz fazı birleşimi reaksiyonu sonucu kalayın girişime uğradığını göstermektedir. Platformlu

ölçümlerde, NiSO_4 ile Sn enjeksiyonlarında düşük ön atomlaşma sıcaklıklarında atomlaşma basamağında SnS absorbası görülmüş, 700 °C in üzerinde bu absorbas azalarak 900°C, kaybolmuştur ki zaten 900°C de NiSO_4 ün kalay üzerine girişim etkisi olmadığı şekil 4.5’de görülmektedir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda NiSO_4 ün NiO e dönmesi ve kalay ile reaksiyona girerek kükürdün atomlaşma basamağı öncesi fırını terk etmesidir. Dolayısıyla atomlaşma basamağında kalay sülfür oluşturacak kükürt ortamda bulunmamaktadır. SnS absorbası platformsuz, ölçümlerde 700 °C den sonra azalmaya başlayarak 1000°C de kaybolmaktadır ki bu sonuçta şekil ile uyum içindedir. Bütün bu deneyler öne sürülen girişim mekanizmalarını tekrar doğrulayan en önemli objektif kanıtlardır.



Şekil 4.6. Çift oyuklu platformda 5µg Kalay ile 15µg Na_2SO_4 veya 16µg NiSO_4 karışım çözeltileri ile 338.4nm de uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında okunan SnS moleküler absorbanları. (◆) Kalay ve Na_2SO_4 karışımı (■) Kalay ve NiSO_4 karışımı

Yapılan başka bir deneyde, 15µg Na_2SO_4 ile 5µg Sn karışım çözeltisi için platformlu ortamda 318.4nm de [20] çeşitli önatomlaşma sıcaklıkları denenerek atomlaşma anındaki SnO moleküler absorban değerleri ölçülmüştür. Tüm sıcaklıklarda çok az miktarda background seviyelerinde ve hep aynı oranda SnO moleküler absorbanları elde edilmiştir. Yine NiSO_4 varlığında yapılan deneylerde

de uygulanan farklı ön atomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma anında SnO ya ait, çok küçük değerlerde alınmıştır. Bu sonuçlar ancak çok az miktarda SnO oluşumunu göstermektedir. Yapılan deneylerde çok az miktarda ve tüm önatomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında aynı miktarda SnO moleküler absorbanı görölmesi, girişim mekanizmasının SnS üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir

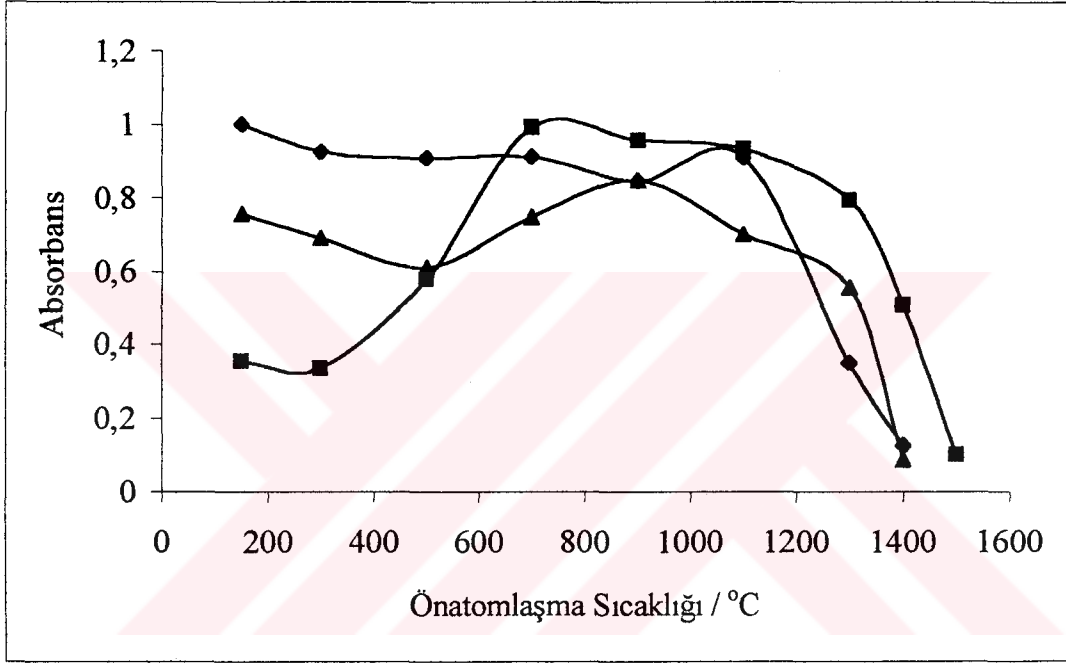
Özet olarak, Na₂SO₄ ve K₂SO₄ bütün ön atomlaşma sıcaklıklarında, NiSO₄ düşük önatomlaşma sıcaklıklarında, atomlaşma basamağında Sn ile S in gaz fazı bileşimi reaksiyonlarından dolayı, kalayla girişim yapmaktadır. Yüksek ön atomlaşma sıcaklıklarında nikel modifier etkisi gösterdiğinden matriksiz kalay sinyali elde edilir.

4.2. Kalay Tayinine Klorür Tuzlarının Etkisi

Şekil 4.7' de çift oyuklu platformda, 4 ng kalayın tek başına ve 10 000 ng NiCl₂ varlığındaki uygulanan çeşitli ön atomlaşma basamağı sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında elde edilen absorbanı değerleri görölmektedir. NiCl₂'ün etkisi NiSO₄'ın etkisine benzemekle beraber daha azdır. Nikel klorür düşük önatomlaşma sıcaklıklarında absorbanı oldukça fazla azaltıcı etkisi NiCl₂ ve diğer bazı kristal su içeren klorürlerin başka elementler üzerindeki etkisine benzer şekilde [30-34] artan sıcaklıkla azalmaktadır.

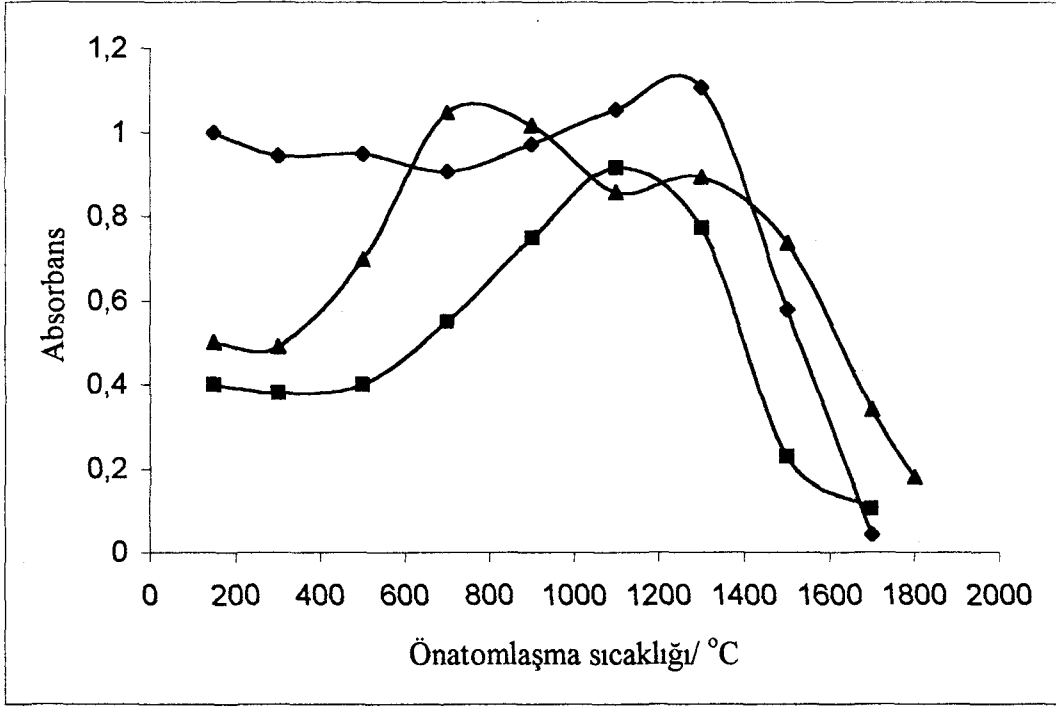
NiCl₂ ve kalayın karışım haldeki enjeksiyonlar ile ayrı oyuklara yapılan enjeksiyon eğrileri birbirinden farklıdır. Bu ayrı oyuklara enjeksiyonun başarıyla yapıldığını bir kez daha göstermektedir. Düşük ön atomlaşma sıcaklıklarında, NiCl₂ başka bir kimyasal yapıya dönüşmediğinden girişimler atomlaşma basamağında NiCl₂ ün bozunma ürünleri (muhtemelen Cl) ile kalayın gaz fazı reaksiyonları ve/veya hızla fırında genişleyen matriksle birlikte analatin tüpten sürüklenerek uzaklaşması neticesinde oluşur. 400°C'in üzerindeki sıcaklıklarda termal hidroliz sonucu NiCl₂, herhangi bir gaz fazı reaksiyonuna ve sürüklenme girişimine neden olmayan NiO'e dönüşür ve girişim etkisi kaybolurken NiO modifier olarak davranır. 700°C'in üzerinde kalayın, nikel varlığındaki absorbanı değeri, tek başına kalayın absorbanı

değerden daha farklıdır ve daha çok yüksek sıcaklıklarda bu kararlılık devam eder. Analat ve interferant çift oyuklu platformun farklı oyuklarına konulduğu zaman, sinyal 500°C ye kadar karışım çözeltisinin değerlerinden yüksek olmakla beraber 500°C'in üzerinde bir durum tam tersine dönerek analat ve interferant karışımının sinyali daha fazla olmaktadır. İnterferant ve analat birbirlerinden ayrı olduklarında, NiO modifier olarak davranamaz ve dolayısıyla diğer oyuktaki analat kaybına engel olamaz.



Şekil 4.7. 10 000 ng NiCl₂ ün 4 ng kalayın ön atomlaşma grafiğine etkisi . (◆) Kalay (■) Kalay ve NiCl₂ karışımı (▲)Kalay ve NiCl₂ farklı oyuklarda

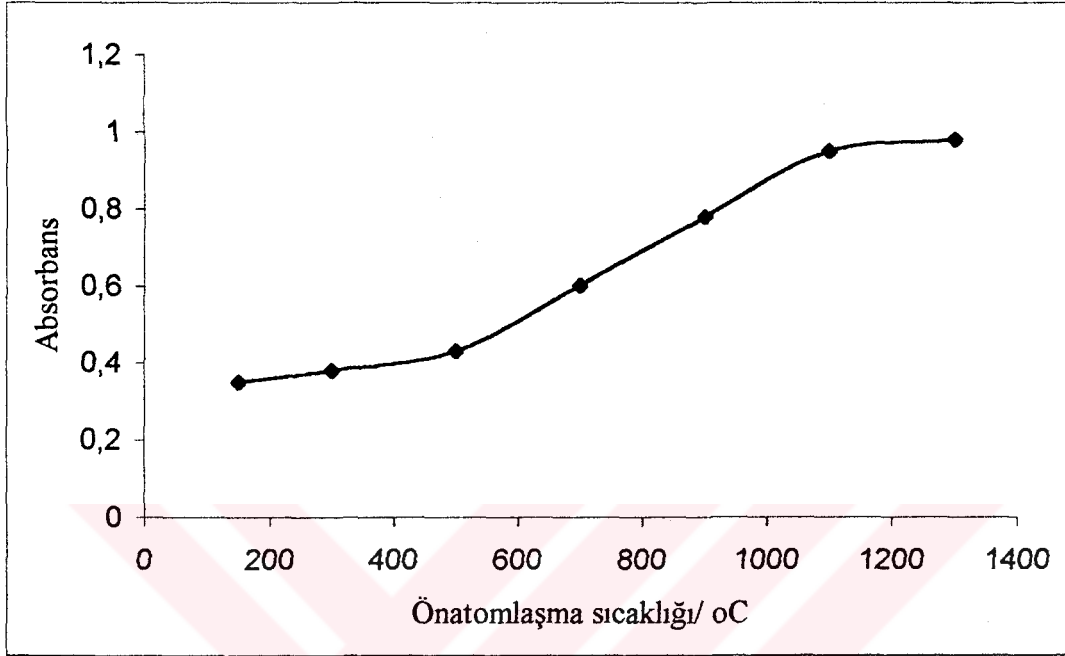
Şekil 4.8 de 4ng kalayın platformsuz tüpte 10 000ng NiCl₂ varlığında uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşın atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerleri gösterilmiştir. NiCl₂ ve kalayın karışımı için elde edilen grafik çift oyuklu platformda NiCl₂ ve kalay karışımının aynı oyukta olduğu durumdaki eğriye benzemektedir. Platform varlığında elde edilen eğri için yapılan açıklamalar aynen geçerlidir. 500 °C ye kadar NiCl₂ girişim etkisi ile absorbansı azaltmaktadır. 700 ve 900 °C de matriksiz kalay değerine eşit hatta bir miktar fazla absorbans elde edilmiştir.



Şekil 4.8. 10000 ng NaCl ve 10000ng NiCl₂ nin platformsuz tüpte 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi. (◆) Kalay (■) Kalay ve NaCl karışımı (▲) Kalay ve NiCl₂ karışımı.

4 ng kalayın tek başına ve 10 000 ng NaCl varlığında platformsuz tüpte, uygulanan çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.8’de görülmektedir. 500 °C ye kadar düşük ön atomlaşma sıcaklıklarında NaCl kalay absorbansında yaklaşık %60 kadar bir azalmaya sebep olur. Ancak artan sıcaklıkla 600°C den itibaren NaCl buharlaşmaya başladığından fırında girişime neden olacak daha az tuz kalır ve bu durumda girişimlerin etkisi azalarak tayin elementinin absorbansı artmaya başlar. 1100 °C de NaCl buharlaşarak ortamdan hemen hemen tamamen uzaklaştığından dolayı matriksiz kalay absorbansına yakın bir değer okunur ama muhtemelen tüp duvarları üzerinde kalan bir miktar NaCl nedeniyle matriksiz kalay değerine ulaşamaz. Şekil 4.9 da 10 000ng NaCl platformsuz tüpe tek başına enjekte edildikten sonra, çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarında ısıtılması ve daha sonra program durdurulup kalay enjekte edilerek 300°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak yapılan kalay absorbans ölçümleri gösterilmiştir. Bu deney serisinde NaCl e farklı ön atomlaşma

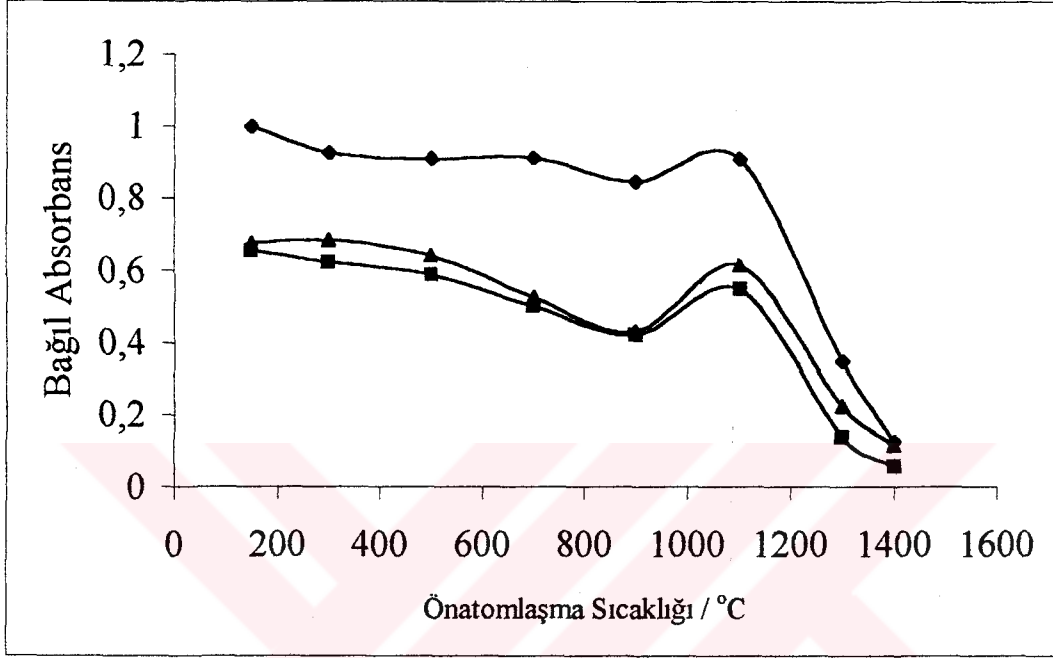
sıcaklıkları uygulandığı halde daha sonra enjekte edilen kalay için ön atomlaşma sıcaklığı hep 300 °C olmuştur. NaCl' e 1100°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulandığında matriksiz kalaya yakın absorbans elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Platformsuz tüp'e 10 000ng NaCl tek başına enjekte edilip çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarında ısıtılması sonrasında program durdurulduktan sonra, kalay enjekte edilerek 300°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak atomlaşma basamağında ölçülen kalay absorbans değerleri.

Şekil 4.10'da ise 4 ng kalayın tek başına ve 10 000 ng NaCl varlığında, çift oyuklu platformda uygulanan çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerleri görülmektedir. NaCl 900 °C ye kadar çok geniş bir sıcaklık aralığında analat ve interferantın birlikte veya ayrı ayrı enjekte edilmelerine bakılmaksızın kalay için yaklaşık %35-55 oranında bir sinyal azalmasına sebep olur. Girişim miktarı ön atomlaşma sıcaklığı ile değişmediğinden atomlaşma basamağında gaz fazı birleşmeleri ve veya matriksin yayılması sonucu analatın sürüklenmesi kabul edilebilir girişim mekanizmalarıdır. Sinyal azalması analatın atomlaşma basamağından önce klorür gibi uçucu bir bileşiği halinde kaybı ile açıklanamaz çünkü bu tür buharlaşmalar sıcaklığa bağlıdır ve yine ayrı ayrı veya bir arada enjeksiyon tarzına göre farklı etki elde edilmesi beklenir. Ön atomlaşma

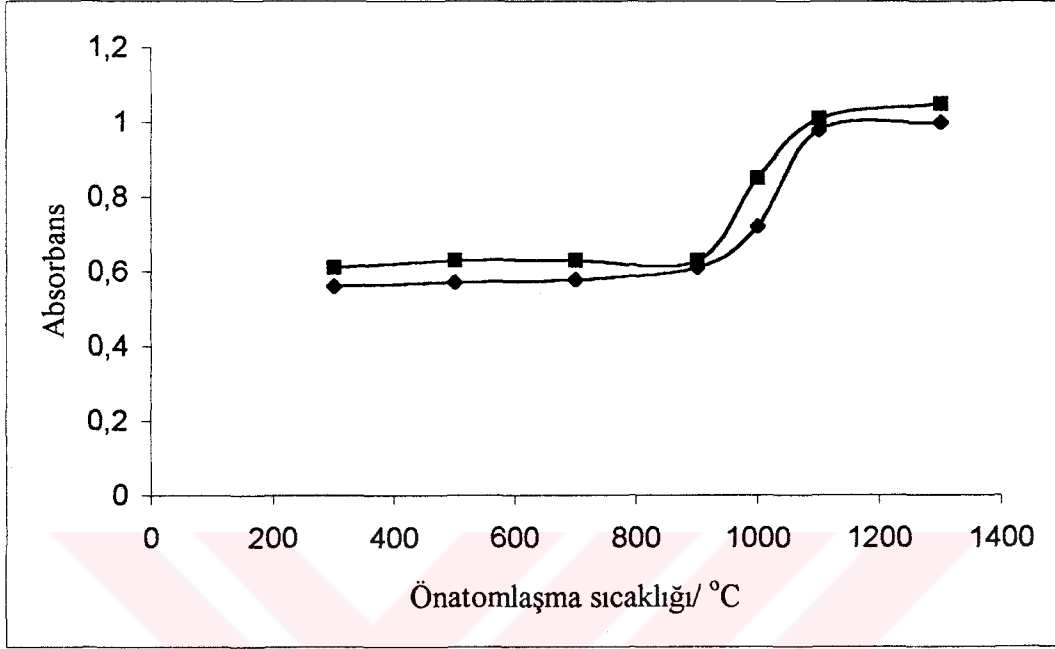
sıcaklığı 900 °C den yukarı çıkıldığında 1100°C ye kadar girişim oranı az bir miktar azalmaktadır. Çünkü NaCl buharlaşarak uzaklaşmaya başlar ve geri kalan daha az miktarı atomlaşma basamağında kalayla daha az girişim yapar. (NaCl kayıplarının başladığı sıcaklık platform ve platformsuz durumlar için farklıdır.



Şekil 4.10. 10000 ng NaCl ün çift oyuklu platformda 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi (◆) Kalay (■) Kalay ve NaCl karışım (▲)Kalay ve NaCl farklı oyuklarda

Bunun nedeni grafit fırın programında ayarlanan belli bir sıcaklığın fırın yüzeyinde ve platformda farklı olması nedeniyledir) Analatın matriksle birlikte veya ayrı ayrı olarak enjeksiyonuna bakılmaksızın NaCl varlığında kalay değerleri asla matriksiz kalay değerlerine ulaşmaz. Ön atomlaşma basamağında uzaklaştırılmayan NaCl atomlaşma basamağında girişime neden olur. Bu mekanizmayı daha iyi açıklayabilmek amacıyla önce NaCl tek başına enjekte edilerek çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarında ısıtılmış ve daha sonra program durdurulup kalay enjekte edilerek 300°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak ölçüm yapılmıştır. Bu deney serisinde NaCl e farklı ön atomlaşma sıcaklıkları uygulandığı halde daha sonra enjekte edilen kalay için ön atomlaşma sıcaklığı hep 300 °C olmuştur (Şekil 4.11). NaCl' e 1100°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulandığında matriksiz kalaya

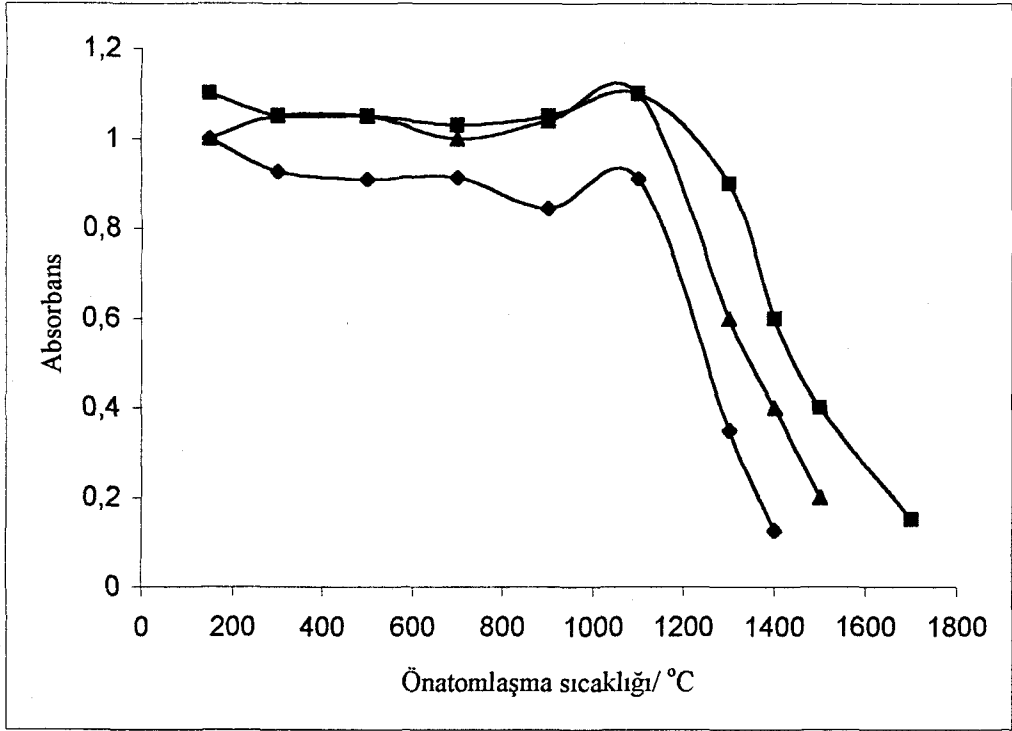
eşit absorbans elde edilmiştir. Bu da 1100 °C ye kadar NaCl ün tüp içinde kalarak girişimlere neden olduğunu göstermektedir.



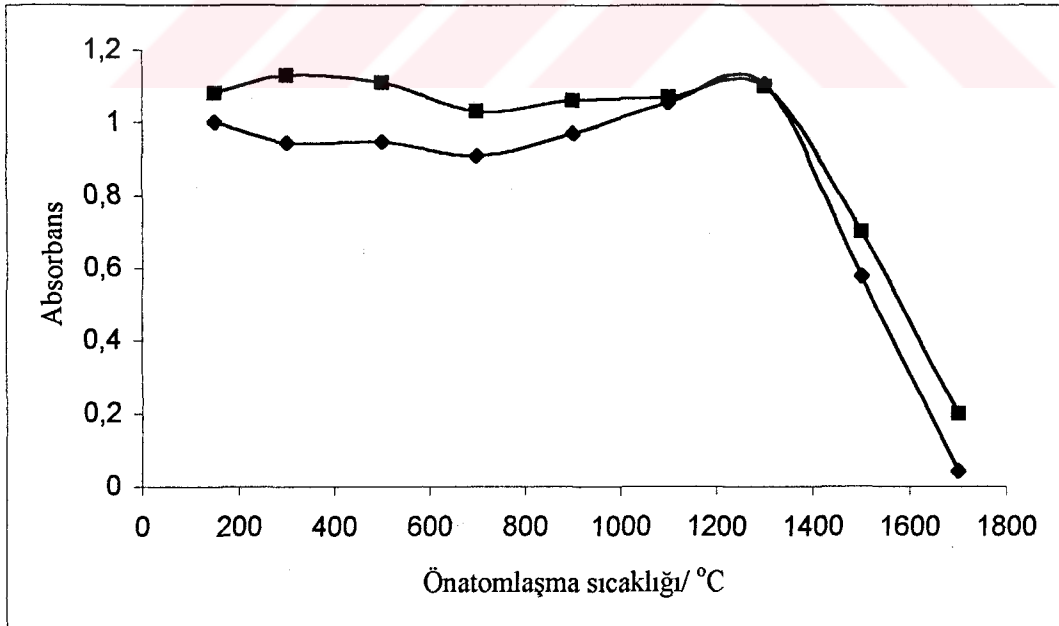
Şekil 4.11. Çift oyuklu platformda, 10 000ng NaCl tek başına enjekte edilip çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarında ısıtılması sonrasında program durdurulduktan sonra, kalay enjekte edilerek 300°C ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak atomlaşma basamağında ölçülen kalay absorbans değerleri. ♦10000ng NaCl ile 4ng Sn aynı oyuğa enjeksiyon ■10000ng NaCl 4ng Sn farklı oyuklara enjeksiyon

4.3. Kalay Tayinine Nitrat Tuzlarının Etkisi

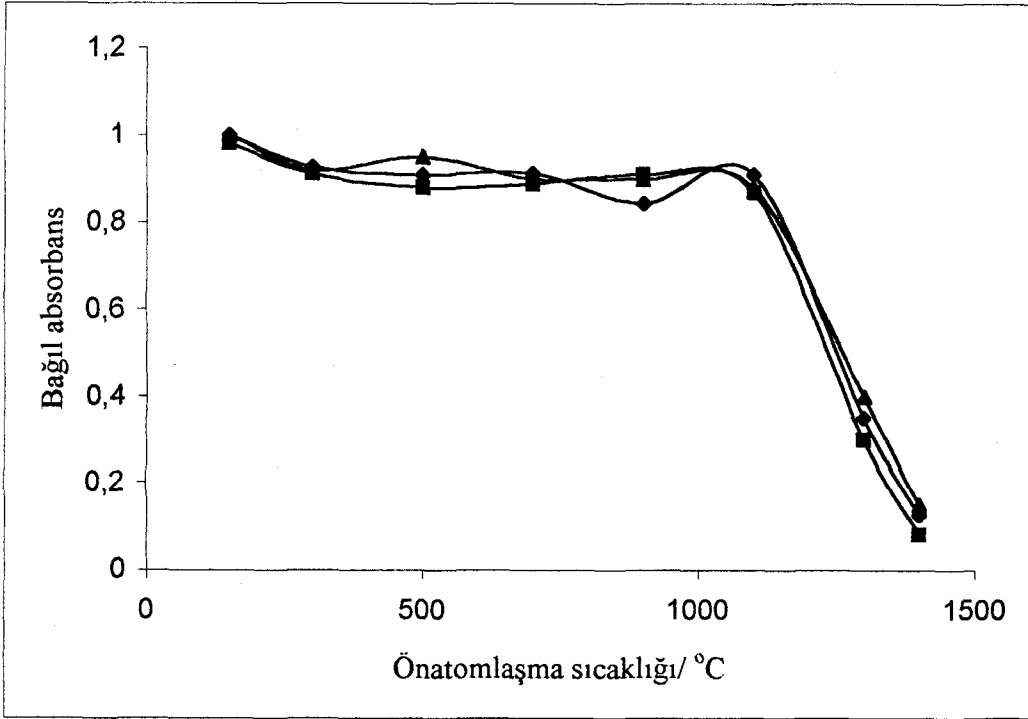
10 000ng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ü varlığında 4ng kalay için uygulanan çeşitli ön atomlaşma sıcaklıklarına karşı atomlaşma basamağında elde edilen absorbans değerleri çift oyuklu platform için Şekil 4.12, platformsuz tüp için Şekil 4.13 te görülmektedir. Uygulanan sıcaklık aralığında kalay' ın, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ile ayrı ayrı veya birlikte enjekte edilmeleri sonucu önemli bir girişim gözlenmemiştir. Bu NiSO_4 veya NiCl_2 den gelen girişimlerin nikelden değil sülfat veya klorürden dolayı olduğunu göstermektedir. Ayrıca absorbanslar kalay sinyaline göre daha fazladır. Bu durum nikelin modifier etkisi şeklinde açıklanabilir



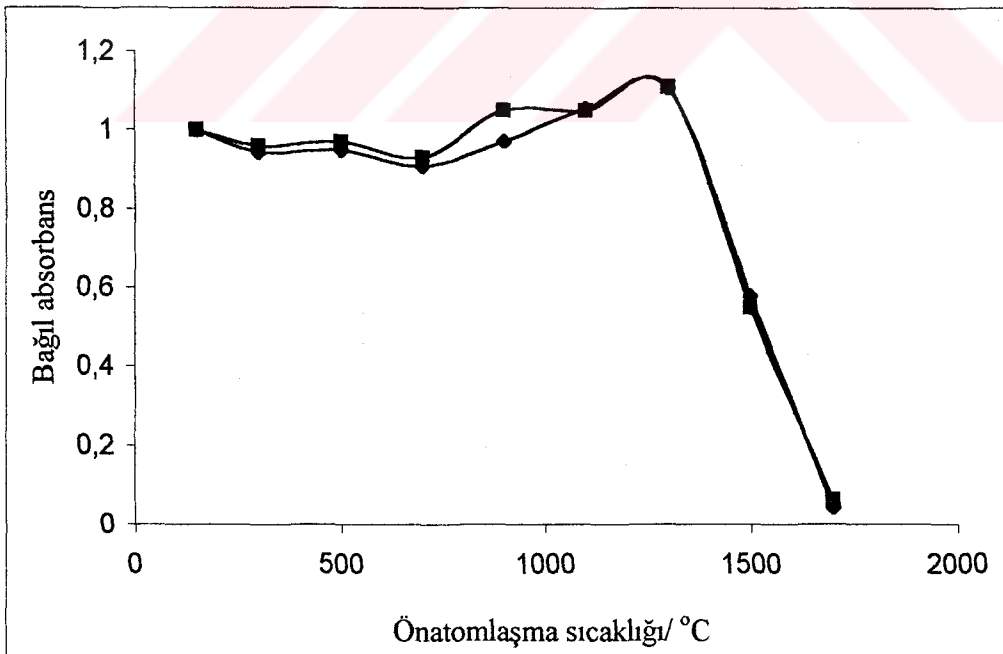
Şekil 4.12 . 10 000 ng Ni(NO₃)₂ ün çift oyuklu platformda 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi (◆) Kalay (■) Kalay ve Ni(NO₃)₂ karışım (▲)Kalay ve Ni(NO₃)₂ farklı oyuklarda



Şekil 4.13. 10 000 ng Ni(NO₃)₂ ün platformsuz tüpte 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi (◆) Kalay (■) Kalay ve Ni(NO₃)₂ karışım



Şekil 4.14 10 000 ng KNO₃ ün çift oyuklu platformda 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi(◆) Kalay (■) Kalay ve KNO₃ karışım (▲)Kalay ve KNO₃ farklı oyuklarda



Şekil 4.15. 10 000 ng KNO₃ ün platformsuz tüpte 4 ng kalayın ön atomlaşma eğrisine etkisi(◆) Kalay (■) Kalay ve KNO₃ karışım

Şekil 4.14 ve 4.15 de 10 000ng KNO_3 'ın (benzer sonuçlar NaNO_3 içinde alındığından ayrıca bahsedilmemiştir) 4ng kalay tayinine etkisi gösterilmiştir. Uygulanan sıcaklık aralığında çift oyuklu platformda, kalay' ın, KNO_3 ile ayrı ayrı veya birlikte enjekte edilmeleri sonucu önemli bir girişim gözlenmemiştir. Aynı şekilde platformsuz tüpte Sn ile KNO_3 karışımının absorbens değerleri matriksiz kalay absorbens değerlerine eşittir. Bu K_2SO_4 , KCl , Na_2SO_4 veya NaCl den gelen girişimlerin potasyum veya sodyum dan değil, sülfat (veya kükürt) ve klorürden dolayı olduğunu göstermektedir.

4.4. Kalay tayininde Modifier Olarak Pd Kullanımı

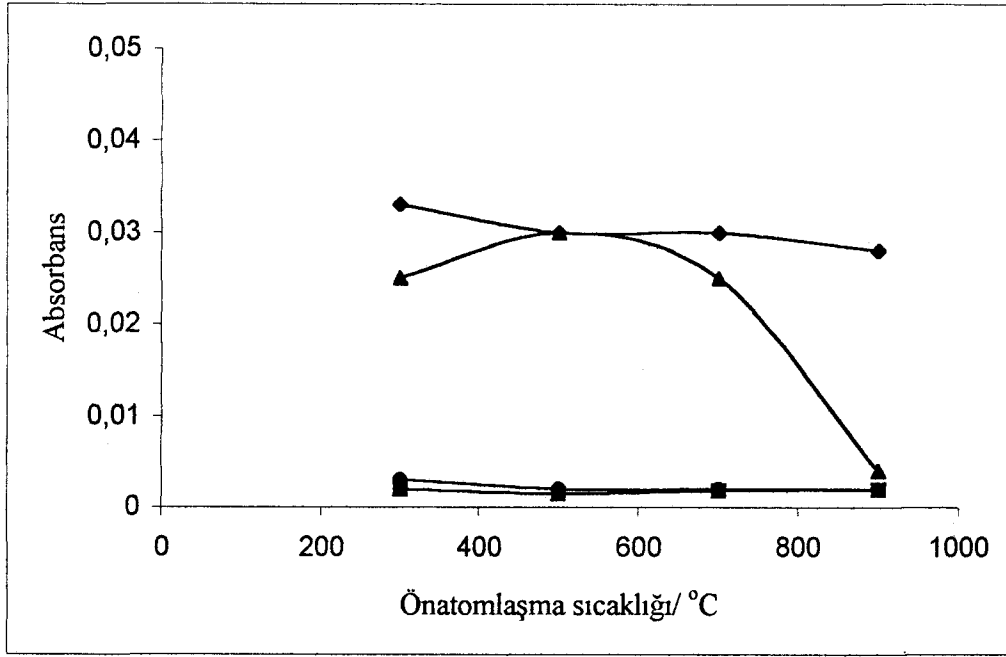
Yapılan deneylerde Kalay'ın GFAAS analizlerinde çalışılan tüm klorür ve sülfat tuzlarından etkilendiği nitrat tuzlarının ise herhangi bir girişime neden olmadığı görülmüştür. Klorür ve sülfat tuzlarının etkilerini gidermek için Pd'in modifier olarak kullanıldığı deneyler yapılmıştır. Tablo 4.1 de bu çalışmada kullanılan tuzların varlığında, platformsuz ortamda modifier olarak 5µg Pd kullanıldığında elde edilen Sn absorbens değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1.de görüldüğü gibi Pd, modifier olarak kullanıldığı tüm önatomlaşma sıcaklıklarında, atomlaşma basamağında matriksiz kalay absorbensına yakın ve hatta fazla değerler elde edilmesini sağlamıştır.

Şekil 4.16 da 5µg Pd varlığında, 5µg Kalay ile 15µg Na_2SO_4 veya 16µg NiSO_4 karışımı için uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklarından sonra atomlaşma anında elde edilen SnS absorbens değerlerindeki değişim gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, Pd suz durumda önatomlaşma sıcaklıkları için SnS moleküler absorbensı elde edilmesine rağmen, Pd modifier kullanıldığında SnS moleküler absorbensı hemen hemen hiç elde edilememiştir. Modifier in tayin elementinin atomlaşmasını geciktirmesi nedeniyle atomlaşma basamağında yüksek gaz fazı sıcaklıklarında birleşme reaksiyonları olmamaktadır. Bu sonuç ta yine, sülfat tuzlarının, atomlaşma basamağında Sn ile S in gaz fazı bileşimi reaksiyonlarından dolayı, kalayla girişim yaptığı şeklindeki açıklamayı desteklemektedir.

Tablo 4.1. 4ng Sn için 10 000ng çeşitli tuzların varlığında, ve bu tuzların üzerine modifier olarak 5µg Pd kullanıldığında, platformsuz tüpte uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklıklarına karşın atomlaşma basamağında elde edilen absorbands değerleri

	300 ⁰ C	700 ⁰ C	1100 ⁰ C	1300 ⁰ C	1500 ⁰ C
Sn	0,95	0,97	1,05	0,60	0,04
Sn+Pd	1,20	1,12	1,15	1,20	1,16
Sn+NaCl	0,40	0,55	0,90	0,80	0,20
Sn+NaCl+Pd	1,16	1,20	1,20	1,10	1,18
Sn+NiCl₂	0,50	1,05	0,86	0,90	0,71
Sn+NiCl₂+Pd	1,20	1,18	1,20	1,20	1,10
Sn+K₂SO₄	0,05	0,1	0,06	0,01	0,0
Sn+K₂SO₄+Pd	1,0	1,0	1,02	0,9	1,0
Sn+NiSO₄	0,21	0,21	1,04	1,10	0,80
Sn+NiSO₄+Pd	1,15	1,20	1,22	1,20	1,10



Şekil 4.16. Pd varlığında, 5 µg Kalay ile 15µg Na₂SO₄ ve 16µg NiSO₄ karışımı için uygulanan çeşitli önatomlaşma sıcaklarından sonra atomlaşma anında, 338.4nm de elde edilen SnS absorbans değerlerindeki değişim. (◆) Kalay ve Na₂SO₄ karışımında SnS moleküler absorbansı (▲) Kalay ve NiSO₄ karışımı SnS moleküler absorbansı (■) Kalay ve Na₂SO₄ karışımına Pd modifier kullanıldığında SnS moleküler absorbansı (●) Kalay ve NiSO₄ karışımına Pd modifier kullanıldığında SnS moleküler absorbansı.

4.5. Değerlendirme

NaNO₃ ve KNO₃ varlığında, GFAAS de kalay tayininde herhangi bir girişim görülmemiştir. Dolayısıyla; Na⁺, K⁺ ve NO₃⁻ 'ın, kalay tayinine etkisi yoktur.

NaCl, KCl, Na₂SO₄ ve K₂SO₄ bileşikler; kalay elementi ve interferantın parçalanma ürünleriyle gaz fazı reaksiyonları ve/veya atomlaşma basamağında ani ısınma sonucu genişleyen matriks gazlarının grafit tüpten sürüklenmesi sonucu, kalay tayininde girişime neden olur.

NiSO₄ ve NiCl₂ 'ün etkisinin önatomlaşma sıcaklığı'na bağlı olduğu, düşük sıcaklıklarda girişim yapan türler, tüp içinde kaldıklarından atomlaşma sırasında gaz fazı ve/veya sürüklenme girişimlerine neden olmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe her

iki tuzda NiO' e dönüşür ve oluşan NiO; kalayı,girişim yapan türlerin etkisinden korur. Nikel nitrat ise, GFAAS'de kalay tayininde herhangi bir girişime neden olmamış ve nikel'in NiO ya dönüşmesinden dolayı modifier etkisi göstermiştir.

Yapılan deneyler neticesinde, Pd' un, GFAAS de kalay tayininde girişime neden olan tuzların etkisinin giderilmesi için, uygun bir matriks modifier (değiştirici) olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] **Welz, B. Sperling, M.** 1999. Atomic Absorption Spectrometry third completely revised edition, Wiley-VCH, Weinheim. 1-61,401-412,561-564.
- [2] **Craig P, J.** 1986, Organometallic Compounds in the Environment: principles and Reactions, Longman group Harlow Essex. 111-159.
- [3] **Alkameda C, T, J. Mi, latz, J, M, W.** 1955, Double beam method of spectral selection with flames, Appl. Sci. Res. B4 288-289.
- [4] **Walsh A.** 1955, Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis, Spectro Chimica Acta 7, 108- 117
- [5] **Skoog D,A. Holler F, J. Nieman, T, A.** 1998. Principle of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [6] **Akman, S.** 1980, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [7] **Lajunen L, H,J.** 1992, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 72-99.
- [8] **Yıldız, A. Genç, Ö. Bektaş, S.** 1997, Enstrümantal analiz Yöntemleri Hacettepe Üniversitesi yayınları, Ankara
- [9] **Harnly, J, M. Smith, C,M,M. Wiechems D,N. Ivaldi J,C. Lundberg P,L. and Radziuk B.** 1997, Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, J. Anal. At. Spectrom., 12, 617-627.
- [10] **Harnly J, M.** 1999, The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector or bances J. Anal. At. Spect. 14, 137-146
- [11] **Mortara L, Fowler, A.** 1981, Evaluation of charge coupled device (CCD) performance for astronomical use. SPIE 290,.
- [12] **Schuetz, M.** 1997, Investigations into the effect of an the correction for background absorption in continuum source atomic absorption, Ph.D thesis Technical university of berlin, Germany

- [13] **İnce, H.** 1998, Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde çeşitli iyon karışımlarının mangan üzerine girişim etkileri, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri enstitüsü, İstanbul
- [14] **Jackson W, K.**1999, Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry, Jhon wiley and sons, New York.
- [15] **L'vov, B, V.** 1984 The investigation of atomic absorption spectra through total vaporazation of the sample in a grafit cuvette, Spectro Chimica Acta Part B 39 149-157
- [16] **L'vov, B, V.** 1961 Atomic absorption spectra by complete vaporization of a substance in a graphite cells, Spectro Chimica Acta 17 761-770
- [17] **Massmann, H.** 1968 compoaration of atomic absorption and atomic flourescence in graphite cuvettes, Spectrochimica Acta Part B 23 (4) 215-226
- [18] **Woodriff R, Ramelov, G** 1968 Atomic absorption spectroscopy with a high temperature furnace, Spectro Chimica Acta Part B 23 (10) 665-667
- [19] **Slavin, W.Manning, D, C.** 1981, The stabilized temperature platform furnace, At. Spectrosc. 2, 137-145
- [20] **Ediger, R,D.** 1975, Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification, At. Absorpt. Newsl. 14 127
- [21] **Slavin, W. Carnick, G,R. Manning, D, C.** 1982, Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature pltfm furnce , Anal. Chem.54, 621-624.
- [22] **Tsunoda, K. Chiba K. Haraguchi, Chakrabarti, H, C. Fuwa, K.** 1982 Determination of Sulphur by Molecular Absorption Spectrometry of Metal Sulfide Bands Utilizing an Electrothermal Graphite Furnace, Can. J of Spectrosc. 27 (3), 69-74
- [23] **Pearse, R, W, B. Gaydon, A,G.** 1963, The Identification of Molecular Spectra, Third Edition, New York.
- [24] **Akman, S. Genç, Ö. Bektaş, S.** 1991,Investigation of the atomization mechanisms of copper,iridium and maganese in graphite furnace atomic absorption spectrometry, Spectrochimica Acta, 46B, 1829
- [25] **Döner, G. Akman, S.** 1994 Effect of Cobalt Chloride on the Atomization of Zinc in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol.9, 333
- [26] **L'vov, B. Frech, W.** 1993, Matrix vapours and physical interference effects in graphite furnace atomic absorption spectrometry-I End heated tubes, Spectro Chim. Acta Part B48, 425.

- [27] **Slavin, W. Carnick, G.R. Manning, D. C.** 1984, Chloride interferences in graphite furnace absorption spectrometry, *anal. Chem.* 56, 163
- [28] **Mahmood, T. M. Jackson, K. W.** 1996, Wall to platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry Part 1. Investigation of the mechanism of chloride interference on thallium, *Spectrochimica Acta Part B* 51, 1155-1162
- [29] **Tekgöl H, İ. Akman, S.** 1997 S. The interference effect of more than one salt in graphite furnace atomic absorption spectrometry" Part 1: Effect of magnesium chloride-sodium chloride mixture on manganese *Spectrochimica Acta Part B* 52 621-631
- [30] **Welz, B. Akman, S. Schlemmer, G.** 1985, Investigation of Interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 1. Influence of nickel chloride on the determination of antimony", *Analyst* 110, 459
- [31] **Welz, B. Akman, S. Schlemmer, G.** 1987, Investigations of interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 2. Influence of sodium chloride and nickel chloride on the atomization of lead, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2, 793
- [33] **Akman, S. Döner, G.** 1994 Interference Mechanisms of Sodium Chloride on Zinc and Cobalt using a Dual Cavity Platform", *Spectrochimica Acta* 49B, 665
- [34] **Akman, S. Döner, G.** 1996 Mechanisms of Magnesium Chloride Interferences on Zinc in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Dual Cavity Platform", *Spectrochimica Acta Part B* 51, 181
- [35] **Slavin, W.** 1984 Graphite furnace AAS a source Book, Perkin Elmer, Ridgefield, C.T
- [36] **Frech, W. Baxter, D. C. Lunberg, E.** 1988, Spatial and temporal non-isothermality as limiting factors for absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spect.* Vol 3, 21- 25 a
- [37] **Holcombe, J. Rayson, G. R.** 1981, Tin formation in a graphite furnace atomizer, *Anal. Chim. Acta* 136, 249-260
- [38] **Müller-Vogt, G. Weigend, F. Wendl, W.** 1996, Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic spectrometry Part 3. effect of oxygen on the reaction of tin in uncoated, pyrolytically coated and zirconium carbide coated graphite tube atomizers, *Spectrochim acta Part B* 51, 1133-1137

- [27] **Slavin, W. Carnick, G.R. Manning, D, C.** 1984, Chloride interferences in graphite furnace absorption spectrometry, *anal. Chem.* 56, 163
- [28] **Mahmood, T, M. Jackson, K, W.** 1996, Wall to platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry Part 1. Investigation of the mechanism of chloride interference on thallium, *Spectrochimica Acta Part B* 51, 1155-1162
- [29] **Tekgöl H, İ. Akman, S.** 1997, The interference effect of more than one salt in graphite furnace atomic absorption spectrometry" Part 1: Effect of magnesium chloride-sodium chloride mixture on manganese *Spectrochimica Acta Part B* 52 621-631
- [30] **Welz, B. Akman, S. Schlemmer, G.** 1985, Investigation of Interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 1. Influence of nickel chloride on the determination of antimony", *Analyst* 110, 459
- [31] **Welz, B. Akman, S. Schlemmer, G.** 1987, Investigations of interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 2. Influence of sodium chloride and nickel chloride on the atomization of lead, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2, 793
- [33] **Akman, S. Döner, G.** 1994 Interference Mechanisms of Sodium Chloride on Zinc and Cobalt using a Dual Cavity Platform", *Spectrochimica Acta* 49B, 665
- [34] **Akman, S. Döner, G** 1996 Mechanisms of Magnesium Chloride Interferences on Zinc in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Dual Cavity Platform", *Spectrochimica Acta Part B* 51, 181
- [35] **Slavin, W.** 1984 Graphite furnace AAS a source Book, Perkin Elmer, Ridgefield, C.T
- [36] **Frech, W. Baxter, D, C. Lunberg, E.** 1988, Spatial and temporal non-isothermality as limiting factors for absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spect.* Vol 3, 21-25 a
- [37] **Holcombe, J. Rayson, G, R.** 1981, Tin formation in a graphite furnace atomizer, *Anal. Chim. Acta* 136, 249-260
- [38] **Müller-Vogt, G. Weigend, F. Wendl, W.** 1996, Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic spectrometry Part 3. effect of oxygen on the reaction of tin in uncoated, pyrolytically coated and zirconium carbide coated graphite tube atomizers, *Spectrochim acta Part B* 51, 1133-1137

- [39] **Fritzsche, H. Wegschneider, W. Knapp G. Ortner, H.M.** 1979 A sensitive atomic absorption spectrometric method for the determination of tin with atomization from impregnated graphite surfaces, *Talanta*. 26 219-226.
- [40] **Gilchrist, G.F.R. Chakrabarti, C.L. Ashley J.F. Hughes, D.M.** 1992, Vaporization and atomization of lead and tin from a pyrolytic graphite probe in a graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal Chem.*, 64, 1144-1153
- [41] **Yang W. Ni, Z.** 1997, Atomization efficiencies for indium and tin from different atomizer surfaces in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*. 52 241-254.
- [42] **Volynsky, B, A. Sedykh, M, E. Bannykh, L, N.** 1991, Ascorbic acid as a matrix modifier determination of tin concentrated boric acid solutions by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 38, 761-765
- [43] **Wendl, W. Müller-Vogt, G.** 1983, Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements, *Spectrochim. Acta Part B* 39 237-242
- [44] **Akman, S. Döner, G.** 1995 Nickel Chloride Interference on Zinc and Cobalt in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using a Dual Cavity Platform, *Spectrochimica Acta Part B* 50, 975

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Özcan 1972 yılında İstanbul’ da doğdu. 1989 yılında kazandığı İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 1993 yılında mezun oldu. 1994 Haziran ayından itibaren İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. 1995 yılında yüksek lisans öğrenimini, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tamamladıktan sonra aynı yıl, doktora öğrenimine başlamıştır.

Ekim 1999-Mayıs 2000 tarihleri arasında Amerika Birleşik devletleri Tarım Bakanlığı Beltsville İnsan Beslenme Araştırma Merkezi Gıda Bileşimi Laboratuvarında misafir araştırmacı olarak bulundu. İki uluslararası yayını ve iki uluslararası tebliği vardır. İngilizce bilmektedir.