

GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNDE**GİRİŞİM MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ****DOKTORA TEZİ****Kim. Y. Müh. Güleren DÖNER****Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Şubat 1994****Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Mart 1994****Tez Danışmanı : Prof.Dr. Süleyman AKMAN****Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ünel KÖKLÜ****: Prof.Dr. Hüseyin AFŞAR****T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURUMLARI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ****MART 1994**

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmada, beni değerli bilgileriyle yönlendiren ve yardımcı olan hocam Sayın Prof.Dr.Süleyman AKMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Prof.Dr.Ünel KÖKLÜ'ye, maddi olarak sağlayan İ.T.Ü. Araştırma Fon Saymanlığı'na ve Fen Bilimleri Enstitüsü'ne, ayrıca çalışmalarım boyunca gösterdikleri destekten ötürü sevgili eşim Mehmet DÖNER'e, Araş.Gör.Özgül GÖÇER'e ve Fiz.Müh.Nejat DİZDAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Şubat, 1994

Güleren DÖNER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
KISALTMALAR.....	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	2
2.1. Giriş	2
2.2. Atomik Spektrum	4
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri....	4
2.3.1. Işık Kaynakları.....	7
2.3.1.1. Oyuk Katot Lambalar	7
2.3.1.2. Buhar Boşalım Lambaları.....	9
2.3.1.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	10
2.3.1.4. Işık Kaynağı Olarak Alev	11
2.3.1.5. Sürekli Işık Kaynakları	12
2.3.2. Atomlaştırıcılar.....	12
2.3.2.1. Alev Tekniği	13
2.3.2.2. Grafit Fırın Tekniği	16
2.3.3. Monokromatörler.....	19
2.3.4. Dedektörler.....	20
2.4. Girişimler	21
2.4.1. Spektral Girişimler ve Aletsel Düzeltme Metodları.....	21
2.4.1.1. Çift Hat Metodu	23
2.4.1.2. Sürekli Kaynaklı Düzeltme Metodu	23
2.4.1.3. Self Absorpsiyonla Zemin Düzeltme..	24
2.4.1.4. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme	25
2.4.2. Grafit Fırında Spektral Girişimler İle İlgili Çalışmalar	28
2.4.3. Spektral Olmayan Girişimlerin Sınıflandırılması ve Yok Edilmesi.....	34
2.4.4. Grafit Fırında Spektral Olmayan Girişimler İle İlgili Çalışmalar.....	38
2.4.4.1. Yoğun Faz (Buharlaştırma) Girişimler	38
2.4.4.2. Gaz Fazı Girişimler	41
BÖLÜM 3. DENEYSEL KOŞULLAR	45
BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	48
4.1. Çinko Üzerine Sodyum Klorürün Etkisi	48
4.2. Kobalt Üzerine Sodyum Klorürün Etkisi	60
4.3. Çinko Üzerine Kobalt Klorürün Etkisi	65
4.4. Kobalt Üzerine Nikel Klorürün Etkisi	72
4.5. Çinko Üzerine Nikel Klorürün Etkisi	79

4.6. Çinko Üzerine Kalsiyum Klorürün Etkisi ...	84
4.7. Kobalt Üzerine Kalsiyum Klorürün Etkisi ..	91
4.8. Çinko Üzerine Magnezyum Klorürün Etkisi ..	99
4.9. Kobalt Üzerine Magnezyum Klorürün Etkisi.	104
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	115



KISALTMALAR

GFAAS: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

HGA: Grafit Fırın (Heated Graphite Atomizer).

BOS: Birleşik Oksijen Sanayii.

AA: Atomik Absorpsiyon.

BG: Zemin Absorpsiyon.

ABS: Absorbans.

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.

STPF: Sabit Sıcaklıklı Platformlu Fırın (Stabilized Temperature Platform Furnace).

ÖZET

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresiyle (GFAAS) matriks varlığında yapılan analizlerde meydana gelen çeşitli girişimler, sonuçların doğruluğunu etkilemektedir. Bu çalışmada çinko ve kobalt elementlerinin GFAAS'de tayini ve çeşitli klorürlü tuzların etkisi araştırılmıştır. Oluşan girişim mekanizmalarını aydınlatmak için analiz elementi ve matriksin ayrı oyuklardan buharlaşmasına ve böylece yoğun faz ve gaz fazı girişimlerinin ayrılmasına olanak sağlayan özel dizayn edilmiş çift oyuklu platform kullanılmıştır. Çeşitli deneysel şartlarda elde edilen ön-atomlaşma grafiklerinin yanı sıra ön-atomlaşma basamağı esnasında elde edilen atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri de girişim mekanizmaları hakkında yararlı bilgiler vermiştir.

Nikel klorür, kobalt klorür, kalsiyum klorür, magnezyum klorür gibi kristal suyu içeren matrikslerin girişim mekanizmaları, atomlaşma öncesi uygulanan sıcaklığa bağlıdır. Eğer ön-atomlaşma sıcaklığı matriksin termal hidrolizle oksidine dönüşmesine neden olacak kadar yüksek ise analiz elementi genellikle uçucu bileşikleri halinde hidroliz sonucu oluşan $HCl(g)$ ile fırın dışına sürüklenmektedir. Termal hidrolizin olmadığı düşük ön-atomlaşma sıcaklıklarında, atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonu ve/veya analiz elementinin hızla parçalanması ve genişleyen matriks bileşenleri ile fırın dışına sürüklenmesi gözlenen başlıca girişim mekanizmasıdır.

Sodyum klorür gibi hidrolize uğramayan bir tuzun varlığında gaz fazı ve sürüklenme mekanizmalarının yanı sıra özellikle analiz elementinin uçucu klorürlerine dönüşerek atomlaşma öncesi sıcaklıkla orantılı olarak fırını terk ettiği gözlenmiştir. Ayrıca analiz elementinin, sodyum klorür mikrokristalleri içinde hapsolmesi ve birlikte ön-atomlaşma ve atomlaşma basamağında fırından uzaklaşması diğer bir mümkün mekanizma olarak ortaya çıkmaktadır.

SUMMARY

INVESTIGATIONS OF INTERFERENCE MECHANISMS IN GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Interferences mechanisms in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) have been extensively investigated and the literature is full of reports on different theories. Since chloride is present as a major anion in many matrices as well as one of the most powerful interferents, it has been widely dealt in numerous papers.

/ Interferences mechanisms of chlorides or other salts depend on the material of the atomizer, heating rate, pretreatment and atomization temperatures the chemical form and the amount of the interferent and analyte and their thermochemical properties. Therefore, it is not always a contradiction that some different authors may have reported different interference mechanisms for the same matrix and analyte.

In order to explain the chloride matrix interferences, several mechanisms have been proposed: (i) loss of analyte as its volatile compound during the pretreatment step, (ii) occlusion of the analyte in the agglomerates or microcrystals of the matrix which are thrown from the furnace without decomposing during atomization or maybe pretreatment step, (iii) expulsion of the analyte from the furnace as a result of expulsion of gaseous products released by the decomposition of matrix during atomization, (iv) interferences caused by the formation of stable gaseous molecular chloride species during atomization.

In this study, interferences of the sodium chloride, cobalt chloride, magnesium chloride, calcium chloride and nickel chloride matrices with the

determination of zinc and cobalt have been investigated. In order to explain the interferences mechanisms, pre-treatment curves obtained with a specially designed dual cavity platform which differentiates the gas-phase and condensed phase interferences, background (BG) and atomic absorption (AA) signals for the interferent, for large amount of analyte and for their mixed and separated solutions recorded during pretreatment step, time resolved absorbance (ABS.) signals taken during atomization step and influence of many other experimental parameters tried were all interpreted in accordance with thermochemical properties of the analyte and interferent.

Zinc and cobalt were chosen as the analyte elements because they have different volatility as well as there exist few studies in the literature on the effect of the interferences on the both elements. In addition, much of those investigations were performed with old instruments where peak height was used together with slow response heating rates and therefore not reliable.

A Perkin-Elmer Model Zeeman/3030 atomic absorption spectrometer equipped with an HGA-600 graphite furnace and PR-100 printer were used throughout this work.

Test solutions were prepared daily by necessary dilution of stock solutions with freshly distilled-deionized water. Argon (99,99% pure, BOS) was used as the purge gas. The operating parameters of graphite furnace are given Table 1.

All the data points given in this study are averages of several repetitions on different days using different tubes and platforms. Because of the modifications in the tube and platform design the pretreatment curves as well as the characteristic mass data obtained here cannot be compared with those of a conventional atomizer.

With stabilized temperature platform furnace (STPF) concept, gas-phase reactions seems to be negligible or completely unlikely. In many cases, the interference mechanisms could not be separated clearly

from each other. This is, most probably due to the fact that for any given condition, more than one interference occur at the same time which makes the situation more complex.

Table 1. Time-temperature program for the determination of zinc and cobalt.

Step	Furnace Temperature(°C)	Time(s)		Internal Gas Flow (ml/min)
		Ramp(s)	Hold(s)	
1	110	5	15	300
2	150	10	15	300
3	Variable	10	30	300
4	1800 ^a	0 ^a	3 ^a	0 ^a
	2500 ^b	0 ^b	7 ^b	0 ^b
5	2600	1	5	300
6	20	2	5	300

a,b Atomization conditions for zinc and cobalt, respectively.

In the presence of sodium chloride, losses of zinc and cobalt can partly be attributed to the occlusion of the analytes in microcrystals of the interferent and some of these are thrown from the furnace without decomposing early in the atomization step or during in the pretreatment step. In addition, expulsion of the both analytes together with the violently expanding matrix gases seems to be a likely interference mechanisms as well.

When a hydrated chloride is used as the interferent, thermal hydrolysis play an important role in the interference mechanisms. For low pretreatment temperatures, hydrated chlorides are decomposed mainly in the atomization step and in this case, a gas-phase reaction between chlorine and analyte atoms and/or expulsion of the analyte together with rapidly expanding matrix gases become dominant. On the other hand, if the pretreatment temperature is high enough to cause thermal hydrolysis of the chloride salt, then

7

HCl(g) is formed and the matrix is converted to its oxide. The analyte might, in this case, be co-volatilized together with rapidly expanding HCl(g) during the pretreatment step.

No considerable gas-phase interferences (including expulsion) has been found for the influence of cobalt chloride on zinc. The dominant interference mechanisms is that zinc chloride is formed in the condensed phase during pretreatment step and carried out of tube with hydrogen chloride gas generated in large amounts by thermal hydrolysis of cobalt chloride.

When analyte and hydrated chloride salt were pipetted into the separate cavities of a dual cavity platform, the chloride of the analyte element may be formed during the pretreatment step upon a gas-phase/condensed phase reaction between HCl(g) generated in one cavity by hydrolysis of the salt and the analyte in the other cavity.

In the presence of nickel chloride cobalt is lost by gas-phase reaction and/or expulsion mechanisms. The effect of nickel chloride on zinc is similar to that of cobalt chloride. At low pretreatment temperatures, thermal hydrolysis does not occur and in this case expulsion and/or gas-phase reaction should be the sources of interferences. On the other hand, at high pretreatment temperatures co-volatilization of zinc chloride together with HCl(g) is dominantly responsible for the losses of zinc. Condensed and gas-phase reactions again seem to be likely for separated solutions as well.

The effect of magnesium chloride on cobalt is quite different from other salts. When low pretreatment temperatures are applied, expulsion and/or gas-phase reaction cause some losses whereas at high pretreatment temperatures magnesium chloride is converted to its oxide which protect the analyte from the attack of HCl(g) and delay the atomization acting as a modifier. Actually, it is known that magnesium nitrate, which is also converted to its oxide, is used as a modifier for cobalt as well as for many elements.

7

However, magnesium chloride can not prevent the formation and loss of zinc chloride during high pretreatment temperatures.

In the presence of calcium chloride, the losses of zinc at low pretreatment temperatures may be attributed to gas-phase reaction and/or expulsion mechanisms whereas formation of volatile zinc chloride and its vaporization is the main cause of temperature dependent signal depression at high pretreatment temperatures.

In contrast to other salts, calcium chloride increases the integrated absorbance for cobalt. The low volatility matrix decreases the contact of the analyte with the platform and delay its atomization by acting as a modifier or a second platform. Since cobalt atomizes more efficiently at high temperatures, the delay of atomization results in greater absorbances. The other interference mechanisms, even if they occur, can not overcome the increasing effect. On the other hand, at high pretreatment temperatures the absorbances for cobalt decrease because of the vaporization of some cobalt chloride. It was shown that thermal hydrolysis of calcium chloride is not completed even at high pretreatment temperatures.

BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ

İlk kez 1970 yılında piyasaya çıkan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) kullanılarak günümüze kadar girişim mekanizmaları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Pik yüksekliği yerine pik alanı değerlerinin alınması, platformla yüksek ısıtma hızında atomlaşmanın gerçekleştirilmesi, modifier kullanılması ve Zeeman sistem sayesinde zemin değerinin etkin bir şekilde düzeltilmesi ile girişimlerin çoğu azaltıldığı ve hatta yok edildiği halde yinede GFAAS'de bazı girişimler gözlenmektedir. Girişimi oluşturan nedenlerin ortadan kaldırılması, uygun bir modifier ve çalışma koşullarının seçimi için girişim mekanizmalarının incelenmesi son derece önemlidir. Bu konu ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Klorürler, tabiatta en sık rastlanan ve tayini en fazla etkileyen matriks türü olduğundan literatürdeki çalışmaların çoğunda özellikle ele alınmıştır. Bununla birlikte kobalt ve çinko elementinin tayinini etkileyen girişim mekanizmaları ile ilgili çok az sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca yapılmış olan çalışmalarda eski aletler kullanılmış ve pik yüksekliğine göre yorumlar yapılmıştır.

Bu çalışmada yeni bir yaklaşımla ön-atomlaşma basamağında elde edilen atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyallerinden de yararlanarak çinko ve kobalt gibi uçuculukları farklı iki tayin elementinin GFAAS'de analizi üzerine özellikleri farklı çeşitli klorürlerin etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1.Giriş [1]

Atomik absorpsiyon spektrometre (AAS) tekniği, elektromagnetik ışının atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir metoddur.

Işığın absorpsiyonu olayı ile ilgili çalışmalar onsekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılarda ve kristaller üzerinde yapılmıştır. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamın üniform kalınlıktaki bir tabakasından geçen ışık miktarının, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı d'ye bağlı ve I geçen ışık şiddetinin gelen ışık I_0 'a oranının ışığın şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır.

$$I=I_0.e^{-xd} \quad (2.1)$$

x:absorpsiyon faktörüdür. Absorpsiyon faktörü konsantrasyon c'ile orantılıdır.

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

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

$$A=\log I_0/I=k.c.d \quad (2.3)$$

Absorbans A , absorpsiyon tabakasının kalınlığı d ve absorpsiyon maddesinin konsantrasyonu c ile orantılıdır. k : Absorplanan madde türüne ve ışık yoluna bağlı sabittir.

Absorpsiyon spektroskopisinin tarihi güneş ışınının gözlenmesiyle yakından ilgilidir. 1802 yılında Wollastone güneş spektrumundaki siyah hatların varlığını keşfetmiştir. Daha sonra bu olay Fraunhofer tarafından detaylı bir şekilde araştırılmıştır. 1820 yılında Brewster, Fraunhofer hatlarına güneş atmosferindeki absorpsiyonun neden olduğunu belirtmiştir. Bu absorpsiyonun prensiplerini Kirchhoff ve Bunsen alkali ve toprak alkali metallerin spektrumları ile ilgili sistematik çalışmaları sırasında kanıtlamışlardır.

Alevde sodyum tuzları tarafından yayılan tipik sarı hattın güneş spektrumundaki siyah D hattı ile benzeştiğini kesin olarak göstermiştir.

Absorpsiyon ile emisyon arasındaki ilişki Kirchhoff tarafından kendi adı ile anılan yasa ile formüle edilmiştir. Planck 1900 yılında ışığın absorpsiyon ve emisyon kuantum yasasını yani bir atom sadece belirli bir dalga boyundaki ışığı absorplayabilir gerçeğini kanıtlamıştır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin asıl doğuş yılı 1955'dir. Bu yılda Milatz, Alkemade [2,3] ve Walsh [4] tarafından birbirinden bağımsız olarak atomik absorpsiyon spektrometreyi analizler için uygulanabilir bir yöntem olarak önermişlerdir. Bunu takip eden yıllarda Walsh ve arkadaşları atomik absorpsiyonu yüksek duyarlıklılı ve seçici bir kantitatif analitik teknik olarak geliştirmişlerdir.

2.2. Atomik Spektrum [1]

Bir atom tarafından ışın enerjisinin sadece belirli kısımları absorplanabilir ve sonra yayılabilir. Bir atom enerjinin bir kısmını absorpladıktan sonra yüksek enerjili yada uyarılmış hale gelir. Daha düşük enerji seviyesine dönerken, absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde salıverir.

Eğer atomlar termal yada elektriksel olarak uyarılırsa daha sonra absorplanan enerji bir emisyon spektrumu olarak salıverilir. Eğer atomlar ışın tarafından uyarılırsa sadece belli enerjideki ışınlar yani belli dalga boyundaki ışınlar absorplanır . Bu şekilde absorplanmış enerji fluoerans spektrumu şeklinde salıverilir.

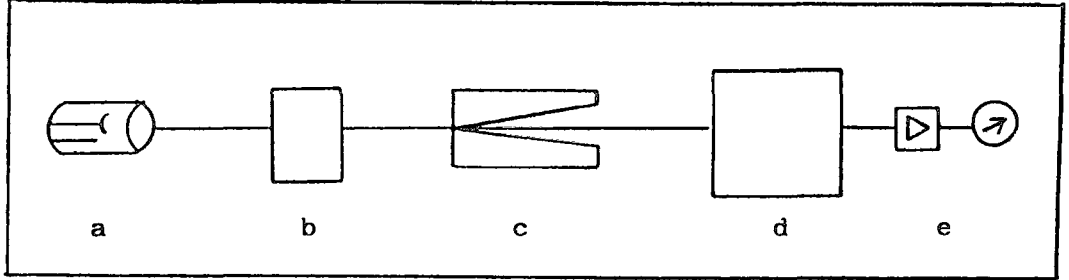
Eğer bir atom sadece tek bir uyarılmış durumda var olabilirse o zaman sadece tek bir emisyon, absorpsiyon yada fluoerans hattı görülebilir. Ancak deneysel olarak spektrumlarda birden fazla hat gözlenir.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Basit bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi Şekil 2.1 de gösterilmektedir. En önemli bölümleri, incelenen elementin spektrumunu yayan bir ışık kaynağı, örneğin atomlarına ayrıştığı atomlaştırıcı absorpsiyon hücresi, çalışılan dalga boyunun ayrıldığı bir monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı ve elektronik devrelerdir.

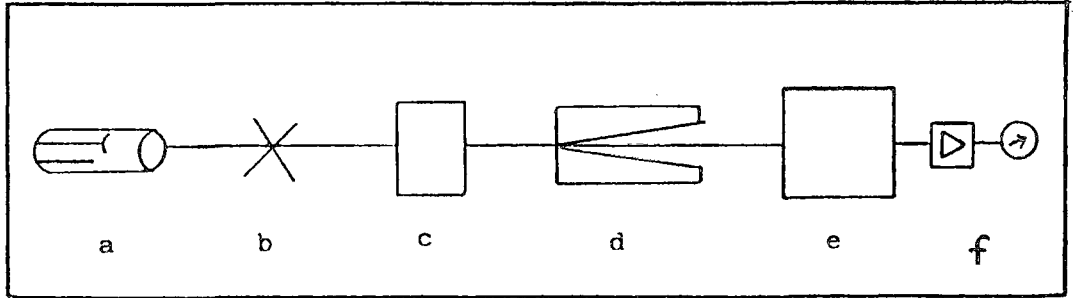
Bu sisteme single-beam doğru akım (d.c.) sistemi denir, çünkü lambadan ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksizdir ve alıcıda bir doğru akım oluşturur. Bu

sistemle yapılan çalışmalarda, alevin kendi emisyonunun girişimlere neden olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.1. Single-beam d.c. sistem şeması. a) Işık kaynağı, b) atomlaştırıcı, c) monokromatör, d) dedektör e) kaydedici.

Oluşan spektral girişimleri önlemek için Şekil 2.2'de gösterilen single-beam alternatif akım (a.c.) sistemi geliştirilmiştir. Burada ışık kaynağından gelen ışık kesikli, atomlaştırıcıdan gelen ışık ise kesiksiz olarak alıcıya gelir.

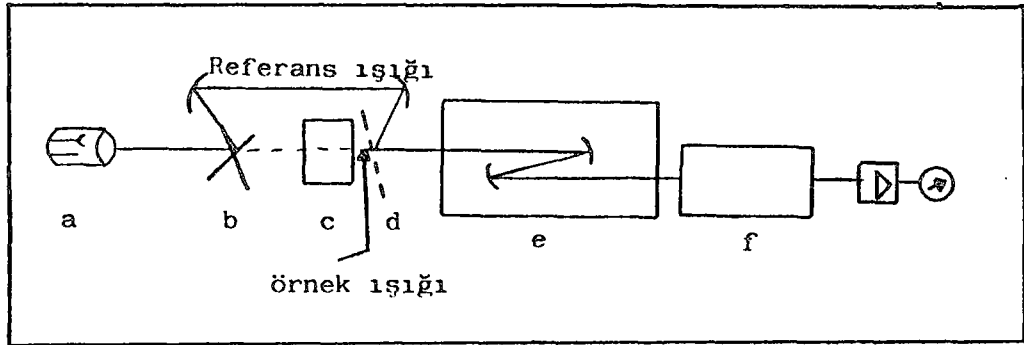


Şekil 2.2. Single-beam a.c. sistem şeması. a) Işık kaynağı, b) ışık dilici, c) atomlaştırıcı, d) monokromatör, e) dedektör, f) kaydedici.

Kesikli ışık, alıcıda alternatif bir akım oluşturur. Elektronik devreler yalnız alternatif akımı

yükseltir. Işığın kesikli olarak verilmesi ya ışık delici (chopper) adı verilen dönen bir diskle yada lambaya kesikli olarak verilen elektrik akımıyla sağlanır.

Bu sistemin daha gelişmiş olanı Şekil 2.3'de görülen double-beam alternatif akım sistemidir. Burada kaynaktan gelen ışık dönen bir aynalı ışık dilici yardımıyla, örnek ışığı (atomlaştırıcıdan geçen) ve referans ışığı (atomlaştırıcının dışından geçen) olarak bölünmekte ve atomlaştırıcıdan sonra bir yarı-gümüş ayna ile birleştirilmektedir. Bu sistemin elektroniği iki ışık oranını ölçecek şekilde düzenlenmiştir. Her iki ışık da aynı ışık kaynağından gelir, aynı monokromatörden geçer, aynı alıcı tarafından alınır ve aynı elektroniklerle yükseltilir. Bu nedenle lamba emisyonunda, alıcı duyarlılığında veya yükseltilmesindeki herhangi bir değişiklik pay ve paydayı aynı oranda etkileyeceği için absorbens kararlılığı single-beam sistemden çok daha iyidir.



Şekil 2.3. Double-beam alternatif akım sistemi.
a) Işık kaynağı, b) ışık dilici, c) atomlaştırıcı, d) yarı gümüş ayna, e) monokromatör, f) dedektör.

2.3.1. Işık Kaynakları [1]

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 spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmıştır.

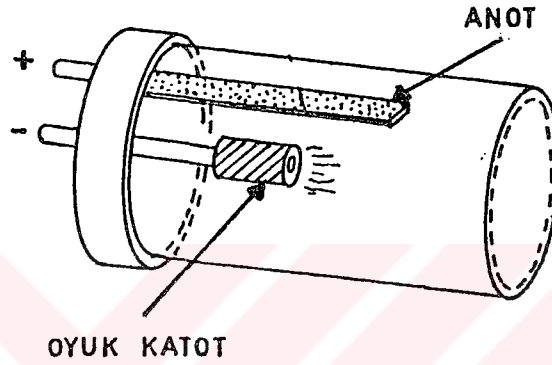
2.3.1.1. Oyuk Katot Lambalar

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Pratikte, uyarma için oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Bu tip bir lambanın teknolojisi yeni değildir, ilk kez 1916 yılında Paschen [5] tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başladıktan sonra Walsh ve arkadaşları [6],[7] oyuk katot lambaların yapısını geliştirmiş ve basitleştirmişlerdir. Oyuk katot lambalar birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon yada argon) ile doldurulmuş ve ayrıca anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 2.4).

Katot genellikle oyuk katot şeklindedir ve ya analiz elementinden yapılmıştır yada analiz elementi ile kaplanmıştır. Anot genellikle tungsten yada nikelin ince bir telinden oluşmaktadır.

Eğer elektrotlar arasında birkaç yüz voltluk gerilim uygulanırsa 2-40 mA akımla oluşan boşalım taşıyıcı gazı iyonlaştırır ve bu gaz iyonları katottaki metale çarparak yüksüz hale geçerler. Gaz iyonları

yeteri derecede enerjiye sahip ise katottaki metal atomlarını kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel seviyeye dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarının üretimi bütünüyle problemsiz değildir. Doldurulan gazın basıncı ve yapısı, katot malzemesinin seçimi, uygulanan voltaj ve akım lamba spektrumunun saflığı ve şiddetinde önemli rol oynar.



Şekil 2.4. Bir oyuk katot lambanın şematik yapısı.

Yüksek sıcaklıklarda ve atmosferik basınçta absorpsiyon hatları oldukça fazla genişler. Buna karşılık oyuk katot lambalardan yayılan spektral hatların genişliği grafit fırın yada alevdeki absorpsiyon hatlarından daha dardır. Bu nedenle oyuk katot lambaları atomik absorpsiyon spektrometresi için ideal ışık kaynaklarıdır.

Normalde, bir oyuk katot lambada emisyon şiddeti uygulanan akımın artmasıyla artırılabilir. Buna karşılık emisyon hatlarının Doppler genişliğide artar. Ayrıca artan akım, uyarılmamış atom sayısının da artmasına neden olur. Sonuç olarak uyarılmamış atomlar yayılan emisyonu absorplayarak self absorpsiyona neden

olurlar. Bu durum da emisyon bandının ortasında şiddetin azalmasına neden olur.

Ayrıca hidrojen UV bölgede çok şiddetli bir spektrum verir. Bu zemin ışıması analiz elementinin yaptığı ışımayı relatif olarak azalttığı için duyarlık azalır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde eğer çok elementli oyuk katot lamba kullanılırsa, bu tip bir lamba pratik olmasına rağmen genel olarak her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambaninkinden daha zayıftır.

2.3.1.2. Buhar Boşalım Lambaları

Civa, talyum, çinko ve alkali metaller gibi oldukça kolay buharlaşan metallerin tayininde ticari olarak ucuz oluşları ve yüksek ışık şiddeti vermeleri nedeniyle düşük basınçlı buhar boşalım lambaları kullanılmıştır. Buhar boşalım lambaları analiz elementini içeren bir buhardan elektrik akımının geçmesiyle ışıma yaparlar. Bir çok çalışmada bu lambalar ile oyuk katot lambaların karşılaştırılması yapılmıştır. Normal çalışma şartları altında yüksek atom konsantrasyonlarında self-absorpsiyon ve self-reversal nedeniyle güçlü bir hat genişlemesinin olması bu lambaların dezavantajıdır. Civa için yapılan buhar boşalım lambaları içindeki buharın basıncı o kadar yüksektir ki yayılan ışık tamamen absorplanır ve duyarlılık çok düşük olduğundan atomik absorpsiyon ölçümleri için pek uygun değildir [8]. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektrometresinde bu tür lambanın kullanımından dolayı oluşan self-reversalin haddinden fazla oluşmasını önlemek için akımları oldukça küçültülür. Bu durumda da lambanın kararlılığı azalır.

2.3.1.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalar, atomik absorpsiyon ve atomik fluoresans spektrometrede ışık kaynağı olarak çok kullanılır, çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddeti gösterir. Bu lamba üzerindeki bütün araştırmalar Bloch tarafından yapılmış ve Bloch [9] 1935 yılında ve bunu takip eden yıllarda çok sayıda yüksek çözümüleme çalışmaları yapmıştır. Bilinen oyuk katot lambalar ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambaların en büyük avantajı ışığın şiddetinin bir çok yolla artırılmasıdır. Ayrıca ucuz bir şekilde üretilmektedirler. Bir kaç santimetre uzunluğunda ve yaklaşık 5-10 mm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal yada metal bileşiği) kapalı bir kuarts tüpten oluşmaktadır. Birkaç yüz paskal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400 MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve bir kaç Watt'tan 200 Watt'a kadar bir güçle uyarılır.

Elektrotsuz boşalım lambalar özellikle vakum UV bölgede büyük 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 ısıma şiddeti oldukça önemlidir.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan bu tür lambaların en büyük dezavantajı ömürlerinin kısa olması ve uzun bir ısınma süresi gerektirmeleriydi. Ancak 1973 yılında özellikle atomik absorpsiyon spektrometre için bu dezavantajların büyük ölçüde giderildiği lambalar dizayn edilmiştir [10].

Bu lambanın diğer lambalardan en önemli farkı analiz edilecek elementin yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan bir kuartz tüp içine doldurulmasıdır.

Bu lambaların kullanılması oldukça basittir, kısa sürede ısınırlar ve kararlılıkları iyidir. Bu lambaların diğer bir avantajı ise sadece 27 MHz' de çalışmalarıdır bu nedenle güç kaynağı ünitesi oldukça basittir.

Günümüzde elektrotsuz boşalım lambaları (EDL) atomik absorpsiyon spektrometrelerinde sürekli kullanılmaktadır ve bir çok element için diğer ışık kaynaklarının yerini almaktadır. Arsenik için elektrotsuz boşalım lamba kullanılmasıyla tayin sınırı ve duyarlık geliştirilmektedir. Günümüzde bütün buharlaşabilen elementler için elektrotsuz buhar boşalım lambaları mevcuttur. Bu lambaların izin verdiği tayin sınırının kullanılmasıyla diğer lambalar ile karşılaştırıldığında iki yada üç faktörün daha iyi olduğu görülmektedir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az karardır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım lambaları daha karardır ve ömürleri daha uzundur ki bu durum oldukça önemlidir. Oyuk katot lambalar ve elektrotsuz boşalım lambalar diğer lambalara göre daha iyi özelliklere sahiptir.

2.3.1.4. Işık Kaynağı Olarak Alev

1955 yılında Alkemade ve Milatz [3] içine yüksek konsantrasyonda metal tuzları çözeltisi püskürtülen bir alevi ışık kaynağı olarak kullanmışlardır. Primer ışık kaynağı olarak alevin kullanılması, ucuzluğu, evrensel olması ve istenilen özelliklere göre ayarlanabilir

olması nedeniyle avantajlıdır. Bu ışık kaynaklarının bir dezavantajı kararsız oluşları ve emisyon (ışık yayma) şiddetinin zayıf olmasıdır. Bununla birlikte en büyük dezavantajı ise optimum koşullarda emisyon ve absorpsiyon hat genişliklerinin aynı olmasıdır ki bu durum pratikte istenmeyen bir durumdur.

, 2.3.1.5. Sürekli Işık Kaynakları

Yeterli ışıma yapan sürekli ışık kaynakları (hidrojen yada döteryum lambalar, yüksek basınçlı ksenon [11] yada halojen lambalar [12]) ilk bakışta birçok nedenden dolayı daha çekicidir. Bu lambalar iyi bir kararlılığa sahiptirler, birden fazla elementin bir arada analizine imkan verirler, ucuzdurlar ve çok sayıda element tayin edilebilir [11]. Bununla birlikte absorpsiyon hattının oldukça küçük bir dalga boyu aralığında olması bu lambanın dezavantajıdır.

2.3.2. Atomlaştırıcılar [1]

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 temel seviyede bulunan iyonlardan ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını üretmektir. Bu durum bütün atomik absorpsiyon işlemleri için önemlidir. Bir analizde başarı yada başarısızlık, atomlaşmanın etkinliğine ve örnek içindeki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine direk olarak bağlıdır.

Uzun yıllar örnek atomlarının ayrışması için atomik absorpsiyon spektrometresinde çözeltinin aleve

püskürtülmesi ele alınmıştır. 1970 yılından sonra grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği özellikle eser element yada ultraeser element tayininde önem kazanmıştır.

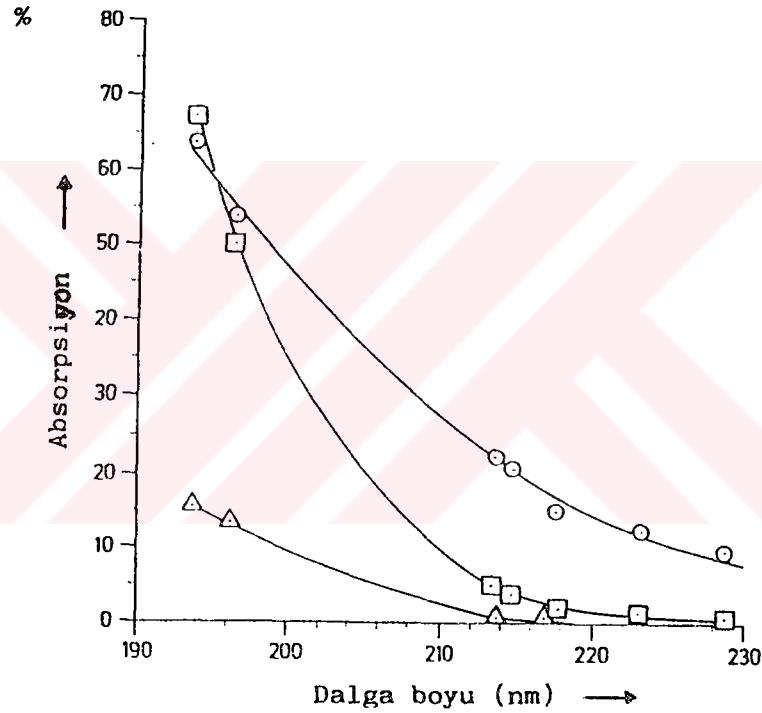
2.3.2.1. Alev Tekniği [1]

Alevde bir örneğin atomlaşması için, örnek genellikle aleve bir havalı sisleştirci (pneumatik nebulizer) ile verilir. Örnek aleve direk yada süspansiyon şeklinde verilebilir. Alevde örneği püskürtmek için bir sisleştirci kullanarak zamana bağlı olmayan sinyal üretilmiş olur. Bu sinyalin büyüklüğü analiz elementinin konsantrasyonu ile orantılıdır ve örnek çözeltisinin emilmesi, püskürtülmesi sürdüğü sürece değişmez. Hidrür tekniğinde ise analiz elementinin kütlesine bağlı olarak zamana bağlı sinyallerin absorbanları değişir.

Daha önceden de belirtildiği gibi alevin görevi, örneği atomik hale dönüştürmektir. Alevdeki gazların ve dolayısıyla örnek bileşenlerinin alevdeki hızı, örneğin atomlaşması için gerekli süre gibi faktörler alevde ölçüm yapılacak bölge için oldukça önemlidir. Bu nedenle atomlaşmanın mümkün olduğunca çabuk olması istenir. İyi bir absorban ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği, alevin en iyi olduğu durumda yapılmalıdır. Genellikle, alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve alev gazlarının tutuşma ürünleri yada örnekteki bileşenlerle analiz elementinin ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alev sıcaklığının belirli sınırlar içinde büyük bir önemi yoktur, alevin yükseltgen yada indirgen karakteri ise oldukça önemlidir.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde hava/asetilen alevi en iyi bilinen ve en çok kullanılan alevdir. Bir çok element için atomlaşmada iyi bir çevre ve sıcaklık sağlar.

Alkali metaller olması durumunda, nadiren belirgin bir iyonlaşma olur. Alev geniş bir aralıkta oldukça geçirgendir ve sadece 230nm'nin altında absorpsiyon yapmaya başlar. Arseniğin dalga boyunda (193,7nm) absorbansta, alev absorpsiyonunun neden olduğu yaklaşık %65'lik artma gözlenir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Dalga boyuna bağlı olarak çeşitli alev tiplerinde absorpsiyon. $\square$:Hava/asetilen alevi, $\circ$:Hava/hidrojen alevi, $\triangle$:Argon/hidrojen alevi.

Ayrıca, hava/asetilen alevi emisyonu oldukça düşüktür. Bu nedenle çok sayıdaki element için ideal şartlar sağlar. Normalde, alevde yanıcı ve yakıcı gazlar stokiometriktir. Bununla birlikte, alev gazlarının oranını değiştirerek uygulama alanı

artırılabilir. Altın, iridyum, palladyum, platin ve rodyum gibi soy metallerin bir çoğu kuvvetli oksidasyonu sağlayan hava/asetilen alevinde girişimsiz olarak ve yüksek duyarlılıkla tayin edilebilmektedir.

Toprak alkali metalleri tayininde genellikle az indirgen (yakıcı gazın az aşırısı) bir alev tercih edilir. İndirgen alevlerin dezavantajı yüksek emisyonla neden olmalarıdır. Yüksek emisyon özellikle düşük enerjili ışık kaynaklarında gürültünün artmasına neden olur.

Hava/asetilen alevinin sıcaklığı metal oksit bağlarının bir çoğunu ayrıştırmak için yeterli değildir ve alevde yeterli atom oluşumunu sağlamaz. Bazı kimyasal bileşiklerin alevde iyi bir şekilde ayrışmaması yada atomların alevdeki türler ile derhal reaksiyon vermeleri, spektral olmayan girişimlere neden olmaktadır. Bu nedenle yaklaşık 30 kadar elementin hava/asetilen alevi kullanılarak tayin edilmeleri mümkün değildir.

Bütün bu nedenlerden dolayı atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanılmaya başlandığı ilk yıllarda ısıya dayanıklı oksit oluşturan elementler daha sıcak olan oksijen/asetilen aleviyle [13], organik çözücüler kullanarak [14] yada oksijen siyonojen alevi ile [15] tayin edilmeye çalışılmıştır. Kompleks yapıcı maddelerin ilavesiyle de araştırmalar yapılmıştır [16].

1965 yılında Willis tarafından azot protoksit/asetilen alevinin kullanılması alev tekniğindeki en önemli gelişmedir [17]. Azot protoksit/asetilen alevinin oldukça düşük bir yanma hızının olması nedeniyle sıcak alev çok sayıda metal için iyi bir kimyasal, termal ve optik çevre

oluşturmaktadır. Çok sayıda bilim adamı bu tip bir alevin girişimsiz olarak kullanılabileceği konusunda araştırmalar yapmışlardır.

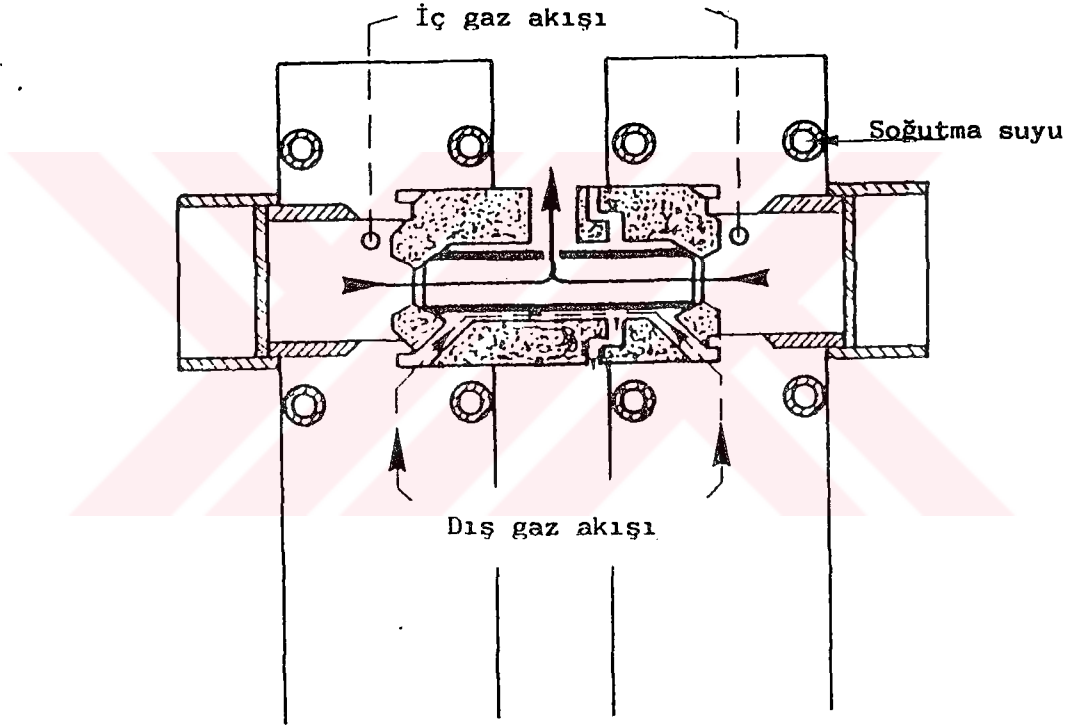
Değişik bilim adamları azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında diğer alevlerden daha fazla sayıda serbest atomların oluşturulduğunu göstermişlerdir [18]. Bütün bu avantajlarının yanında azot protoksit/asetilen alevinin dezavantajları da vardır. Birincisi çok sayıda elementin sıcak alevde daha fazla yada daha az iyonlaşması nedeniyle duyarlılığın azalmasıdır. İkincisi ise alevin güçlü bir emisyonunun olmasıdır [19].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrede iki tür yakıcı kullanılır. Ön karıştırmaz yakıcılarda örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gaz birbirine karışmadan ayrı ayrı taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar. Günümüzde artık ön-karıştırmalı (premix) yakıcılar kullanılmaktadır, çünkü bu alev başlıkları minimum girişimle tayin yapabilmek için iyi bir çalışma ortamı sağlar. Örnek çözelti pinömatik sisleştiri ile emilir ve bir sis gibi püskürtülür. Sis halindeki örnek yanmanın gerçekleştiği aleve ulaşmadan önce yakıcı ve yanıcı gaz ile tamamen karışır. Yakıcının başlığına bağlı olarak alev genellikle 5 ile 10 cm boyunda ve birkaç milimetre genişliktedir.

2.3.2.2. Grafit Fırın Tekniği [1]

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasaya çıkmıştır. Massmann tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır. Sıcaklığın basamak basamak artırılmasıyla kurutma, matriksin uzaklaştırılması ve

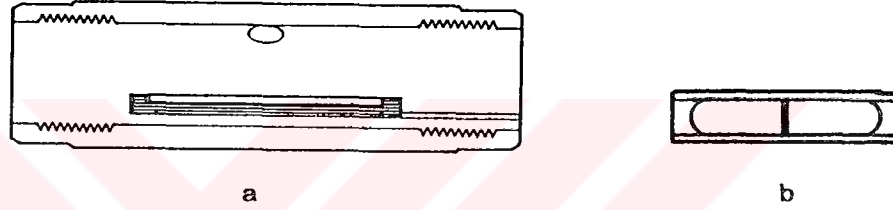
analiz elementinin atomlaştırılması ayrı ayrı gerçekleştirilmektedir. Kurutma ve atomlaşma öncesi basamaklarda çözücü ve matriks buharlarını uzaklaştırmak için tüpün içinden inert gaz geçirilir. Ayrıca tüpün dışından da yanmayı önlemek için inert gaz geçirilmektedir. Alevli atomik absorpsiyondan en büyük farkı atomlaşmanın bir inert gaz atmosferinde yapılması ve matriks bileşenlerinin çoğunun analiz elementi atomlaşmadan önce uzaklaştırılabilmesidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. HGA-500 tipi bir grafit fırın şeması.

Atomlaşma basamağında grafit tüpten geçen gaz akışı kesilir yada bazı uygulamalarda azaltılır. Böylece serbest atomlar ışık yolunda mümkün olduğunca uzun süre kalır.

L'vov ve arkadaşları pirolitik kaplı grafit bir tüpün içine yerleştirdikleri küçük bir platformda atomlaşmayı gerçekleştirmeyi önermişlerdir. L'vov tipi bir platform ve grafit tüp Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Platform grafit tüp ve inert gaz termal dengeye ulaşınca kadar atomlaşmayı geciktirmektedir. Platform kullanarak daha uzun bir tüp ömrü sağlanır çünkü örnek tüp duvarı ile direk temasta değildir. Ayrıca atomlaşma geciktirildiğinden örneğin daha yüksek sıcaklıklarda girişimsiz olarak atomlaşmasına olanak verir.



Şekil 2.7 a) Grafit tüp ve b) L'vov platform.

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon tekniğinde grafit fırın kullanılması metallerin pikogram miktarda bile tayin edilmesini sağlar. Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır.

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 elementin örneğin değiştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar.

2) 5 ile 50 μl gibi oldukça düşük örnek miktarı 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. Böyle bir durumda, alevdeki sisleştirci/yakıcı bir sistem kesinliğin daha az olmasına neden olur.

4) Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular yada kaya gibi katı örnekler uzun 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 silikon tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılamaz.

2.3.3. Monokromatörler [1]

Daha önceden de belirtildiği gibi atomlar enerjisinin (oldukça dar bir spektral aralıktan) sadece belli bir kısmını absorplarlar. Bu durum atomik absorpsiyon spektrometre için büyük bir avantajdır. Diğer spektrometrik tekniklerde bir aletin hassasiyeti monokromatörün ayırma gücüne direk olarak bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde (AAS) bu durum önemli değildir. Atomik absorpsiyonda, iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği (0,002nm) ile absorpsiyon hattının genişliğine (0,004nm) bağlıdır. Başka bir

deyişle normal bir monokromatörün ayırma gücünün çok altında değerlerdir.

AAS'de kullanılan monokramatörün başlıca görevi; çalışılan elementin rezonans hattını, ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokramatörde ayırıcılık iki hattı ayırma özelliğidir; yani ayırıcılığı 0,1nm olan bir monokramotör birbirinden 0,1nm farklı iki hattı ayırabilir. Yapılan deneylerle spektrumu en karmaşık elementlerde 0,2nm ayırıcılığın yeterli olduğu görülmüştür.

2.3.4. Dedektörler [1]

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan fotoçoğaltıcılar ışığı elektrik sinyaline çevirirler. Fotoçoğaltıcılarda toplam 10 elektrot kullanılır, bazı özel durumlarda elektrot sayısı 13'e çıkartılabilir.

Bir fotoçoğaltıcıda spektral aralık tüpün pencere malzemesine ve katottaki ışığa duyarlı tabakaya bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde ilgilenilen spektral aralığa uygun duyarlı bir fotoçoğaltıcı bulmak kolay değildir. İyi niteliklere sahip fotoçoğaltıcılar ile ışık akısı 10^{-6} ile 10^{-11} lm yapılarak ölçülebilecek düzeye getirilebilir.

Fotoçoğaltıcılar bir anot, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot) ve oluşan gerilimi artıran bir çok emisyon katotlarından (dinot) ibaret bir vakum fotoseldir.

Fotokatot yüzeyine çarpan ışık tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve dinot üzerine gerilim gradienti ile orantılı bir kinetik enerjiyle çarpar. Bunun sonucu olarak birinci

dinot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinota çarparak çok daha fazla sayıda elektron fırlatırlar ve bu işlem böylece bir çok kez tekrarlanarak sürer gider, sonuçta akım kuvvetlendirilmiş olur. Bir fotoçoğaltıcının kuvvetlendirme kapasitesi uygulanan yüksek gerilime bağlıdır. Bu da genellikle 1000-1500 V'dur.

2.4. Girişimler [1]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olarak iki ana grupta toplanmaktadır.

2.4.1. Spektral Girişimler ve Aletsel Düzeltme Metodları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde aşağıdaki nedenlerden dolayı spektral girişimler artar.

a) Bileşenlerin atomik yada moleküler hatlarının çakışmasıyla oluşan ışığın absorplanması,

b) Bileşenlerden oluşmuş olan buharlaşmamış partiküller tarafından kaynaktan gelen ışığın saçılması.

Bileşenlerin atomik hatları ile analiz elementinin atomik hattının direkt olarak çakışması, tavsiye edilen slit kullanıldığında atomik absorpsiyon spektroskopisinde oldukça nadir karşılaşılan bir durumdur. Buna ilave olarak bu etki uygulanan atomlaşma tekniklerinden bağımsızdır ve hem grafit fırınlı hem de alevli atomik absorpsiyon

spektrometresindeki deneylerde bu etkiyi görmek mümkündür. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde 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 yada zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır.

Moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışığın saçılmasıyla oluşan spektral girişimlerin yokedilmesi için değişik yöntemler önerilmiştir. Alev tekniğinde en iyi ölçüm yüksek sıcaklıktaki alevin kullanılması ile yapılır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcılı 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 modifikasyon zemin girişiminin belirgin bir şekilde azaltılması için etkin bir yoldur. Analiz elementini daha kararlı yapmak yada 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 matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorpsiyonunun ölçülmesidir. Bu işlem pratikte nadiren uygulanır çünkü, sentetik olarak boş numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça

zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık göstermektedir.

Spektral girişimler ayrıca aletsel olarak aşağıdaki metodlardaki düzeltilebilmektedir.

2.4.1.1. Çift Hat Metodu [20]

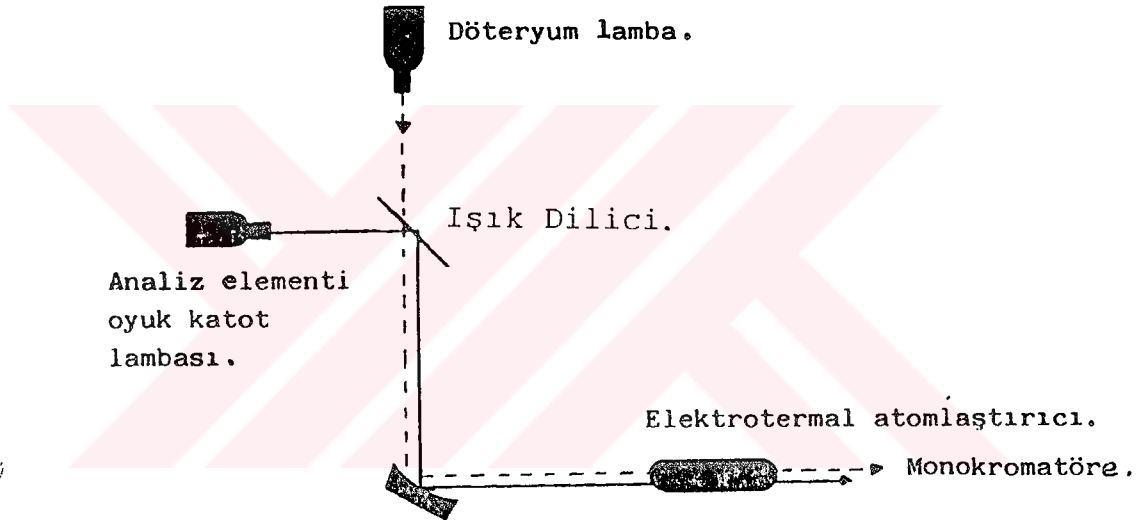
Çift hat metodunda ilk ölçüm analiz elementinin atomik absorpsiyon tayini için kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm analiz elementi absorpsiyon ile zemin sinyali oluşturan türlerin absorpsiyonlarının toplamını oluşturur. İkinci ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon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

2.4.1.2. Sürekli Kaynaklı Düzeltme Metodu [21]

Şekil 2.8'de zemin düzeltilmesi için çok kullanılan ikinci bir metod gösterilmektedir. Döteryum lamba ultraviyole bölgede sürekli ışımaya yapan bir kaynaktır. Işık dilicinin (Chopper) buradaki işlevi, oyuk katot lambadan ve döteryum lambadan gelen ışığın grafit tüpten sıra ile geçmesini sağlamaktır.

Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak örnek atomları tarafından tutulan sürekli kaynak

ışınının önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Temel kaynaktan yani oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı, analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenir. Sürekli kaynağın geniş emisyon bandı ise yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenecektir. İki sinyal elektronik olarak karşılaştırıldığında, zemin absorpsiyonu her iki sinyalide eşit olarak etkilediğinden döteryum ışının absorbansı, oyuk katot lambanın absorbansından çıkarıldığında zemin absorpsiyonunun etkisi yok edilmiş veya büyük ölçüde azaltılmış olur.



Şekil 2.8. Zemin değerinin düzeltilmesi için sürekli kaynak kullanımını gösteren sistem.

2.4.1.3. Self Absorpsiyonla Zemin Düzeltme [21]

Metod yüksek akım uygulayarak oyuk katot lambadan yayılan ışığın self absorpsiyon yada self reversaline dayanır. Yüksek akım uygulayarak büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan oluşan ışığın absorplanmasını sağlarlar.

Ayrıca yüksek akım uyarılmış türlerin emisyon bandını belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbandsı ölçmek için lamba bir kaç milisaniye düşük akımda çalıştırmak için programlanır ve daha sonra yaklaşık 300 μ saniye yüksek akım uygulanır. Toplam absorbands düşük akım uygulandığında ölçülmektedir. Yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

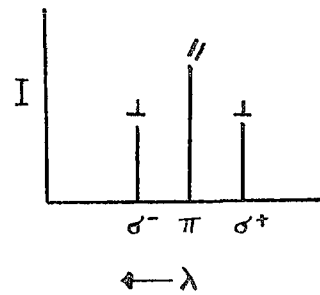
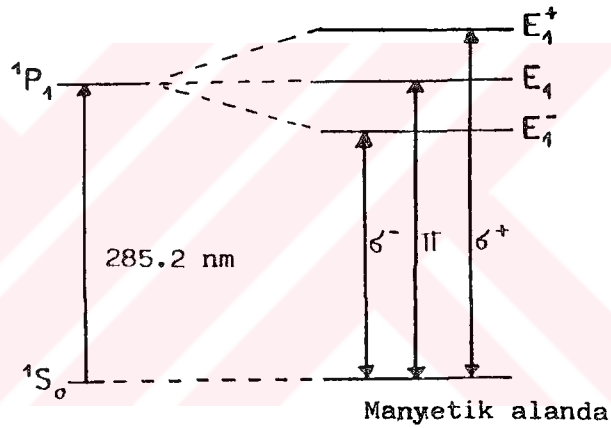
2.4.1.4. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme [20]

Bir atomik spektrum hattı kuvvetli bir magnetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılır. Bu olaya Zeeman etki 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 , magnetik alana paralel 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 2.9).

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 her biri yedi bileşene ayrılmaktadır. σ bileşenlerinin dalga boyundaki kayma her iki tip Zeeman etki için uygulanan manyetik akı ile orantılıdır. Işık kaynağına

yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanması σ bileşenlerini bir elektrotermal atomlaştırıcı yada alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharların absorpsiyon profilinin dışına kaydırabilmektedir. Böylece rezonans hattın oluşan π bileşenleri hem atomik buhar hem de 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 absorpsiyonlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir.



Şekil 2.9 Magnezyum için normal Zeeman etki [22].

Başka bir Zeeman düzeltme metodunda ise güçlü bir manyetik alan, ışık ışınına dikey yönde elektrotermal

atomlaştırıcı yada alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplayamayacak kadar kaydırılırlar. Uygun bir optik polarizerin kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel yada dikey polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışık absorpsiyon hattının 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 ışığın saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışık kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki yönde polarizasyon için ayrı ayrı absorbanların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir metod 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 polarizer ile π bileşenine mani olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark net atomik absorpsiyondur. Diğer düzeltme metotlarından farklı olarak atomlaştırıcıya uygulanan 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

metodlarında ortaya çıkan hatalar (aşırı düzeltme veya eksik düzeltme) bu metodda gözlenmez.

2.4.2. Grafit Fırında Spektral Girişimler İle İlgili Çalışmalar [1].

Atomik hatların çakışması ile meydana gelen spektral girişimler grafit fırın tekniğinde de alev tekniğinde olduğu gibi çok azdır. Ancak absorpsiyon ortamındaki örnek partiküllerinin ışığı saçması ve buharlaşmış bileşenlerin moleküler bantlarının kaynaktan gelen ışını absorplamaları nedeni ile oluşan zemin girişimine grafit fırın tekniğinde sıkça rastlanmaktadır.

Zemin girişimi fırın dizaynına, sıcaklık programına ve diğer bazı çalışma parametrelerine büyük ölçüde bağlıdır. Bununla birlikte matriksler sadece spektral girişimlere neden olmakla kalmaz buhar fazı ve yoğun fazdaki analiz elementi ile reaksiyona girer.

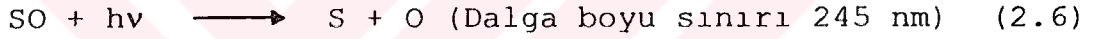
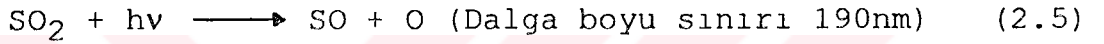
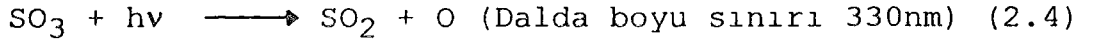
L'vov [23,24] elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirildiği ilk yıllarda fırının soğuk uçlarında varolan sisin ışığı saçtığını ve alkali tuzların moleküler absorpsiyonunun girişimlere neden olduğunu göstermiştir.

L'vov matriks konsantrasyonunun analiz elementi konsantrasyonundan 4 ya da 5 kat fazla olması durumunda girişimin oluşması gerektiğini kanıtlamıştır.

Massmann ve arkadaşları [25,26,27] zemin absorpsiyonuna neden olan prosesler üzerinde çalışmalar yapmışlar ve ışığın saçılması olayının örnekten örneğe değişebileceğini bulmuşlardır. Moleküllerin tüpün soğuk uçlarına göç ettiklerini, orada yoğunlaştıklarını ve

bunun tekrar buharlaşmasının saçılmaya neden olduğunu kabul etmişlerdir. Bununla birlikte bu gözlem kullanılan tüpün tipine büyük ölçüde bağlıdır.

Bir çok iki atomlu alkali tuzun absorpsiyon spektrumu çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Güçer ve Massmann [25] çok atomlu, oksijen içeren anyonik tuzlarla benzer çalışmalar yapmışlar ve çok sayıda metal tuzu için absorpsiyon sonucu fotodisosiyasyon meydana geldiğini gözlemişlerdir.



L'vov ve Massmann ışığın saçılmasına genellikle fırının soğuk kısımlarında yoğunlaşmış bileşenlerin buharlaşmasının neden olduğunu kanıtlamışlardır. Bu tip bir girişimin büyüklüğü fırın tipine bağlıdır. Ayrıca inert gaz atmosferinde biyolojik yada diğer organik maddelerin termal parçalanmaları sırasında oluşan duman ya da kurum da bu tür girişime neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta grafit tüpte süblime olan parçalar girişimin olası nedenlerinden biridir. Ancak iyi dizayn edilmiş bir fırında ışın saçılmasının yol açtığı katkı oldukça düşüktür. Fırın parametrelerinin doğru seçilmesi (özellikle gaz akışı ve sıcaklık) önemlidir. Ticari fırınların bir çoğunda sıcaklık fırının ortasından kenarına doğru azalmaktadır. Açıkça görülmektedir ki tüpte örneğin buharlaşarak yayılması bir risktir çünkü örnek tüpün soğuk bölgelerine ulaştığında yeniden yoğunlaşır. Issaq ve Zielinski [28] grafit fırının uçlarında geniş

yarıklar yaparak bu problemi çözmeye çalışmıştır. Zemin absorpsiyonunun azaltılması, grafit tüpün her iki ucundan kontrollü simetrik gaz akışı sağlayarak buharlaşmış maddelerin sıcak bölgelerden dışarı sürüklenmesi ile mümkün olur. Gaz akışı olmaması ya da düzensiz olması fırınlarda zemin absorpsiyonuna neden olmaktadır. Sıcaklık oldukça önemli bir faktördür. Chakrabarti ve arkadaşları [29] tüpü çok hızlı ısıtmak için kapasitör kullanarak zemin absorpsiyonunun olmadığını gözlemişlerdir. Diğer bazı bilim adamları [30] zemin girişimlerinin daha iyi bir şekilde kontrol edilmesini sağlamak için gaz ile tüp duvarı arasında izotermal şartların iyileştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Örneğin buharlaştığı gazın sıcaklığının fazla olması durumunda zemin absorpsiyonunun önemli bir miktarda düştüğünü göstermişlerdir. Çok hızlı ısıtma ve L'vov platformdan atomlaşma yapılmasıyla gaz sıcaklığı yüzey sıcaklığından yüksek olduğu için zemin absorpsiyonunda belirgin bir azalma olmaktadır.

Grafit tüpte sıcaklık artışının dikkatli bir şekilde programlanmasıyla aşırı zemin absorpsiyonundan kaçınmak mümkündür [31]. Uygun sıcaklık seçilmesiyle birçok bileşen buharlaştırılır ve analiz elementi atomlaşmadan önce girişimi oluşturan bileşenler uzaklaştırılır. Grafit fırına örnek verildikten sonra ilk sıcaklık basamağında çözücü buharlaştırılır. Sıcaklık ve süre çözücünün tamamen buharlaşacağı şekilde seçilmeli fakat yavaş olmamalı ve hiç bir sıçramaya yol açılmamalıdır. Oksiasitler gibi yüksek kaynama noktasına sahip matriks bileşenleri benzer yolla ikinci bir adımda uzaklaştırılmalıdır. Bu tür asitler ya da onların parçalanma ürünleri kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda bile aktif uçlarda ve grafit örgü içinde kalabilmektedir. Bunların tamamen uzaklaştırılması için genellikle 1000°C

civarındaki sıcaklıklar gerekmektedir. Bu tür problemlere aktif yüzeylerin çok az olması, gözeneklerin bulunmaması gibi nedenlerle pirolitik kaplı grafit tüplerde az rastlanmaktadır. Ön-atomlaşma sıcaklığının analiz elementinin görünme sıcaklığı altında olması önemlidir. Ön-atomlaşma sıcaklığı, matriksin parçalanması ve ayrılması için mutlaka kullanılmalıdır. Bununla birlikte matriksin analiz elementinin buharlaşmasına oldukça etkisi vardır ve ön sıcaklık programı matriksin durumuna göre seçilir. Matrikslerin ayrılması mümkün olduğunca çabuk olmalı ancak örneğin tüp dışına çıkmasından ya da diğer şiddetli reaksiyonlardan kaçınılmalıdır. Birçok bileşen içeren karışımlar için ya da genellikle yüksek matriks konsantrasyonunda sıcaklık bir kaç adımda uygulanmalıdır. Bu basamakta uygulanan gaz akışı ile buharlaşmış örnek bileşenleri tüpün soğuk olan bölgelerinde yeniden yoğunlaşmasına izin verilmeyerek grafit tüpün dışına atılmalı ve ışığın saçılması engellenmelidir. Eğer buharlaşmış matriks optik ışık yolunun dışına atılamazsa yoğunlaşmış örnek bileşenleri atomlaşma sırasında yeniden buharlaşarak girişimlere neden olur.

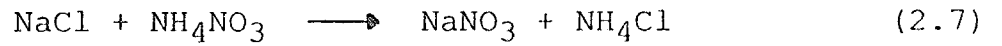
Eğer matriksin uzaklaştırılması ön-atomlaşma basamağında başarı ile yapılacak olursa analiz elementi hiç bir girişim olmadan atomlaştırılabilir. Ancak analiz elementi matriks buharlaşmadan atomlaşmaya başlıyorsa tamamen ayrılması mümkün değildir. Bazen özellikle uçucu analiz elementinin düşük sıcaklıkta atomlaştırılması bir çözüm yolu olabilir. Ancak bu durumda duyarlılık azalmaktadır. Bununla birlikte matriksin buharlaştırılması geciktirildiği için de spektral olmayan sinyaller azalmakta ve daha geç görünmektedir.

Lundgren ve arkadaşları [32] sıcaklık artışının hızlı bir şekilde yapılmasını sağlayan sıcaklık kontrollü güç kaynağını geliştirmişler ve 750°C'da %2'lik NaCl içinde kadmiyumu atomlaştırmışlardır. Bu sıcaklıkta kayda değer sodyum klorür buharı olmadığından zemin absorpsiyonunun neden olduğu girişim önemsizdir.

Bununla birlikte sadece ön-atomlaşma işlemi analiz elementi ve matriksin iyi bir şekilde ayrılması için yeterli olmayabilir. Eğer analiz elementi ile matriks bileşenlerinin uçuculukları birbirine yakın ise karmaşık sıcaklık programları bile ayırmada başarı sağlayamayacaktır.

Ediger ve arkadaşları [33] örneğe yüksek konsantrasyonda amonyum nitrat gibi bir madde ilave ederek matriks modifikasyon etkisini oluşturmuşlardır. Modifikasyon için kullanılan madde, girişim yapan bileşenlerin buharlaşmasını artırmaya yardımcı olmak ya da analiz elementinin ısıya karşı dayanıklılığını artırmak ve buharlaşmasını azaltmak için kullanılır.

Ediger ve arkadaşları ilk deneylerinde deniz suyunun analizinde sodyum klorürün neden olduğu girişimleri önlemek için amonyum nitratın çözeltiye ilavesini önermişlerdir.



(2.7) reaksiyonuna göre sodyum nitrat ve amonyum klorür oluşmaktadır ve bunlar 400°C'ın altındaki bir sıcaklıkta parçalanmakta veya süblime olmaktadır. Bu nedenle denge tamamen sağa doğru kaymaktadır. Amonyum nitratın fazla miktarda kullanılması ile ön-atomlaşma sırasında NaCl grafit tüpten kolayca uzaklaşmaktadır.

Matriks modifikasyon ile zemin absorpsiyonu azaltıldığı gibi ayrıca buhar ve yoğun fazdaki kimyasal girişimler kontrol edilebilmektedir.

Kundu ve Prevot [34] düşük sıcaklıkta oksijen ile inert sürükleyici gazı karıştırarak yağdaki bakır tayininde organik matriksin hızla parçalandığını göstermişlerdir. Aynı zamanda oluşan dumanın neden olduğu girişim de belirgin bir şekilde azalmaktadır. Biyolojik maddelerin bir çoğunun analizinde ön-atomlaşma sırasında sürükleyici gaz olarak oksijen ya da hava kullanılmasının önemli olduğunu ispatlamışlardır.

Çok sayıda bilim adamı grafit fırın tekniğinde bileşenlerin neden olduğu girişimin oldukça fazla olduğunu ve bunları azaltmanın ya da yok etmenin oldukça zor olduğunu göstermişlerdir. Bu nedenle grafit fırında atomlaştırmadan önce örneğe çeşitli ayırma teknikleri uygulamışlardır. En iyi bilinen teknik, oluşturulmuş metal kompleksin bir organik çözücü ile ekstraksiyonudur [35,36,37] ve nadiren de metallerin sulu ortama geri ekstraksiyonunun yapılmasıdır [38,39]. Bu yolla analiz elementi matriksten tamamıyla ayrılmıştır. Analiz elementinin matriksten ayrılması için diğer bir yol elektrolitik depolanmadır. Ancak uygulamada zorluklarla karşılaşmaktadır.

Şimdiye kadar bahsedilen bütün teknikler, ayırma teknikleri hariç, zemin değerini azaltmakla birlikte tamamen yok edememektedir. Bu nedenle bir zemin düzeltici kullanılması genellikle şarttır. Ancak matriks/analiz elementi oranının çok yüksek olması halinde bir zemin düzelticinin düzeltme kapasitesinin üstüne çıkılabılır. Bu durumda yukarıda bahsedilen metodları kullanarak zemin değeri azaltılmalı ve daha

sonra geriye kalan girişim aletsel olarak azaltılmalıdır.

2.4.3. Spektral Olmayan Girişimlerin Sınıflandırılması ve Yok Edilmesi [1]

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometresi örnek absorbansı ile referans absorbansının karşılaştırılması prensibine dayalı bir metod olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişim olduğunu gösterir. Girişimlerin sebebi kesinlikle belli değildir. Çözücünden gelen bir etki girişim olarak adlandırılmaz çünkü örnekte ve referans çözeltide genel olarak aynı çözücü kullanılmaktadır. Ancak çözücülerin farklı olması durumunda çözücünden gelen bir girişimden söz edilebilir.

Bu tür girişimler oluşum nedenlerine bağlı olarak en uygun bir şekilde taşınım, yoğun faz ve buhar fazı girişimleri olarak sınıflandırılabilir.

Taşınım girişimleri, örneğin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklılığından dolayı oluşur ve alev ulaşan örnek miktarı, aerosol boyutu ve örnek buharlaşması gibi parametreler etkiler. Taşınım girişimi, sinyali hem azaltıcı hem artırıcı olması nedeniyle hem negatif hem de pozitif olabilmektedir.

Alev tekniğinde taşınım girişimi az ya da fazla olmaktadır. Grafit fırınla atomlaştırma tekniğinde örneğin grafit tüpe sürekli olarak püskürtülmesi işlemi olmadığı için bu tür girişim hiç beklenmez. Sadece hidrür tekniğinde, büyük miktardaki örneğin ya da

köpüğün arasından hidratin uzaklaşmasında gecikme bir taşınım girişimine neden olmaktadır. Aynı şey soğuk buhar tekniğinde, civanın serbest hale gelmesi durumunda da geçerlidir.

Çözücünün buharlaştırılması ve ön-atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve atomlaşma öncesi moleküler ya da atomal halde tamamiyle fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişim yoğun faz girişimi olarak adlandırılır. Alevde, aerosol parçacıkları içinden analiz elementinin buharlaşma hızındaki değişiklikler nedeniyle oluşan bu tip bir girişim katı buharlaşma girişimi olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde katı buharlaşma girişimi, özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması kayıpların oluşmasına neden olur. Buhar fazı girişimler ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor ayrılan bir bileşiği halinde olması ya da oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir.

Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişim değildir. Bununla birlikte bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin negatif ya da pozitif etkisi bir buhar fazı girişimdir.

Massmann tipi grafit fırınlarda grafit tüp ya da tüp içindeki gaz fazı son sıcaklığa ulaşmadan önce analiz edilecek elementin buharlaşması nedeni ile buhar fazı girişimleri sıkça olmaktadır. Bazı fırınlarda termal dengenin olmaması, gaz fazının tüp yüzeyinden soğuk olması nedeniyle bileşenleri ile analiz elementi atomlarının gaz fazında birleşmesi sonucu bu tür girişim gözlenmektedir. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur.

Alevdeki yanma ürünleri daima fazla miktardadır. Her bir ürünün kısmi basıncında örnek bileşenlerinin çok küçük etkisi vardır. Bu nedenle alev kuvvetli bir tampon etkiye sahiptir. Diğer taraftan bir grafit fırındaki inert gaz atmosferi tampon etkiye sahip değildir.

Genel olarak spektral olmayan girişimler örnek ve referans çözeltilerinin mümkün olduğunca birbirine benzer şekilde yapılmasıyla yok edilir. Örnek ile referans çözeltilerin her ikisinde analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiç bir girişim gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Referans çözelti hazırlarken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde özellikle ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması yeterlidir. Özellikle alev tekniğinde rutin tayinler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilir. Örneğin kompozisyonu bariz bir şekilde farklı olduğunda ya da matriksin etkisi belirgin olduğunda standart ilave metodu tavsiye edilmektedir. Bu tekniğin kullanılması spektral olmayan girişimlerin azaltılmasını mümkün kılabilir ve bu işlem analiz elementinin konsantrasyonundan bağımsızdır.

İyonizasyon, konsantrasyona bağlı olduğu için spektral olmayan girişimleri azaltmak için standart ilave yöntemi kullanılamaz. Grafit fırın tekniğinde, ligandların ve kimyasal bağların bir elementin termal davranışı ve uçuculuğu üzerine etkisi olduğu için ilave edilen element farklı bir kimyasal bileşiği olarak bulunuyorsa davranışı örnektekinden tamamiyle farklı olabilir, bu durumda girişim yok edilemeyecektir. İdeal olarak standart ilave metodu alev tekniğindeki

taşınım girişimleri gibi spektral olmayan girişimlerin yok edilmesi için uygulanabilmektedir.

Grafit fırın tekniğinde, matriks modifikasyonu buhar fazı girişiminin ve buharlaşmanın yok edilmesi ya da azaltılması için çok sık uygulanmakta olan bir işlemdir. Analiz elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için bir reaktif ilave edilir. Bu madde genellikle analiz edilecek elementi daha az buharlaşabilen şekle dönüştürmek için yardımcı olur ya da matriks bileşenlerini daha uçucu şekle dönüştürür. Bu nedenle daha yüksek ön-atomlaşma sıcaklığı uygulanarak bileşenlerin analiz elementinden etkin bir şekilde ayrılması sağlanır.

Alev tekniğinde, atomlar içindeki moleküllerin dağılması sıcaklığa bağlı olmayan denge reaksiyonudur ve bu reaksiyon pozitif ve negatif paralel reaksiyonlardan etkilenmektedir. Bu nedenle alev içinde atomlaşma dinamik bir işlemdir, süre önemli bir faktördür. Moleküler bağlardan serbest atomların uzaklaştırılması gibi bütün işlemler bir kaç milisaniye içinde oluşmaktadır ki bu süre atomlaştırıcı yarıktan yükselme zamanıdır. Buhar fazı girişimleri yüksek alev bölgelerindeki ölçümlerle azaltılabilir.

Oksijen gibi alev gazı bileşenleri ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu nedeniyle oluşan girişimlerden kaçınmak için atomlaştırıcının yarığına yakın bölgelerde ölçümler yapılmalıdır .

Birçok girişim kimyasal çevrenin değişmesi ya da alev sıcaklığının yükselmesi ile yok edilebilmektedir. Benzer presipler keza grafit fırın tekniklerinde de uygulanmaktadır. Katı-buhar girişimleri matriks modifikasyon vasıtasıyla yok edilebilmektedir, buhar

fazı girişimler ise termal kararlı bir çevrede atomlaşma yapılarak yok edilebilir.

2.4.4. Grafit Fırında Spektral Olmayan Girişimler İle İlgili Çalışmalar

2.4.4.1. Yoğun Faz (Buharlaşma) Girişimleri

Yoğun faz (buharlaşma) girişimleri tayin elementinin yoğun fazdan atomik olmayan türleri halinde buharlaşıp grafit yüzeyi terk ettiği ana kadar ki bütün etkileri içerir. Bu işlemler oldukça karmaşıktır ve tam olarak açıklanamamaktadır. Karbürlerin oluşumu, tam olmayan atomlaşma ve termal ön-atomlaşma sırasında analiz elementindeki kayıplardan dolayı buharlaşma girişimleri olmaktadır.

Segar ve Gonzales [40] deniz suyunda eser element tayininde duyarlılığın belirgin bir şekilde azaldığını gözlemişler ve bu olaya ön-atomlaşma sırasında sodyum klorürün buharlaşırken analiz elementini de birlikte sürüklemesinin neden olduğunu ileri sürmüşlerdir. Czobik ve Matousek [41] ani buharlaşmanın taşıyıcı bir etkiye sahip olduğunu, ve 700°C'in biraz üstündeki sıcaklıklarda sodyum klorürün çok az miktarda bile buharlaşmasının kurşunu taşımaya yettiğini kanıtlamışlardır.

Yasuda ve Kakiyama [42,43] ortamda yüksek konsantrasyonda klorür olması halinde kadmiyum, kurşun ve çinkonun gaz halindeki metal klorürleri şeklinde atomlaşma başladığında tüpten kısmen taşındığını kabul etmişlerdir. Karwowska ve arkadaşları [44] halojenleştirilmiş organik çözücülerin kullanılmasının demir sinyalinin kuvvetli bir şekilde bastırdığını

bulmuşlar ve bu duruma demir(II) klorür oluşumunun neden olduğunu göstermişlerdir.

Smeyers-Verbeke ve arkadaşları [45] ön-atomlaşma sırasında toprak alkali klorürlerin analiz elementinin kaybına neden olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ön-atomlaşma sıcaklığının dikkatli seçilmesiyle girişimi oluşturan maddelerin uzaklaştırılabileceğini, girişimin böylece azalacağını ya da yok olacağını açıklamışlardır.

Behne ve arkadaşları [46] perklorik asitin neden olduğu etkin girişimleri açıklamışlardır. Bu asidin özellikle pirolitik kaplı olmayan grafit tüp kullanıldığında grafit yüzeyle etkileştiğini ve sinyallerin belirgin bir şekilde azalmasına neden olduğunu kanıtlamışlardır.

Fuller [47] kurşun tayininde magnezyum klorür girişiminin grafit yüzeye bağlı olarak büyük farklılık gösterdiğini kanıtlamıştır. Yeni, pirolitik kaplı olmayan ve pirolitik kaplı tüplerde kuvvetli girişimler gözlenirken eski tüplerde böyle bir etkiye rastlamamıştır. Magnezyum klorürün neden olduğu girişimler oksalik asit ilavesiyle yok edilebilmektedir. Eski tüplerde iyi bir şekilde dağılmış olan karbon ve oksalik asit kurşun oksidi metalik kurşuna indirger. Fuller böylece magnezyum klorürün neden olduğu girişimin buhar fazı girişimi olduğu sonucuna varmıştır.

Örnekteki bileşenlerden ötürü analiz elementinin buharlaşmasıyla termal ön-atomlaşma sırasında kayıplar hataya neden olur. Bu nedenle her matriks için termal ön-atomlaşma sıcaklık eğrileri çıkarılmalıdır.

Ediger [48] analitik kontrollerin yapılması ve basit koşulların sağlanması için en temel adımın matriks modifikasyon olduğunu ileri sürmüştür. Matriks modifikasyon orijinal bağ şekillerine ve bileşenin cinsine bağlı olmaksızın etkili olmaktadır.

Nikel, Ediger [48] tarafından matriks modifikasyon için önerilen reaktifler arasındadır ve arseniğin yaklaşık 1400°C, selenyumun 1200°C'a kadar kararlı olmasını sağlar. Nikelin oldukça kararlı nikel arsenit ve nikel selenit bileşiği oluşturduğu tahmin edilmektedir. Ediger [48] kadmiyumu kararlı hale getirmek için amonyum florid, amonyum sülfat ve amonyum hidrojen fosfat üzerinde araştırma yapmış ve her üç reaktifin ön-atomlaşma sıcaklığının 900°C'a kadar çıkarıldığını bulmuştur.

Czobik ve Matousek [49] birçok element için fosforik asitin kullanımını incelemişlerdir. Fosforik asit kullanımı ile atomlaşma sıcaklığı kalaydan düşük olan elementlerin atomlaşma sıcaklığının yükseltileceğini göstermişlerdir.

Slavin ve arkadaşları [50] matriks modifikasyon için en etkili reaktif olarak magnezyum nitratı tavsiye etmişlerdir. Böylece mangani 1400°C', alüminyumu 1700°C, kromu 1650°C, kobaltı 1450°C ve nikeli 1400°C'a kadar stabil yaparak çok sayıda girişim yok edilebilir.

Cruz ve Van Loon [51] potasyum nitrat ve alüminyum nitratın çinko sinyalini artırdığını, magnezyum nitrat varlığında demir nitrat ve kalsiyum klorürün sinyalin azalmasına neden olduğunu bulmuşlardır. Clark ve arkadaşları [52] fosforik asit, hidroklorik asit, sodyum klorür, potasyum klorür ve silikatın da keza çinko absorbansını azalttığını bulmuşlardır.

Campbell ve Ottaway [53] sodyum klorür ve özellikle magnezyum klorürün oldukça şiddetli olan çinko sinyallerini kuvvetli bir şekilde bastırdığını bulmuşlardır. Fernandez ve Manning [54] sodyum klorürün neden olduğu hiç bir girişimi gözlemişlerdir.

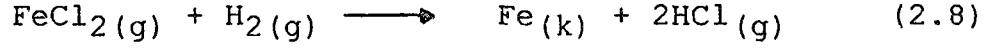
Hulanicki ve arkadaşları [55] klorürlü ve sülfatlı matrikslerin kobaltın atomlaşma davranışları üzerine etkisini incelemişlerdir, Lawson ve arkadaşları [56] demir, bakır, magnezyum, ve kalsiyum varlığında kobalt sinyalinin azalmasını karşılaştırmışlardır. Kobalt ve çinko üzerine yapılan girişim mekanizmaları ile ilgili literatür verileri az olmakla birlikte, yapılan çalışmalar, eski aletlerle ve sonuçların değerlendirilmesi pik yüksekliğine göredir.

2.4.4.2. Gaz Fazı Girişimleri

Gaz (buhar) fazı reaksiyonlarının oluşumunun açıklanması ve buharlaşma girişimlerinden ayırt edilmesi oldukça zordur. Ayrıca gaz fazı ve yoğun faz arasında sürekli reaksiyon vardır ve grafit yüzeyle reaksiyona girebilir.

1971 yılının başlarında Aggett ve West [57] gaz-fazı girişimlerinin varlığını göstermişlerdir. Alevdekine benzer şekilde grafit fırında da gaz fazda dissosiyasyon ve iyonizasyon gibi prosesler günümüzde bilinmektedir. Grafitte oluşan serbest elektron konsantrasyonunun fazla olması nedeni ile grafit fırında iyonlaşma oldukça azdır [58].

Çelikteki kurşun tayini için Frech ve Cedergren [59] klorun (2.8) dengesine göre pirolitik kaplı olmayan grafit tüpte kalan sudan oluşan hidrojenle dışarı atıldığını göstermişlerdir.



Frech ve Cedergren'nin [60] araştırmalarına göre yüksek konsantrasyonda sodyum klorür olması durumunda oldukça güçlü bir girişim gözlenmektedir. Sodyum klorür stabil bir moleküldür ve klorür basıncı düşüktür. $\text{Pb}(\text{g})$ 1200°C 'ın üzerinde tercih edilen bir türdür. $\text{PbCl}_2(\text{g})$ sadece 900°C 'ın altında oldukça fazla miktarda oluşur. Çok sık olarak vurgulandığı gibi koşullar sadece izotermal bir fırın için geçerlidir.

Holcombe ve arkadaşları [61] buhar fazı girişimlerinde oksijenin etkisine dikkati çekmektedirler. Bir örnekte nitrat ve sülfatın fazla olması durumunda karşılaştırma sulu referans çözeltiler ile yapılırsa hatalar oluşabilir. Birçok durumda hatalar, nitratların ve sülfatların parçalanma ürünleri ile analiz elementinin buhar fazı oksidasyonundan dolaydır. Sinyalin azalmasındaki büyüklük nitrat ya da sülfatın parçalanma derecesi ile orantılıdır. Kolaylıkla parçalanan tuzlar sinyallerin daha çok bastırılmasına neden olur. Frech ve Cedergren [60] kurşun tayininde nitratın neden olduğu girişimin yok edilmesi için ön-atomlaşma sıcaklığının kurşunun buharlaşma sıcaklığının biraz altında tutulması gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

Frech [62] hidroklorik asit ve nitrik asidin her ikisinin de antimon sinyalinin kuvvetli bir şekilde azaltılmasına neden olduklarını gözlemiş ve bu asitlerin oksijen olmadığı zaman girişim oluşturmadığına dikkati çekmiştir.

Persson ve arkadaşları [63,64] oksijen, hidrojen, klorür, sülfat ya da azot gibi matrikslerin çok az

miktarı bile alüminyum tayininde, atomlaşma esnasında girişim oluşturduğunu kanıtlamışlardır.

Fosfor tayini [65] grafit tüpteki azot, hidrojen ve oksijenin kısmi basınçlarına önemli bir şekilde bağlıdır. Ayrıca fırın atmosferi, son sıcaklık ve ısıtma hızı kontrol edildiğinde daha iyi sinyaller gözlenebilmektedir. Bir fırında termal dengenin olmaması fosfor sinyalini kötüleştirir.

Genelde, gaz fazı girişimleri spektral ve buharlaşma girişimlerinin yok edilmesinde kullanılan yöntemlerin aynılarının kullanılmasıyla azaltılabilir ya da yok edilebilir. Ön-atomlaşma sırasında bileşenlerin seçici olarak buharlaştırılması için dikkatlice seçilmiş sıcaklık program ile mümkün olduğunca yüksek ön-atomlaşma sıcaklığı uygulanması ve matriks modifikasyonla bu tür girişimler yokedilir. Gaz fazı girişimlerini yok etmek için oldukça önemli diğer bir faktör fırındaki termal dengedir. L'vov platform burada önemli bir rol oynar.

Bununla birlikte önemle belirtilmelidir ki sadece L'vov platform kullanılması izotermal koşulların sağlanması için yetersizdir [66]. Ayrıca grafit fırın hızlı bir şekilde ısıtılarak atomlaşma sıcaklığına ulaştırılmalıdır (2000°C/s ya da daha fazla). Grafit tüpten saf gazın akışı atomlaşma sırasında kesilmelidir ve ön-atomlaşma sıcaklığı 1000°C 'dan fazla olmamalıdır.

Ön-atomlaşma sıcaklığı 1000°C civarına genellikle analiz elementini kararlı yapmak için matriks modifikasyon tarafından getirilebilmektedir. Sistem termal dengede olduğunda pik alanı integrasyonu oldukça avantajlıdır ve kinetik etkiler yok olur.

Son yayınların çoğu termal dengedeki fırında girişimlerin nasıl başarıyla yok edilebileceğinin araştırılması ile ilgilidir. Hindenberger ve arkadaşları [67] biyolojik maddelerdeki kurşun, nikel, krom ve kadmiyum tayininde L'vov platform kullanarak matriks modifikasyon ile girişimlerin tamamen yok edildiğini bulmuşlardır.

Sonuç olarak, ön-atomlaşma basamağının uygun bir şekilde kullanılması, matriks modifikasyon için uygun reaktiflerin ilave edilmesi, L'vov platform kullanarak kararlı sıcaklığa sahip bir fırında atomlaşma ile yoğun faz ve gaz fazı girişimleri büyük ölçüde yok edilebilir. Buna rağmen daha önceden açıklanmış bütün problemler üzerinde pek çok çalışma yapmak gereklidir. Uygun matriks modifikasyon ve ön-atomlaşma ile spektral girişimler azaltılabilir. Fakat yine de grafit fırın tekniğinde kullanılan birçok ölçümde zemin düzeltmesi gerekmektedir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL KOŞULLAR

Bütün deneysel çalışmalarda Perkin Elmer Model Zeeman/3030 atomik absorpsiyon spektrofotometresi, HGA-600 grafit fırın ve Perkin Elmer PR-100 kaydedici kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Aletsel parametreler

Element	λ ,nm	Yarık,nm	Lamba akımı,mA
Co	240,7	0,2	30
Zn	213,9	0,7	15

Işık kaynağı olarak çinko için tek elementli, kobalt için ise çok elementli oyuk katot lambası kullanılmıştır.

Çalışmaların tümünde kurutma basamağı olarak 110°C ve 150°C olmak üzere iki adım seçilmiştir. Ön-atomlaşma basamağında amaca bağlı olarak sıcaklık ve süre değiştirilmiştir.

Deneylerde sürükleyici gaz olarak %99,9 saflıkta argon gazı kullanılmış ve atomlaşma basamağında gaz akışı kesilmiştir. Tek oyuklu platform yerine çift oyuklu pirolitik kaplı özel platformlar kullanılarak atomlaşma gerçekleştirilmiştir. Platformlar, yine pirolitik kaplı ancak normal grafit tüpten farklı olarak enjeksiyon deliği daha açık grafit tüp içine

yerleştirilerek kullanılmıştır. Enjeksiyon deliğinin biraz daha büyük olması platformdaki sağ ve sol oyuklara örneklerin elle enjeksiyonuna olanak vermektedir. Ancak elde edilen eğrilerdeki sıcaklıklar enjeksiyon deliği daha küçük normal bir grafit tüpe göre 100-200°C daha düşüktür. Kobalt 2500°C'da, çinko 1800°C'da atomlaştırılmıştır. Farklı bir uygulama yapılmadığı taktirde genel olarak kullanılan grafit fırın programı Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Çinko ve kobalt tayini için zaman-sıcaklık programı.

Basamak	Fırın sıcaklığı	Süre(s)		Gaz akışı (ml/dak)
	(°C)	Çıkış	Tutma	
1	110	5	15	300
2	150	10	15	300
3	Değişken	10	30	300
4	1800 ^a	0 ^a	3 ^a	0 ^a
	2500 ^b	0 ^b	7 ^b	0 ^b
5	2600	1	5	300
6	20	2	5	300

a, b Sırasıyla çinko ve kobalt için atomlaşma koşulları.

Bütün çözeltiler Eppendorf marka pipet kullanarak elle 10µl enjekte edilmiştir.

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltileri Merck titrisol çözeltilerinden 1000ppm olarak hazırlanmıştır. Matriks olarak kullanılan tuzlar $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl 1000ppm, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 3000ppm olarak yine Merck titrisol çözeltilerden hazırlanmıştır. Tüm çözeltilerinin hazırlanması, seyreltilmesi işlemleri deneyden hemen önce yapılmış ve destile deiyonize su kullanılmıştır. Sonuçlar ise pik alanı cinsinden verilmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

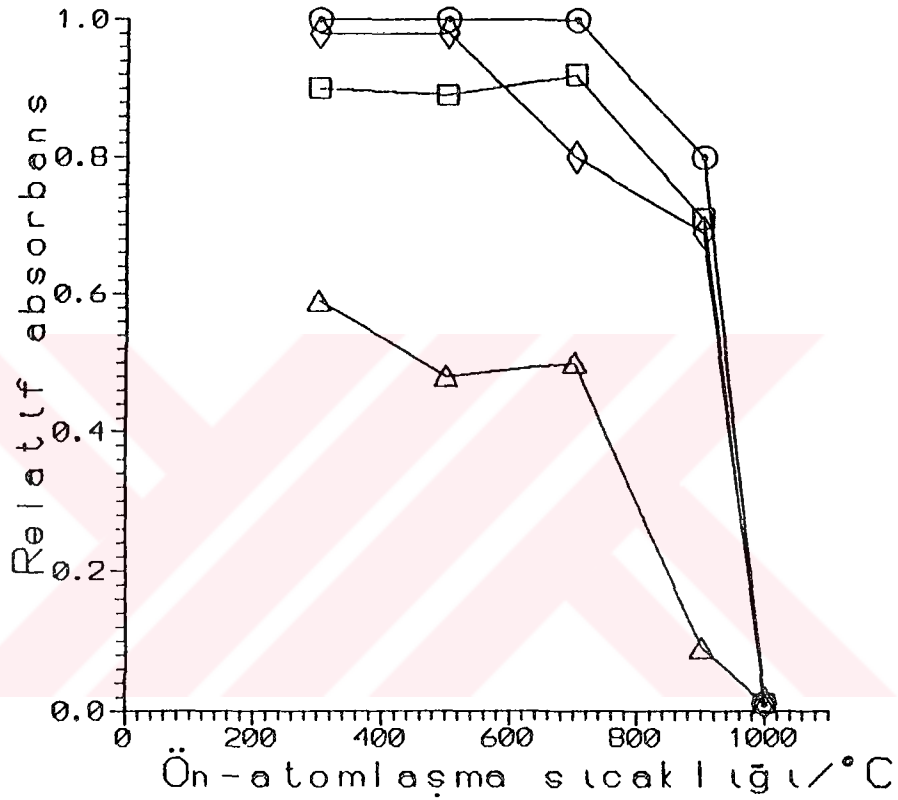
Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresiyle (GFAAS) yapılan tayinlerde karşılaşılan girişim mekanizmaları ile ilgili geniş kapsamlı araştırmalar yapılmış ve bu konuda pek çok farklı teori ortaya atılmıştır. Aşağıdaki dört alternatif girişim mekanizmasını göz önüne alarak çeşitli tuzların kobalt ve çinko üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bunlar, (1) matriks bileşenleri ve tayin elementi arasında atomlaşma basamağında bir gaz fazı reaksiyonu olması [59,68-70], (2) tayin elementi buharının hızlı bir şekilde oluşan matriks gazları ile birlikte sürüklenmesi (expulsion) [71-73], (3) tayin elementi ile matriks arasında yoğun fazda reaksiyon olması ve ön-atomlaşma basamağında oluşmuş olan uçucu bir bileşiğin buharlaşarak fırın dışına çıkması [69,71,74,75], (4) tayin elementinin matriks kristalleri ya da aglomeratları içerisinde fiziksel olarak hapsolması (occlusion) ve bunların ön-atomlaşma ya da atomlaşma basamağında parçalanmadan fırın dışına beraberlerinde analiz elementini taşımaları [45,51,76-79] gibi mekanizmalardır.

4.2. Çinko Üzerine Sodyum Klorürün Etkisi

Sodyum klorürün 100 000 kat aşırısında ön-atomlaşma basamağı sıcaklıklarının çinko absorbansına etkisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Matriks yokken sulu çözeltideki çinko 700°C'a kadar kararlıdır ve ön-atomlaşma sıcaklığı 900°C

civarında tutulduğunda sadece %20'lik kayıp olmaktadır. 1000°C'lık bir ön-atomlaşma sıcaklığından sonra çinko tüpü tamamen terk etmektedir.

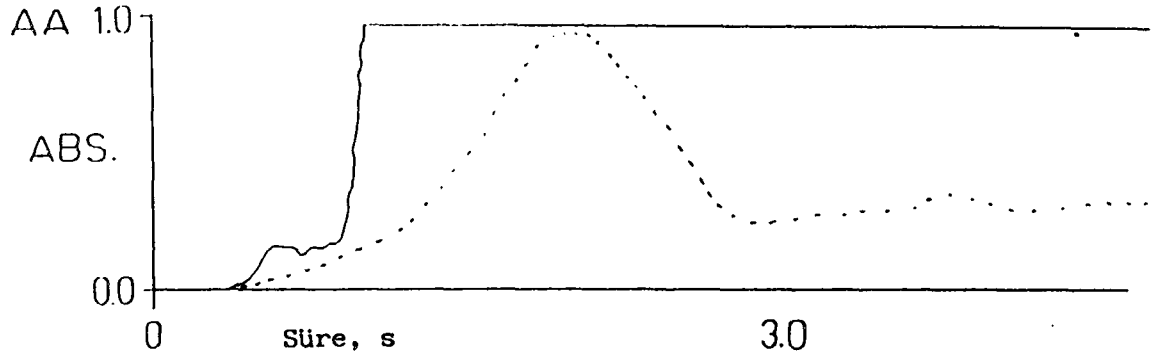


Şekil 4.1. 10 000ng sodyum klorür varlığında 0,1ng çinko için ön-atomlaşma eğrileri. O:Yalnızca çinko, ◊:Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş sodyum klorür üzerine çinko enjeksiyonu, □:Çinko ve sodyum klorür platformun ayrı oyuklarında, Δ:Sodyum klorür ve çinko karışımı.

Diğer taraftan sodyum klorür ve çinko çözeltileri karıştırılarak platformun aynı oyuğuna enjekte edildiğinde 300°C ön-atomlaşma sıcaklığında saf çinko çözeltisine göre absorbansta %40'lık bir azalma gözlenmektedir. Ayrıca 500°C ile 700°C arasında çinko

hassasiyetinde %50-60'luk bir düşme olmaktadır. Ön-atomlaşma sıcaklığı 900°C'da tutulduğunda sodyum klorürün etkisi o kadar belirgindir ki saf çinkoçözeltisine göre %10'luk bir çinko sinyali gözlenmektedir. Deneysel sonuçlar günden güne değişmekle birlikte eğrilerin genel karakteri aynıdır. Çinko ve sodyum klorür çözeltileri çift oyuklu platformun oyuklarına ayrı ayrı enjekte edildiğinde yani yoğun faz girişimleri (3) ve (4) yok edildiklerinde, çinko absorbensinde bütün ön-atomlaşma sıcaklıklarında saf çinkoya göre sadece %10'luk kayıp gözlenmektedir. Analiz elementi ve matriks karıştırılarak ya da ayrı ayrı enjekte edilmeleri halinde (1) ve (2) mekanizmalarının hemen hemen aynı kalacaklarını göz önünde bulundurarak karıştırılmış çözeltilerde çinko absorbenslerindeki azalmada başlıca (3) ve (4) mekanizmalarının rol oynadığı sonucuna varılabilir. Sonuç olarak, ilk bakışta, çinko ve sodyum klorür karıştırıldıklarında absorbens değerinin düşmesinden yoğun faz girişiminin sorumlu olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, karışık çözelti için gaz fazı girişimlerinin, özellikle de sürüklenme mekanizmasının ayrı ayrı enjeksiyona göre daha etkili olması beklenebilir.

Çinko çalışma şartlarında sodyum oyuk katot lambası kullanarak sodyumun daha az duyarlı olduğu bir hatta (330,2nm) 10.000ng sodyum için alınan atomik absorpsiyon (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri hem sodyum klorür moleküllerinin hem de gaz sodyum atomlarının, klor atomları ile birlikte, çinkodan önce ortaya çıktığını ve bütün atomlaşma basamağı sırasında ortamda yüksek miktarda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Çinko çalışma şartlarında 330,2nm sodyum hattında 10.000ng sodyum klorür için atomik absorpsiyon (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyali. Ön-atomlaşıma sıcaklığı 300°C.

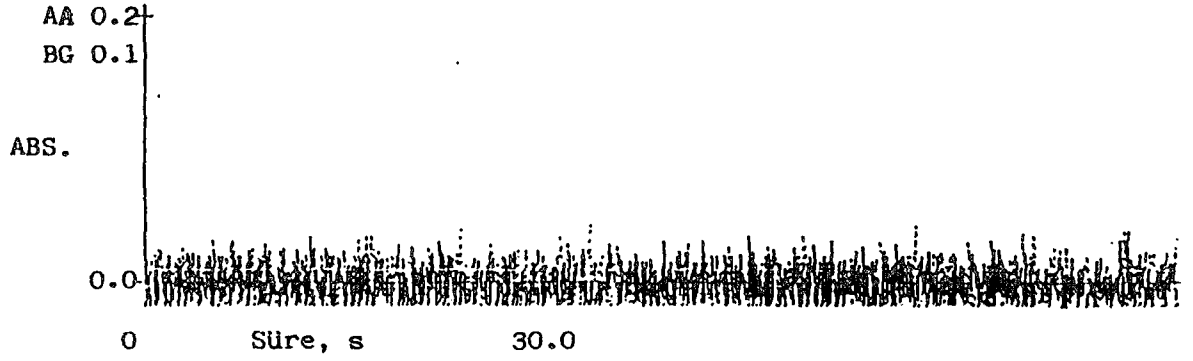
Bu durumda sürüklenme ve gaz fazı reaksiyonları için koşullar yerine getirilmiştir. Bu iki girişim mekanizmasını birbirinden ayırt etmek için yapılan bir seri deneyde farklı atomlaşma sıcaklıkları ve ısıtma hızları uygulanmıştır. Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızı azaldıkça matriks tarafından daha az analiz elementi sürüklenirken gaz fazı reaksiyonu oluşma ihtimali artar. Atomlaşma basamağı sıcaklığı 1800°C'dan 2100°C'a çıkarıldığında aynı veya ayrı oyuklara enjekte edilmiş çözeltilerdeki çinko absorbanlarında sadece yaklaşık %5 'lik artış görülmekte ve 2100°C 'dan sonra değişmemektedir. Diğer taraftan ısıtma hızı azaldığında sodyum klorür varlığında çinko absorbanlarında %10 kadar bir artış vardır. Bu durum karışık çözelti ve ayrı oyuklara enjekte edilen çözeltiler için aynıdır, yani sodyum klorürün etkisi azalmaktadır. Bütün bu gözlemler sürüklenme mekanizmasının gaz fazı reaksiyonundan daha etkin olduğunu desteklemektedir. Gaz fazı reaksiyonu olsa bile sürüklenme mekanizmasından daha az etkindir.

Platform kullanıldığı ve Zn-Cl bağ enerjisi (57,4 kcal/mol [80]) çok yüksek olmadığı için çinko ile klor atomları arasında özellikle gaz fazı reaksiyonunun olması beklenemez.

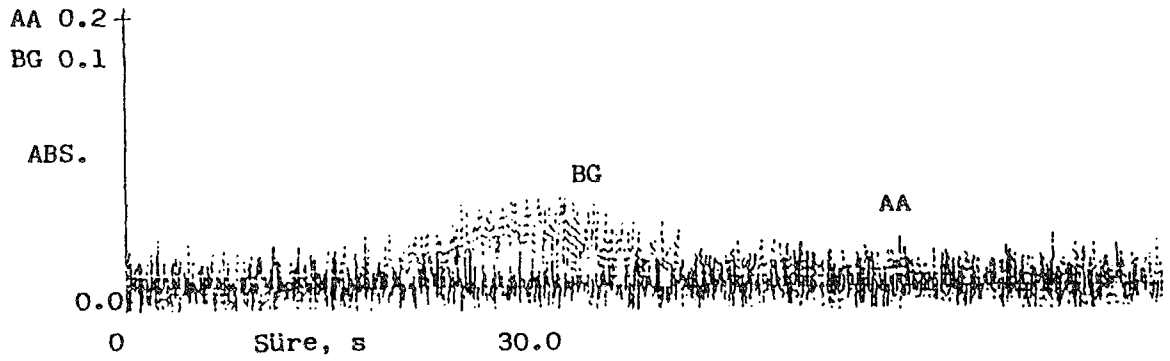
Sodyum klorür ve çinko çözeltileri karıştırılarak analiz edildiğinde gaz fazı girişimine ilave olarak yoğun faz girişi de söz konusudur. Çözeltiler karıştırıldığında absorban değerlerinde görülen azalmanın nedeni bu durumda muhtemelen çinko ile sodyum klorür arasında yoğun fazda herhangi bir sıcaklıkta (belki kurutma basamağında) bir reaksiyon sonucu uçucu çinko klorür oluşumu ve bunun 700°C'dan sonra etkin bir şekilde buharlaşmasıdır.

Çinko klorürün erime noktası 283°C ve kaynama noktası 732°C olup çinko oksitten (E.N: 1985°C) ve elementel çinkodan (E.N:420°C, K.N:911°C) daha uçucudur [80]. Çinko klorür oluştuğunda, çinko nitratın termal parçalanma ürünlerine göre (muhtemelen ZnO) fırını daha düşük atomlaşma sıcaklıklarında terk eder.

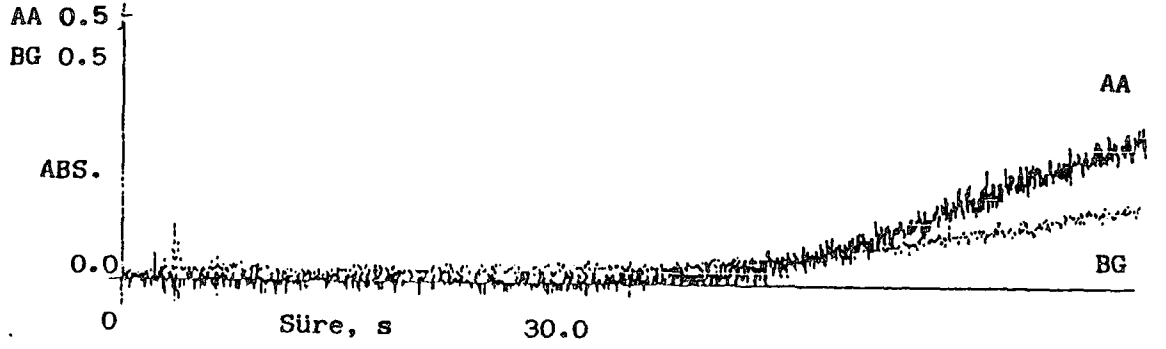
Bir seri deneyde sadece 10.000ng sodyum klorür, sadece 10.000ng çinko nitrat, her ikisinin aynı oyuğa ve ayrı oyuklara enjekte edilmeleri halinde, ayrıca sadece 10.000ng çinko klorürün ön-atomlaşma basamağında atomik ve moleküler absorpsiyon sinyalleri kaydedilmiştir. 900°C için seçilmiş olan sinyaller Şekil 4.3-4.7'de gösterilmiştir.



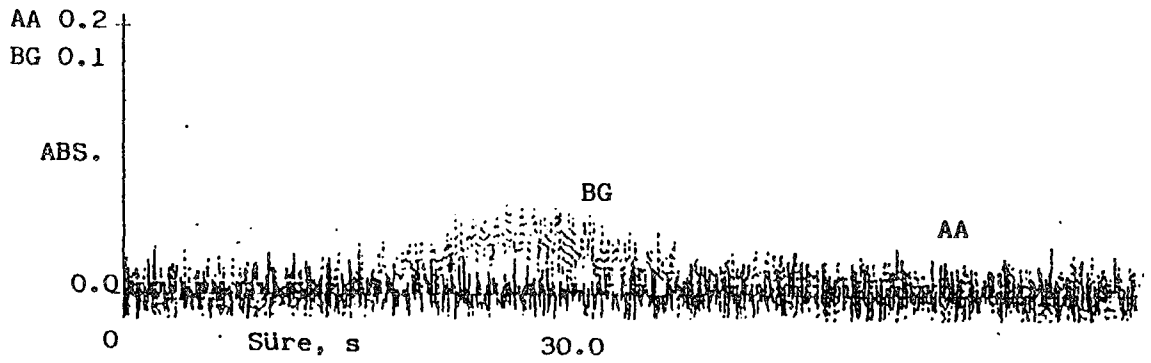
Şekil 4.3. 10 000ng sodyum klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.



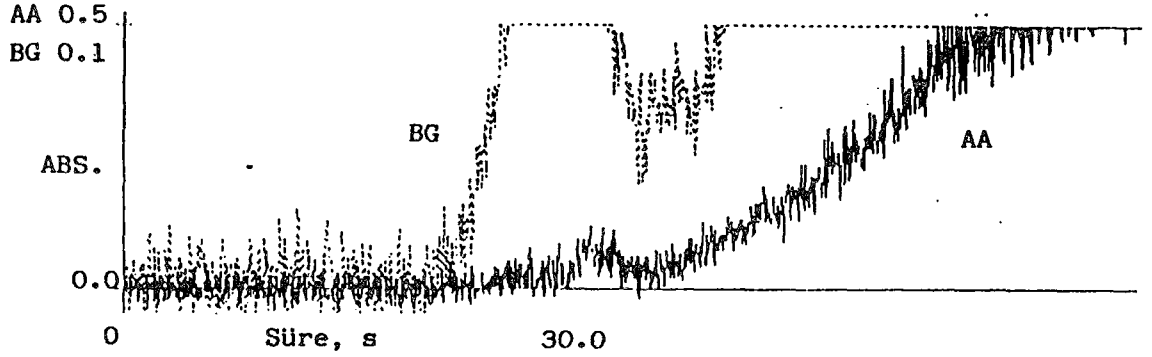
Şekil 4.4. 10 000ng çinko nitrat için ön atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.



Şekil 4.5. 10 000ng çinko nitrat ile 10 000ng sodyum klorür karışımı için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.



Şekil 4.6. 10 000ng çinko nitrat ile 10 000ng sodyum klorür platformun ayrı oyuklarında iken ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.



Şekil 4.7. 10 000ng çinko klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.

Şekillerden de görüldüğü gibi sodyum klorür, çinko nitrat ve ayrı ayrı enjekte edilen çözeltiler için önemli bir atomik ve moleküler absorpsiyon sinyali kaydedilmediği halde, çinko nitrat ve sodyum klorür karışımı için ve sadece çinko klorür için oldukça büyük sinyaller kaydedilmiştir. Moleküler ve atomik absorpsiyon sinyallerindeki büyüklük, çinko klorürün çinko okside göre daha kolay buharlaşmasından ve Zn-Cl arasındaki ayrışma enerjisinin yine Zn-O bağ enerjisine göre düşük olmasından dolayı olabilir. Sturgeon ve Chakrabarti [81] klorüründen hazırlanmış çinkoda atomlaşmanın klorürün termal parçalanmasıyla gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir ki bu da yukarıdaki varsayımı desteklemektedir. Sonuç olarak, 700°C ya da daha yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarından sonra karıştırılmış çözeltiler için absorbansta belirgin bir azalmanın görülmesi, büyük ölçüde çinko klorür oluşumuna bağlanabilir. Düşük ön-atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında çinko klorür fırın dışına

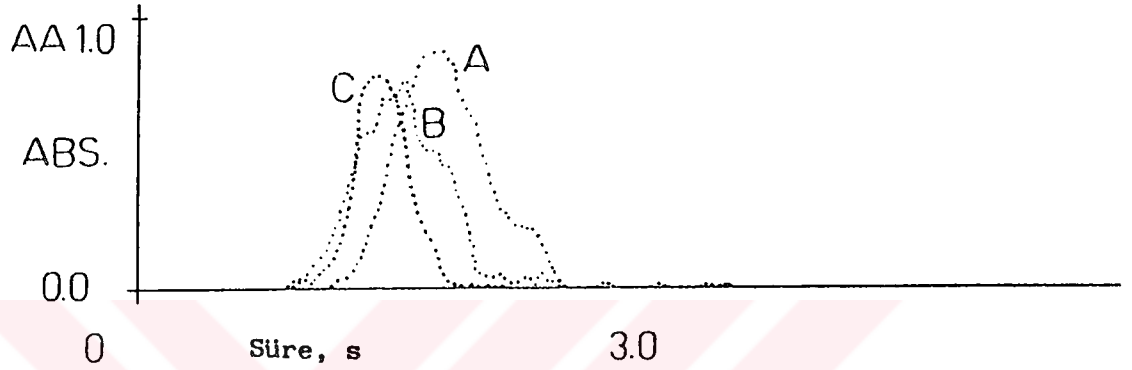
atılamamaktadır fakat bu durumda hızlı bir ısıtma nedeniyle çinko klorür moleküllerinin bir kısmı atomlaşma basamağının başlarında parçalanmadan hızlı bir şekilde buharlaşabilir. Buna ilave olarak, daha önceden de belirtildiği gibi, analiz elementi ve matriks karıştırıldıklarında sürüklenme mekanizmasının daha etkili olabileceği umulmaktadır.

Şekil 4.6'da platformun oyuklarına ayrı ayrı enjekte edilmiş çözeltilerin absorpsiyon sinyallerinin saf çinko nitrat ile aynı olması bize yoğun faz/gaz fazı reaksiyonunun olmadığını göstermektedir.

Sodyum klorür varlığında, çift oyuklu platformun oyuklarına analiz elementi ve matriks ayrı ayrı ya da birlikte enjekte edildiklerinde çinkonun atomlaşma sinyalleri saf çinkonun sinyalinden daha önce görünmektedir (Şekil 4.8).

Sodyum klorür ve çinko çözeltileri ayrı ayrı enjekte edilseler bile sinyallerin daha düşük sıcaklıklara doğru kayması bu olayın sadece $ZnCl_2$ gibi kolayca buharlaşabilen bir bileşiğin oluşumu ile açıklanamayacağını göstermektedir. Fakat çinkonun daha erken görünmesinde yoğun faz mekanizmasından ziyade başka bir mekanizma sorumlu olmalıdır. Matousek sodyum klorür varlığında kurşun piklerindeki düşük sıcaklık bölgelerine kaymanın emisyon spektroskopisinde bilinen taşıyıcı etki ya da taşıyıcı destilasyon nedeni ile ortaya çıktığını ileri sürmüştür [82]. Ayrıca Welz ve arkadaşları [83] sodyum sülfat varlığında selenyum sinyalinin daha erken ortaya çıkışını açıklamak için, sodyum sülfatın atomlaşma basamağının başlarında şiddetli ve hızlı bir şekilde buharlaşarak bir miktar selenyumu moleküler halde beraberinde gaz fazına taşıdığını (co-volatilized) ve sıcak gaz ortamında daha erken atomlaştığını ileri sürmüşlerdir. Benzer

şekilde sodyum klorürün hızla buharlaşması bir miktar çinkonun platformdan daha sıcak olan gaz fazına birlikte taşınarak girmesi atomlaşma sinyallerinin daha erken görülmesine neden olmuştur. Bununla birlikte çinko sinyalleri üzerine bu mekanizmanın etkisi çok fazla değildir.



Şekil 4.8. 200°C ön-atomlaşma ve 1800°C atomlaşma sıcaklığı kullanarak sulu ortamdaki 0,1ng çinko için absorbans sinyali. A: Yalnızca çinko, B: 0,1ng çinko ve 10.000ng sodyum klorür platformun ayrı oyuklarında, C: Sodyum klorür ve çinko karışımı.

Çinko üzerine sodyum klorürün etkisi için fiziksel hapsolma (occlusion) ve taşıyıcı mekanizma (3) üzerine şu ana kadar bir yorum yapılmadı. Bu güne kadar bu mekanizmayı önerenler tarafından analiz elementinin ön-atomlaşma basamağında değil sadece atomlaşma basamağında mikro kristaller içinde fırın dışına atıldığı ileri sürülmektedir [51,71,76-79]. Bu nedenle fiziksel hapsolma mekanizması sıcaklıktan bağımsız olarak düşünülmüştür. Bununla birlikte, eğer ön-atomlaşma basamağındaki sıcaklık matriksin kristallerinin fırın dışına atılmasına neden olacak kadar yüksek ise bu mekanizma sıcaklığa bağlı olmalıdır. Bu durumda, ön-atomlaşma sıcaklığı arttıkça (900°C gibi) daha fazla sodyum klorür kristali içinde

hapsolmuş analiz elementi ile birlikte ön-atomlaşma basamağında fırın dışına atılacaktır. Yüksek sıcaklıklarda fırın dışına fırlatılan sodyum klorür partikülleri gözle rahatça görülebilir. Düşük ön-atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında sodyum klorür kristalleri parçalanmadan sadece atomlaşma basamağında dışarı atılmaktadır, bu durum da fiziksel hapsolma mekanizmasını sıcaklıktan bağımsız hale getirmektedir. Burada problem, sodyum klorür ve çinko çözeltileri karıştırıldıklarında fiziksel hapsolma mekanizmasının sürüklenme mekanizmasından ayırt edilememesidir. Çünkü her iki girişimde de analiz elementi matriksle birlikte fırın dışına taşınmaktadır. Bu nedenle her iki mekanizmayı birarada düşünüp taşıyıcı mekanizma olarak adlandırmak uygundur.

Ayrıca ilave olarak yapılan bir seri deneyde, sodyum klorür platformun oyuklarından birine enjekte edilmiş ve 300°C ile 1000°C arasında farklı sıcaklıklarda muamele edilmiştir. Sıcaklık programı atomlaşma basamağından önce durdurulup yine aynı oyukta sodyum klorürün üzerine saf çinko çözeltisi enjekte edilerek sıcaklık-zaman programı tamamlanmıştır. 900°C dahil bütün ön-atomlaşma sıcaklıklarında çinko sinyalleri çinko ve sodyum klorürün ayrı oyuklara enjekte edildiği sırada elde edilen absorban değerlerine yaklaşmıştır (Şekil 4.1). Yapılan bu deneylerle gaz fazı reaksiyonu ve sürüklenme mekanizmalarının olması için bir neden olmadığından ancak çinko üzerine sodyum klorür girişiminin yok edilmesi ya da azaltılmasının en muhtemel nedeni fiziksel hapsolma ve yoğun faz reaksiyonları için tayin elementi ve matriksin bir arada çözeltide bulunmaları ve birlikte homojen olarak kurumalarının gerekliliğindendir.

Şu ana kadar yapılan açıklamalar Şekil 4.1'deki deneysel koşullar için geçerlidir. Ayrıca farklı matriks/analiz elementi oranlarının ve ön-atomlaşma sürelerinin ön-atomlaşma eğrileri üzerindeki etkisini incelemek için bir dizi deney yapılmıştır. Bunlardan elde edilen bir takım genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Ön-atomlaşma basamağında ayarlanan sıcaklığa çıkış süresi 10s ve bu sıcaklıkta tutma süresi 10, 20, 30 ve 40s olarak uygulandığında karışık çözeltiler için 900°C hariç Şekil 4.1'deki ön-atomlaşma eğrilerinin genel davranışında bir farklılık gözlenmemiştir. Diğer taraftan 1000, 10 000 ve 20 000ng sodyum klorür 0,1ng çinko nitrat ile karıştırıldığında 900°C 'da 10s çıkış + 10s tutma süresi için %70, 10s çıkış + 30s tutma süresi için %90 kayıp vardır.

Eğer kurutma basamağında bütün ön-atomlaşma sıcaklıklarındaki sinyallerin bastırılmasından sadece oluşan çinko klorürün buharlaşması sorumlu olsaydı, ön-atomlaşma sıcaklığı arttığında çinko absorpsiyonlarında daha fazla bir azalma olmalıydı. Bu durum 900°C da gerçekten gözlenmiştir fakat diğer düşük sıcaklıklarda böyle değildir. Çinko absorpsiyonlarının bastırılmasında çinko klorürün buharlaşmasının yanında başka bir yoğun faz mekanizması da sorumlu olmalıdır. Şekil 4.5. ve Şekil 4.7. bu tahminleri ortaya koymaktadır çünkü çinko klorürün buharlaşması nedeniyle oluşan moleküler absorpsiyon 700°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Bütün bu gözlemler göz önünde bulundurulduğunda fiziksel olarak hapsolma ve birlikte sürüklenme mekanizmalarının çinko ve sodyum klorür karışık halde atomlaştırıldığında sinyalin bastırılmasında rol oynadığı sonucuna varılabilir.

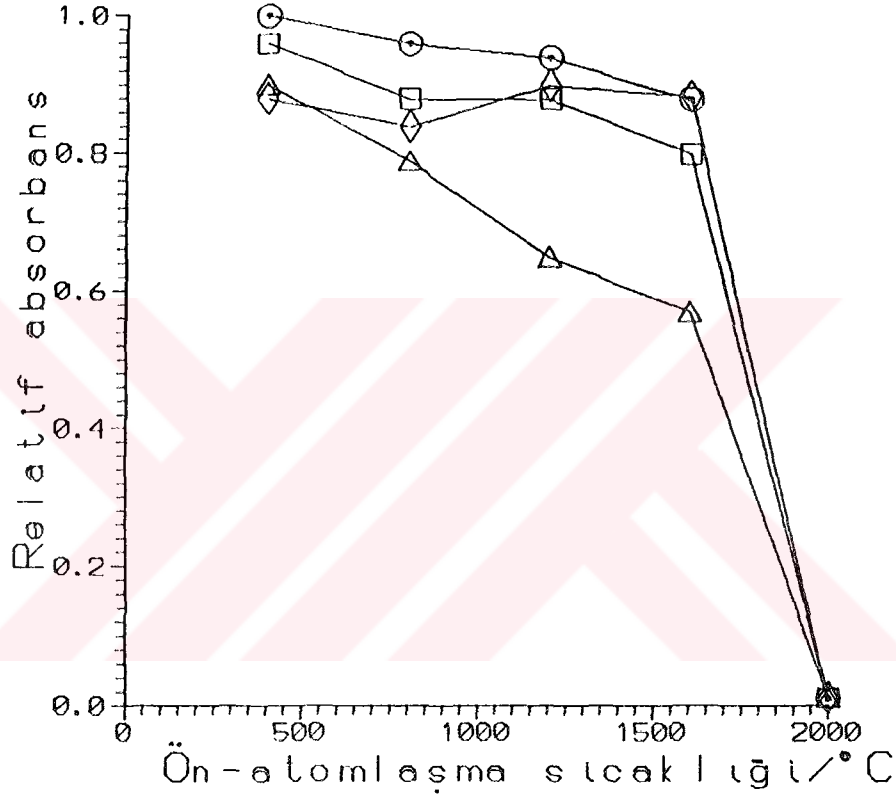
Ayrıca sodyum klorür miktarıda parametre olarak ele alındığında beklenmeyen bir şekilde absorbanstaki azalma matriks miktarından bağımsızdır. Denenen en düşük sodyum klorür miktarı (1.000ng) bile çinkoyu (0,1ng) tamamen fiziksel olarak hapsetmeye ve klorürüne dönüştürmeye yetecek kadar fazladır. Bu nedenle matriks miktarının daha fazla artırılmasının yoğun faz mekanizmaları üzerine bir etkisi yoktur. L'vov platform kullanıldığı için çinko ile klor atomları arasında gaz fazı reaksiyonun oluşma ihtimali zaten az olduğundan geriye kalan mümkün sürüklenme mekanizması da matriks miktarından bağımsız görünmektedir. Sodyum klorür miktarının çinko absorbanlarını orantılı olarak azaltmamasının diğer mümkün açıklamaları şunlar olabilir. 1)Sürüklenme mekanizması diğer mekanizmalara göre etkin olmaması, 2)Sodyum klorürün tamamının aynı anda buharlaşmamasıdır. Bütün buharlaşma proseslerinde olduğu gibi buharlaşma hızı analiz elementi miktarından ziyade yüzey alanına ve sıcaklığa bağlıdır.

4.2. Kobalt Üzerine Sodyum Klorürün Etkisi

Şekil 4.9 'da sodyum klorürün 6 000 kat fazlasında ve sulu ortamda kobalt için elde edilmiş ön-atomlaşma eğrileri görülmektedir. Grafit tüpteki sodyum klorür miktarı 60 000ng'ın üzerine çıkarılamamıştır, çünkü kobaltın atomlaşma koşullarında oluşan yüksek spektral girişimler Zeeman sistem ile bile düzeltilememiştir.

Sodyum klorür ve kobalt içeren çözeltilerin atomlaştırılmasında, sodyum klorür kobalt üzerinde sıcaklığa bağlı kuvvetli bir bastırıcı etkiye sahiptir. Öte yandan sodyum klorür ve kobalt çözeltilerinin çift oyuklu platformun ayrı oyuklarına enjeksiyonu sonucu hassasiyetteki kayıp belirgin bir şekilde daha azdır ve sıcaklıktan bağımsızdır.

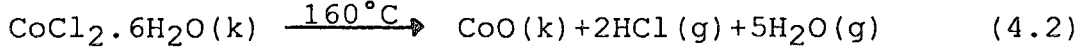
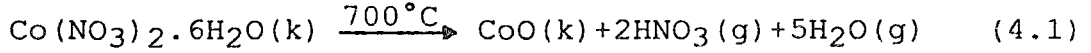
Çözeltiler karıştırılarak analiz edildiğinde hassasiyetteki kayıpların ön-atomlaşma sıcaklığı ile orantılı olarak artmasının nedeni ilk bakışta CoCl_2 (K.N.:1049°C [80]) gibi bir uçucu bileşiğin oluşması ve düşük sıcaklıklarda buharlaşmaya başlaması olarak düşünülebilir.



Şekil 4.9. 3 000ng sodyum klorür varlığında 0,5ng kobaltın ön-atomlaşma eğrileri. ○:Yalnızca kobalt, ◊:Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş sodyum klorür üzerine kobalt enjeksiyonu, □:Kobalt ve sodyum klorür platformun ayrı oyuklarında, △:Kobalt ve sodyum klorür karışımı.

Kobalt klorür ve kobalt nitratın, kobaltın görünme sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda oksidine dönüştüğü belirtilmiştir [84] ve Sturgeon ve Chakrabarti kobalt

klorür ve kobalt nitratın birbirinden farklı olmayan benzer bir atomlaşma mekanizması ile atomlaştığını ileri sürmüşlerdir [81].



Yapılan deneylerde Sturgeon ve arkadaşlarının önerilerini ve (4.1), (4.2) denklemlerini destekleyecek şekilde kobalt klorür ve nitratının her ikisi içinde aynı ön-atomlaşma eğrileri ve görünme süreleri elde edildi. Bu nedenle 160°C'in üzerinde kobaltın, klorürü halinde bulunması her ne kadar şüpheli gibi görünüyorsa da aşırı miktarda klorür varlığında kobalt klorürün meydana gelmesi mümkün olabilir.

Bu görüşü doğrulayabilmek için büyük miktarlarda yalnızca analiz elementinin, yalnızca matriksin, ikisinin aynı ve ayrı oyuklarda bulunmaları halinde, atomik ve moleküler absorpsiyon sinyalleri 1200°C'a kadar olan sıcaklıklarda ön-atomlaşma basamağında kaydedilmiştir. Eğer ön-atomlaşma basamağında uçucu bir bileşik oluşmuş olsaydı karışık çözelti için moleküler absorpsiyon sinyalleri saf tayin elementi sinyalinden daha büyük olurdu, ancak bu durum deneylerde gözlenememiştir. Bu durumda CoCl_2 'ün buharlaşması ve oluşması mümkün görünmemektedir yada bu deneyle desteklenememiştir.

Öte yandan matriks kristalleri içinde hapsolmuş analiz elementi çinkodakine benzer şekilde hem yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarında hem de atomlaşma basamağının başlarında, parçalanmadan fırın dışına atılabilir.

Ayrıca uygulanan ön-atomlaşma sıcaklığı artırıldıkça, ısıtma hızı artmaktadır. Çünkü uygulanan farklı sıcaklıklardan bağımsız olarak bu program basamağında aynı çıkış süresi (10s) kullanılmıştır. Bu durumda daha fazla sodyum klorür kristali içerisinde analiz elementi ile birlikte şiddetli bir şekilde fırın dışına atılır. Diğer taraftan, sodyum klorür 800-1200°C arasında fırını tamamen terk ettiğinden 1200°C ya da daha yüksek sıcaklıklarda sürüklenme ve gaz fazı reaksiyonunun neden olduğu hiç bir girişim beklenmemelidir. Sodyum klorür ile karıştırılmış kobalt sinyalinin yüksek sıcaklıklarda hala azalmaya devam etmesi fiziksel hapsolma ve taşınma mekanizmalarının ön-atomlaşma basamağında oluştuğunu desteklemektedir.

Sodyum klorürün henüz buharlaşmadığı düşük ön-atomlaşma sıcaklıklarında sodyum klorür kristalleri içinde hapsolmuş analiz elementi ile birlikte doğrudan atomlaşma basamağının başlarında parçalanmaksızın fırın dışına atılır. Bu mekanizmanın etkisi şüphesiz ön atomlaşma sıcaklığından bağımsızdır ve sürüklenme mekanizmasından ayırmak güçtür.

Buna ilave olarak kobalt atomik absorpsiyon sinyalinin, sodyum klorürün ilk moleküler absorpsiyon sinyalinden sonra ortaya çıkması, sodyum klorürün büyük kısmının kobalt atomlaşmadan önce buharlaştığını ve bir miktar kobaltı atomlaşma basamağının başlarında taşıyabileceğini göstermektedir.

Bütün deneysel sonuçlar analiz elementi ile sodyum klorürün karıştırılması halinde ön-atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak atomlaşma basamağının başlarında ya da ön-atomlaşma basamağı sırasında analiz elementinin bir kısmının sodyum klorür tarafından fırın dışına atıldığını desteklemektedir.

Eğer kobalt farklı ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş sodyum klorür üzerine enjekte edilerek atomlaştırılırsa, bu durumda girişim belirgin şekilde azalmaktadır ve platformun her iki oyuğuna ayrı enjekte edilen matriks ve analiz elementi için elde edilen sinyallere yaklaşmaktadır (Şekil 4.9). Bunun anlamı yoğun faz girişimlerinin, analiz elementi ve matriksin tamamen karışmaları ve belkide birlikte kurumaları halinde ortaya çıkmasıdır. Bu, fiziksel olarak hapsolme mekanizması için oldukça önemli bir parametredir, fakat sürüklenme ve gaz fazı reaksiyonları için değildir. Sodyum klorür ve kobalt platformun oyuklarına ayrı ayrı enjekte edildiklerinde ön-atomlaşma sıcaklığından bağımsız olarak kobalt sinyallerinde sadece yaklaşık %5 'lik bir kayıp vardır. Bu durum yoğun fazda uçucu bir bileşiğin oluşumu yada fiziksel hapsolmayla açıklanamamakta, çünkü her iki mekanizmada da analiz elementi ile matriks arasında sıkı bir temas gerekmektedir. Sinyaldeki azalma sürüklenme ve/veya gaz fazı reaksiyonu girişimleri nedeniyle olmalıdır, çünkü bunlar ön-atomlaşma sıcaklığından bağımsızdır ve analiz elementi ile matriks arasında bir temasın olması gerekmemektedir.

Sodyum klorürün daha az hassas olduğu dalga boyunda (330,2nm) büyük miktarda sodyum klorür için alınan atomlaşma sinyalinde gaz haldeki sodyum atomlarının klor atomları ile birlikte yine kobalt atomlarından daha önce ortaya çıktığını ve bütün atomlaşma basamağı boyunca yüksek miktarda sodyum klorürün tüpte bulunduğunu göstermektedir. Bu durum sürüklenme ve gaz fazı reaksiyonlarını desteklemektedir. Gaz fazı ve sürüklenme reaksiyonlarını birbirinden ayırmak için atomlaşma basamağında farklı ısıtma hızları ve atomlaşma sıcaklıkları uygulamanın bir rolü olmamıştır. Çünkü

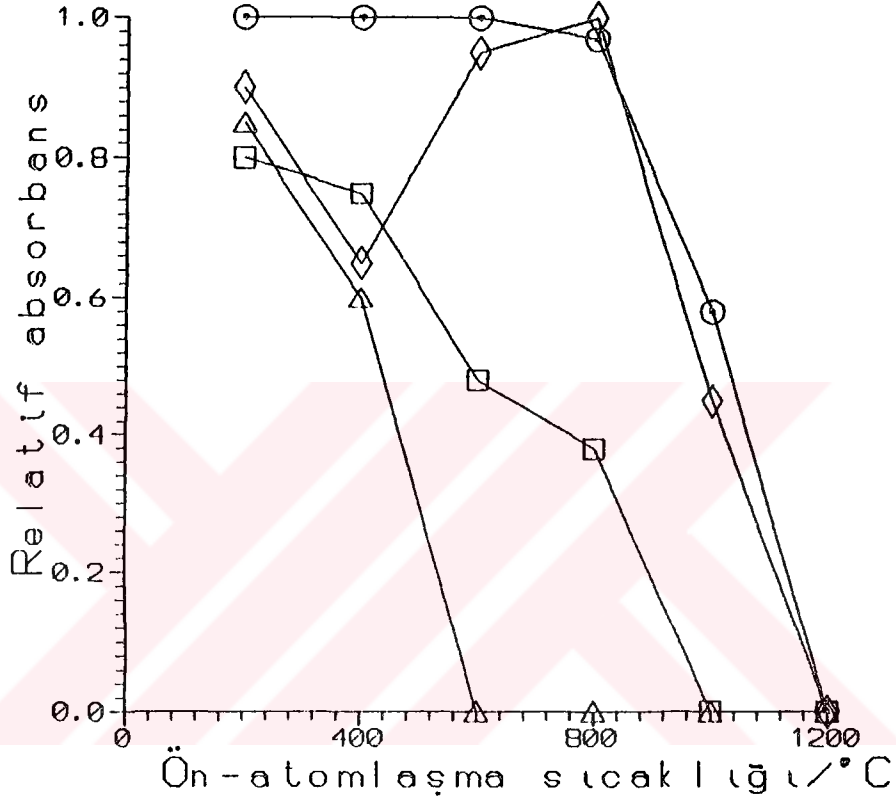
relatif absorbands değerlerinde belirgin bir farklılık yoktur.

Analiz elementi ve matriks platformun ayrı oyuklarına enjekte edilip 1200°C 'da ya da daha yüksek sıcaklıklarda muamele edildiğinde 1200°C 'da sodyum klorür buharlaştığı için hiç bir girişimin gözlenemeyeceği beklenirdi. Ancak 1200°C ve hatta 1600°C'da sinyallerde küçük ama gerçek bir azalma vardır. Bunun muhtemel nedenleri şunlardır; 1)Zemin sinyali kaydedilmediği halde tüpte eser miktarda sodyum klorürün kalması, 2)Ön-atomlaşma basamağında katı analiz elementi ile buhar haldeki sodyum klorür arasında gaz fazı/yoğun faz reaksiyonu, 3)Sodyum klorürün bir kısmının ön-atomlaşma sırasında sıçrayarak diğer oyuğa girip tayin elementi ile etkileşmesidir. Son iki ihtimal, ön-atomlaşma basamağında elde edilen sinyallerle kanıtlanamamıştır.

4.3. Çinko Üzerine Kobalt Klorürün Etkisi

Değişik deneysel koşullarda kobalt klorürün 10 000 kat fazla olduğu sulu ortamda çinko için ön atomlaşma eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. NaCl, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂.2H₂O, NiCl₂.6H₂O gibi bir seri tuz ile yapılan deneylerde en etkili olan matrikslerden biri de kobalt klorürdür. Kobalt klorürün çok az miktarı bile çinko sinyallerini kuvvetli bir şekilde bastırmaya yetmektedir. Kobalt klorür ve çinko çözeltileri karıştırıldıklarında ön-atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak kobalt klorürün çinko üzerine çok kuvvetli bastırıcı etkisi vardır. Ancak çözeltiler karıştırılmadan çift oyuklu grafit tüpün ayrı oyuklarına enjekte edildiğinde bastırıcı etki daha azdır. Daha önceden belirtildiği gibi (4.2) reaksiyona göre 160°C gibi bir düşük sıcaklıkta kobalt klorür

hekzahidratın termal hidroliz yoluyla oksidine dönüştüğü bilinmektedir [81,84].

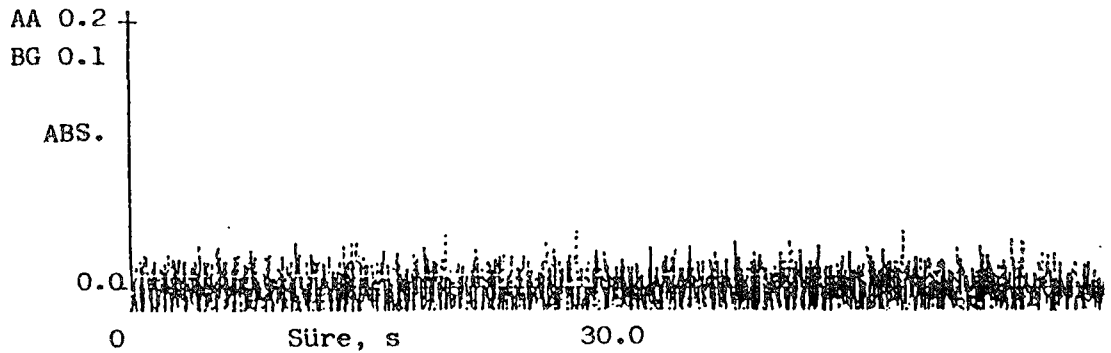


Şekil 4.10. 10 000ng kobalt klorür varlığında 0,1ng çinko için ön-atomlaşma eğrileri. O:Yalnızca çinko, ◊:Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş kobalt klorür üzerine çinko enjeksiyonu, ◻:Çinko ile kobalt klorür ayrı oyuklarda, Δ:Çinko ve kobalt klorür karışımı.

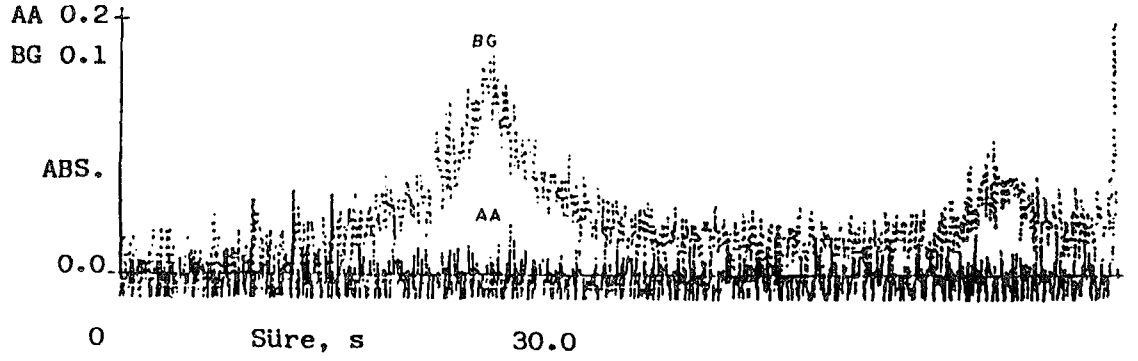
Klor, atomlaşma basamağından önce $HCl(g)$ olarak fırını terk ettiğinden çinko ile klor atomları arasındaki gaz fazı reaksiyonu pek mümkün görünmemektedir. Karışık çözeltilerde çinko sinyalleri ön-atomlaşma sıcaklığı ile orantılı olarak azalmakta,

600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda belirgin bir çinko sinyali gözlenememektedir. Bunun en muhtemel nedeni ise düşük sıcaklıklarda belkide kurutma basamağında oluşmuş olan uçucu çinko klorürün, (4.2) reaksiyonuna göre oluşan $HCl(g)$ tarafından fırın dışına sürüklenmesidir. Sıcaklık yükseldiğinde artan çinko kayıpları çinko klorürün uçuculuğunun (buhar basıncının) artması aynı zamanda daha şiddetli bir şekilde oluşan ve genleşen $HCl(g)$ ile fırın dışına daha çok taşınarak sürüklenmesidir.

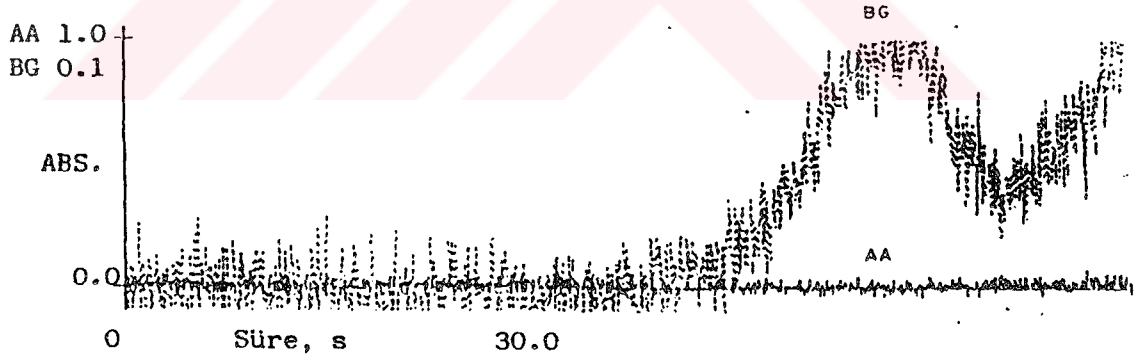
Yüksek miktarda sadece kobalt klorürün, kobalt klorür ve çinko nitrat karıştırılarak bir arada aynı oyuğa yada ayrı oyuklara enjeksiyonu için atomik absorpsiyon (AA) ve zemin absorpsiyonu (BG) sinyalleri ön-atomlaşma basamağında kaydedilmiştir. Daha önce elde edilen çinko nitrat (Şekil 4.4) ve çinko klorür (Şekil 4.7) sinyalleri de göz önüne alındığında açıkça görülmektedir ki çinko ile kobalt klorür karıştırılarak aynı veya ayrı ayrı oyuklara enjekte edildiklerinde düşük sıcaklıklarda kolay buharlaşabilen bir bileşik oluşmaktadır (Şekil 4.11-4.13).



Şekil 4.11. 5 000ng kobalt klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.

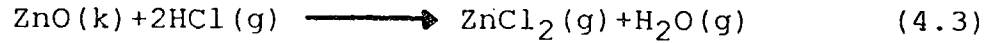


Şekil 4.12. 5 000ng çinko nitrat ile 50 000ng kobalt klorür karışımı için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.



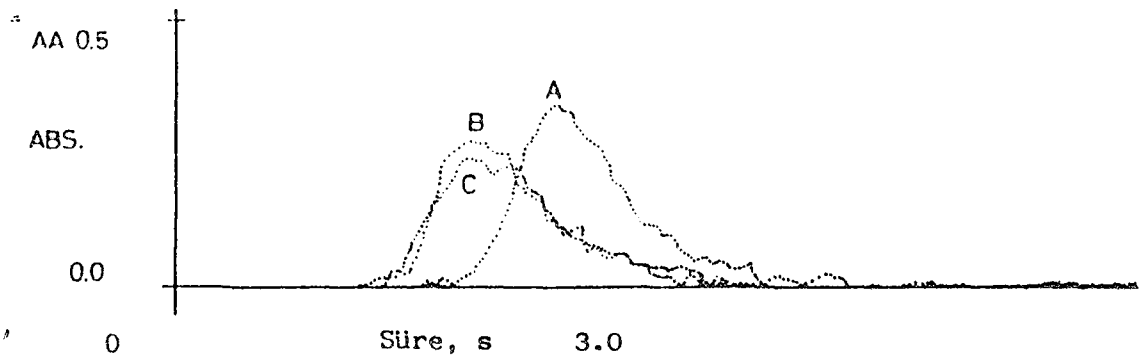
Şekil 4 13. 5 000ng çinko nitrat ve 50 000ng kobalt klorür platformun ayrı oyuklarında iken ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre 10+20s.

Çinko ile kobalt klorür ayrı oyuklara enjekte edildiğinde aralarında yoğun faz reaksiyonu mümkün değildir. Ancak Şekil 4.13'de görüldüğü gibi güçlü bir moleküler absorpsiyon sinyalinin olması muhtemelen kolay buharlaşabilen bir bileşikten dolayıdır. Bunun tek açıklaması, (4.2) reaksiyonuna göre oluşan HCl(g) ile analiz elementi (muhtemelen ZnO) arasında gaz fazı/yoğun faz reaksiyonuyla uçucu çinko klorürün aşağıdaki dengeye göre oluşmasıdır.



Oluşmuş olan ZnCl_2 daha sonra yüksek sıcaklıklarda HCl(g) ile birlikte uzaklaşmaktadır. Eğer, örneğin, 200°C gibi bir düşük ön-atomlaşma sıcaklığı uygulanırsa ZnCl_2 buharlaşmadan tüp içinde kalır fakat atomlaşma basamağında hızla buharlaşır.

Şekil 4.14'deki zaman-absorbans sinyallerine incelendiğinde, çinko ile kobalt klorür çözeltileri ayrı oyuklara veya karıştırılarak aynı oyuğa enjekte edildiğinde her iki durumda da çinkonun saf çinkoya göre daha önce atomlaşmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 4.14. 200°C ön-atomlaşma ve 1800°C atomlaşma sıcaklığı kullanarak sulu ortamdaki 10ng çinko için absorbans sinyalleri. A: Yalnızca çinko, B :Çinko ve 100 000ng kobalt klorür platformun ayrı oyuklarında, C: Çinko ile kobalt klorür karışımı.

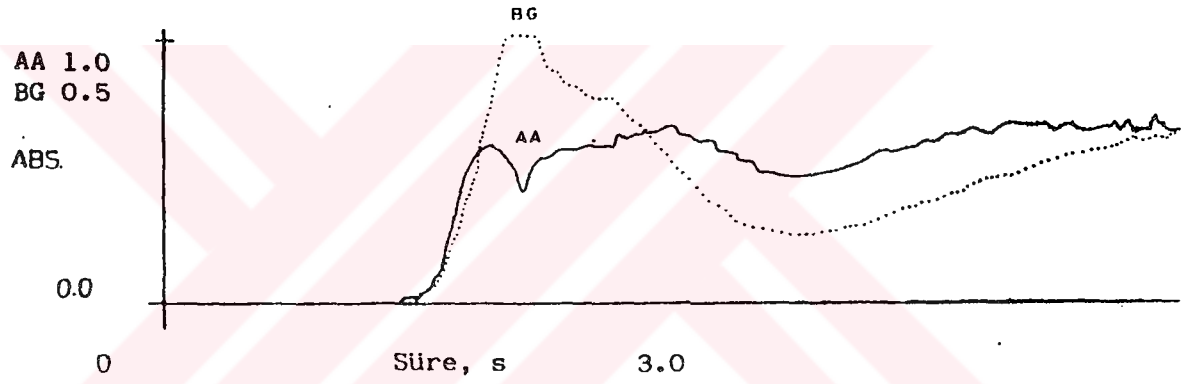
Bu durum kolay buharlaşabilen muhtemelen ZnCl_2 gibi bir bileşiğin oluştuğu gerçeğini desteklemektedir. Literatür verilerine göre de ayrıca klorüründen hazırlanmış çinkonun atomlaşma sıcaklığı nitratınıninkinden 150°C daha düşüktür [81].

Bir seri deneyde önce kobalt klorür çift oyuklu platformun oyuklarından birisine enjekte edilip sonra çeşitli ön-atomlaşma sıcaklıklarında kurutulmuştur. Program atomlaşma basamağından önce durdurulmuş ve çinko çözeltisi de aynı oyuğa enjekte edildikten sonra tam program kullanarak atomlaştırma işlemi yapılmıştır (Şekil 4.10). Kobalt klorür çözeltisi 200 , 400 ve 600°C da ön-atomlaşmaya maruz bırakıldığında çinkonun absorbens değerlerinde saf çinko absorbensına göre %10-25 düşme vardır. Bununla birlikte kobalt klorür 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda muamele edildiğinde saf çinko çözeltisi ile aynı absorbenslar elde edilmiştir. Bu durum, bize kobalt klorürün 160°C 'da tamamen oksidine dönüşmediğini ve yaklaşık 800°C ' kadar kısmen klorürü şeklinde tüpte kaldığını ve ayrıca CoO 'in çinko üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

%1'lik nitrat asidi içeren çözeltiler kullanarak yapılan deneylerde kobalt klorürün neden olduğu girişime rastlanılmamaktadır. Nitrik asit içeren kobalt klorür çözeltisi düşük sıcaklıklarda ve büyük olasılıkla kurutma basamağında oksidine dönüşmektedir. Çinko nitrat 350°C 'den daha düşük sıcaklıklarda oksidine dönüşmediğinden [84] hidrojen klorür çinko ile reaksiyona giremez. Bu düşüncüyü desteklemek için %1 HCl içeren çinko çözeltisinin bütün ön-atomlaşma sıcaklıklarındaki eğrileri incelendiğinde hiç bir girişim gözlenmemiştir. Bu durumda düşük sıcaklıklarda buharlaşan hidrojen klorür herhangi bir girişime yada çinko klorür oluşumuna neden olmaz. Sonuç olarak

burada gözlenen girişimler klorür yada onun parçalanma ürünlerinden ötürüdür.

Düşük ön-atomlaşma sıcaklıklarında kobalt klorür oksidine tamamen dönüşmediğinden gaz fazı ve sürüklenme mekanizmalarının her ikisi birden gerçekleşebilir. Çinko çalışma şartlarında 240,7nm'de kobalt oyuk katot lambası kullanarak 10 000ng kobalt klorürün 200°C'lık ön-atomlaşma uygulayarak alınan atomik ve zemin absorpsiyon sinyalleri çinko ile aynı anda görünmektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Çinko atomlaşma şartlarında kobalt oyuk katot lambası kullanarak 10 000ng kobalt klorürün atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri. Ön-atomlaşma sıcaklığı 200°C.

Kobalt atomlarının (muhtemelen klor atomları) ile birlikte atomlaşma basamağı boyunca yüksek miktarda tüp içinde kalması, hızla genleşen matriksle birlikte analiz elementinin tüpten sürüklenmesine ve ayrıca çinko ve klor atomları arasında gaz fazı reaksiyonuna neden olabilir. Ön-atomlaşma sıcaklığı artırıldığında atomik ve zemin absorpsiyon sinyallerinin başlangıç kısmı yavaş yavaş azalmakta ve 600°C'nin üzerinde tamamen yok olmaktadır. Bunun sonucu olarak da atomik

ve zemin absorpsiyon sinyalleri çinko sinyalinden daha geç ortaya çıkmaktadır. Daha önceden de belirtildiği gibi kobalt klorür düşük ön-atomlaşma sıcaklıklarında tamamen oksidine dönüşmemekte ve atomlaşma basamağının başında hızla parçalanmaktadır.

Gaz fazı ile sürüklenme mekanizmalarını birbirinden ayırmak için atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızı düşürülmüştür. Bu durumda daha fazla gaz fazı reaksiyonun olması fakat sürüklenmenin azalması beklenmelidir. Ancak sıcaklık grafiğinde belirgin bir farklılık gözlenemediğinden her iki mekanizmayı birbirinden ayırt etmek mümkün değildir.

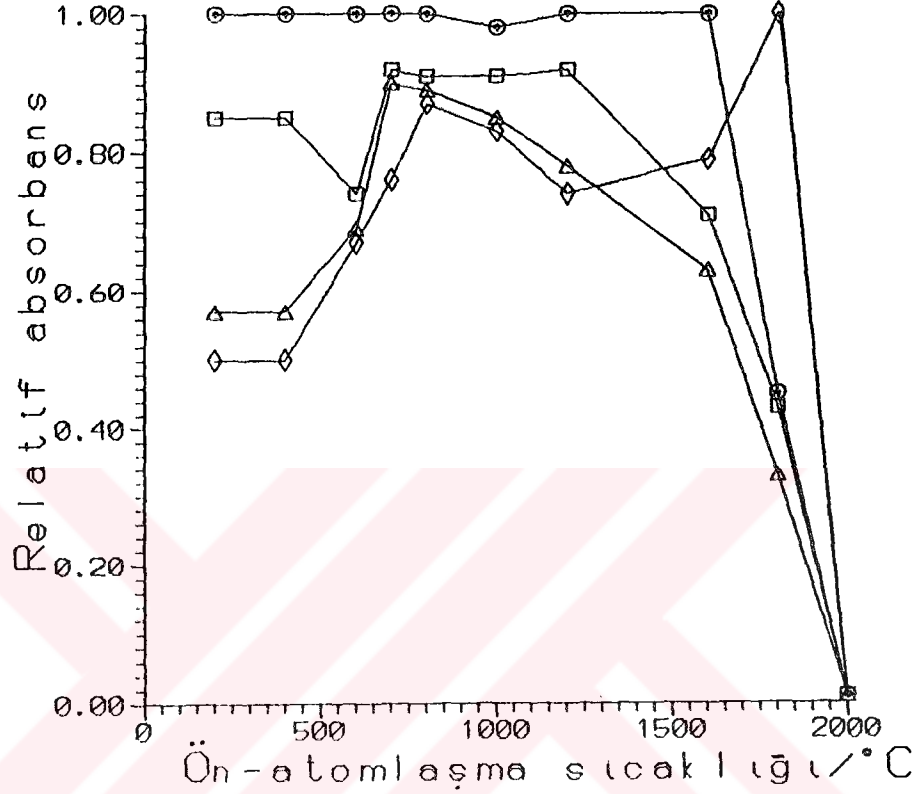
4.4. Kobalt Üzerine Nikel Klorürün Etkisi

Şekil 4.16'da nikel klorür heksahidratın 10.000 kat fazla olduğu ortamda kobaltın ön-atomlaşma sıcaklığına karşı relatif absorbens grafiği görülmektedir. Kobalt ve nikel klorür çözeltileri karıştırılarak enjekte edildiğinde 200 ve 400°C'daki ön-atomlaşma sıcaklıklarında kobaltın absorbens değerlerinde belirgin bir azalma vardır.

Düşük ön-atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doğrudan atomlaşma basamağında ayrışacaktır ve matriksin genleşmesi ile analiz elementi tüpten sürüklenecektir. Bu durum absorbens sinyallerinde düşüşe neden olacaktır. Bu etki hem önceden karıştırılmış hem de oyuklara ayrı ayrı enjekte edilmiş çözeltiler için beklenmekle birlikte karıştırılmış çözeltiler için daha etkili olmalıdır [73].

Büyük miktarlarda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kobaltın atomlaşma programında atomlaştırıldığı zaman gerek BG ve gerekse AA sinyalleri kobalt sinyali görünmeden önce elde

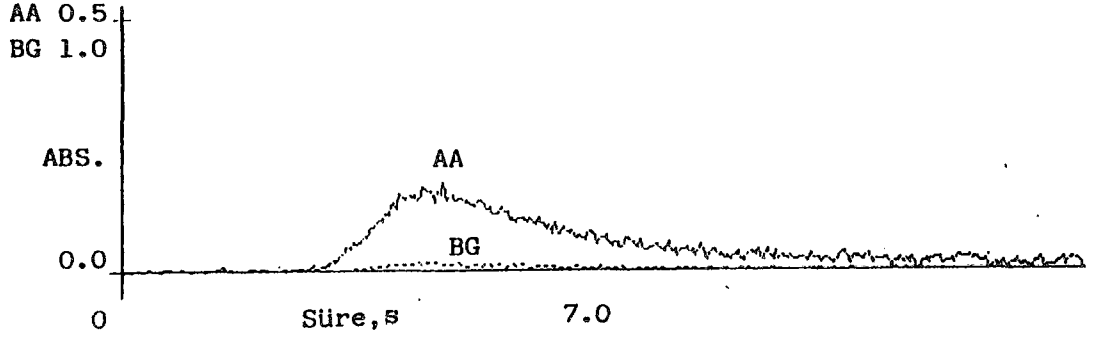
edilmekte ve bu sinyaller tüm atomlaşma basamağı boyunca devam etmektedir (Şekil 4.17-4.18).



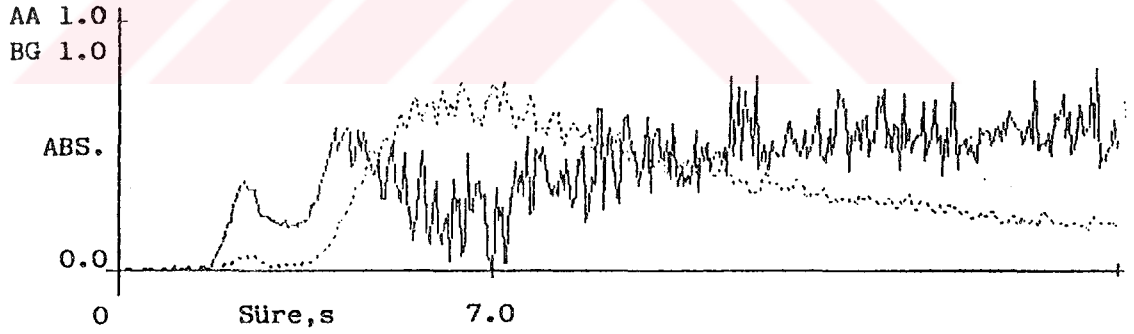
Şekil 4.16. 5 000ng nikel klorür varlığında 0,5ng kobalt için ön-atomlaşma eğrileri. O: Yalnızca kobalt, ◊: Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş nikel klorür üzerine kobalt enjeksiyonu, ◻: Kobalt ve nikel klorür platformun ayrı oyuklarında, Δ: Kobalt ve nikel klorür karışımı.

Bu durum, atomlaşma basamağında matriksin parçalanma ürünleri olan nikel, klor ve oksijen atomları yanında çeşitli moleküllerin bol miktarda var olduğunu ortaya koyarak kobalt ile matriksin parçalanma ürünleri arasında gaz fazı reaksiyonu veya analiz elementinin buharlaşan matriks veya parçalanma ürünleri

tarafından fırın dışına sürüklenme mekanizmaları için gerekli şartların mevcut olduğunu göstermektedir.



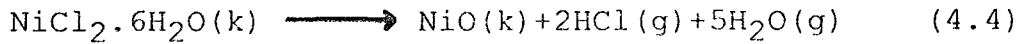
Şekil 4.17. 200°C ön-atomlaşma ve 2500°C atomlaşma sıcaklığı uygulayarak sulu ortamdaki 0,5ng kobalt için absorbans sinyali.



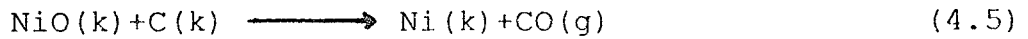
Şekil 4.18. Kobalt çalışma şartlarında 305,1nm nikel hattında 100ng nikel klorür için atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri. Ön-atomlaşma sıcaklığı 200°C.

L'vov platform kullanılması, yüksek bir ısıtma hızı ve kobaltın yüksek atomlaşma sıcaklığı gibi faktörlere rağmen Co-Cl bağ enerjisi (94 kcal/mol [80]) tüpün özellikle soğuk uçlarında az da olsa gaz fazı reaksiyonunun oluşması için yeterlidir. Kobalt ile matriks ayrışma ürünlerinin gaz fazında hızla karışacağı gözönünde bulundurularak bu tür gaz fazı girişimi, karışık çözelti veya platformun ayrı oyuklarına enjekte edilmiş kobalt ve nikel klorür çözeltileri için hemen hemen aynı olurdu. Ancak şekilde görüldüğü gibi durum böyle değildir. Kobalt ve klorür ayrı oyukta yer aldığında çok daha büyük absorbanlar elde edilmektedir. Bütün bu gözlemlere dayanarak 600°C'den daha düşük ön-atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında kobaltın matriksle birlikte fırın dışına sürüklenmesinin hassasiyetin azalmasında önemli bir rol oynadığı sonucuna varılabilir.

Ön-atomlaşma sıcaklığı 600°C'nin üstüne çıkarıldığında karıştırılmış çözeltinin absorbanında bir artış gözlenmektedir. Diğer taraftan absorbanstaki bu artış ayrı oyuklara enjekte edilen çözeltiler için oldukça küçüktür. 600°C civarında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ termal hidroliz sonucu NiO 'e dönüşmektedir [73,81,84].



Ayrıca yüksek sıcaklıklarda $\text{NiO}(\text{k})$ karbon tarafından indirgenebilmektedir [81].



Ayrıca düşük sıcaklıklarda oluşan moleküler absorpsiyon pikinin 600°C'de oldukça azalarak 700°C'de tamamen yok olması $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 600°C'den itibaren yeni bir bileşiğe dönüştüğünü gösterir.

Bu amaçla yapılan bir seri deneyde önce nikel klorür oyuklardan birine enjekte edilerek çeşitli sıcaklıklarda muamele edilmiş ve daha sonra program durdurularak üzerine kobalt enjekte edilmiş 400°C'da ön-atomlaşma sıcaklığı uygulayarak atomlaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu deneyle ilgili matrikse uygulanan ön-atomlaşma sıcaklığına karşı çizilen kobalt absorbands eğrisi karışık çözelti için elde edilen eğri ile 1200°C kadar hemen hemen aynıdır. Bu durum düşük ön-atomlaşma sıcaklığı uygulandığında kobalt ile girişim yapan nikel klorürün 600°C'dan itibaren (4.4) ve (4.5) reaksiyonlarına göre çok daha az girişime neden olan türüne, muhtemelen NiO ve çok yüksek sıcaklıklarda ise Ni(k)'e dönüştüğünü göstermektedir.

Atomlaşma basamağından önce klorürün HCl(g)'ı olarak atomlaştırıcıdan uzaklaşması nedeniyle kobalt ile klor arasında bir gaz fazı reaksiyonu beklenemez. Buna ilave olarak NiO'in ayrışması veya Ni'in elementel halde atomlaşması nedeniyle sürüklenme mekanizmasının NiCl₂.6H₂O'ün ki kadar etkin olması beklenemez. Çünkü nikelin elementel halden atomlaşması veya NiO'in buharlaşması veya ayrışması sonucu gaz fazı ürünlerinin oluşumu NiCl₂.6H₂O'deki kadar şiddetli ve hızlı değildir. Şekil 4.17 ve 4.18'de görüldüğü gibi NiCl₂.6H₂O daha erken buharlaşmaya ve ayrışmaya başlamakta ve bu da sürüklenmeyi artırmaktadır. Bu nedenle karışık çözeltilerde kobalt sinyalleri 600°C'dan itibaren belirgin bir şekilde artmaktadır ve bu gözlem ayrı ayrı enjekte edilmiş çözeltiler için de aynıdır. Nikel klorür ve kobalt çözeltileri, ayrı oyuklara enjekte edildiklerinde ön-atomlaşma sıcaklıkları 200 ve 400°C olarak uygulanırsa, elde edilen kobalt absorbands değerleri orijinallere göre %15 daha düşüktür. Ön-atomlaşma sıcaklığı 600°C'ın üzerinde tutulduğu zaman kobalt absorbandsları biraz

artarak orijinal kobalt eğrisinden %10 kadar daha az olmakta ve bu durum 1200°C'a kadar devam etmektedir. Sonuç olarak düşük sıcaklıklarda karıştırılmış çözeltilerde, ayrı enjekte edilmiş çözeltilere göre kuvvetli bir bastırıcı etki görülmesinin nedeni, ilk bakışta beklendiği gibi bir yoğun faz girişimi değil $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün atomlaşma basamağında hızla ayrışması sonucu meydana gelen ürünlerin kobalt atomlarını sürüklenme mekanizmasının daha etkin olarak kendini hissettirmesindendir. Düşük ön-atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında karışık çözeltilerde gözlenen erken bir ön pikin nedeni, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün hızla buharlaşıp ayrışması sırasında bir miktar kobaltı absorpsiyonun olduğu sıcak gaz fazı ortamına hızlı bir şekilde taşınmasıdır. Sıcak gaz fazı ortamına hızla gelen kobalt atomları veya bu sıcak ortamda hızla ayrışan moleküller erken ön pik görülmesine neden olmaktadır. Bu görüş aynı zamanda sürüklenme mekanizmasını desteklemektedir. Buna karşılık, 600°C'dan itibaren kobalt ve nikel klorürün karıştırılarak veya ayrı ayrı enjekte edilmesi halinde hemen hemen aynı olan ve orijinal kobalt absorpsiyonlarından yaklaşık %10 daha az bir absorpsiyon elde edilmesine neden olan etkinin kaynağı için kesin bir sonuca varmak oldukça zordur. Her iki durum için sinyallerde aynı oranda bir azalma elde edilmesi ve bunun 1200°C'a kadar ki sıcaklıklarda değişmemesi girişimin atomlaşma basamağı sırasında meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Bu etki muhtemelen atomlaşma basamağında gaz fazında bol miktarda bulunan Ni(g) , O(g) , NiO(g) ve CO(g) gibi matriks ürünlerinin kobalt atomlarını fırın dışına sürüklemesi ve/veya özellikle atomik türlerin kobalt atomları ile gaz fazı reaksiyonu vermesidir. Diğer bir ihtimal, nikel klorürün bir kısmının termal hidroliz olurken, bir kısmının kristal suyunu kaybetmesi ile NiCl_2 halinde bulunması ve bunun atomlaşma basamağında, ön-atomlaşma sıcaklığından bağımsız girişime neden olmasıdır.

Deneyler %0,2 (ağırlık/hacim) nitrik asit varlığında yapıldığında, hem önceden karıştırılan hem de ayrı oyuklara enjekte edilen nikel klorür ve kobalt çözeltileri için bütün ön-atomlaşma sıcaklıklarında, matrikssiz kobalta göre %10 daha düşük absorbanslar elde edilmiştir. Bu değer daha önce, nitrik asitsiz ortamda karıştırılarak ve ayrı ayrı enjekte edilmiş çözeltilerde 600°C'in üzerindeki ön-atomlaşma sıcaklıkları için klorun uzaklaştığı şartlarda elde edilenle aynıdır. Nitrik asit varlığında, nikel klorür düşük sıcaklıklarda ve belki kurutma sırasında kolayca oksidine dönüşür [71,73]. Bu durum nikel klorürün zemin absorpsiyon (BG) pikinin nitrik asit varlığında kaybolmasıyla da ayrıca desteklenmektedir. 200 ve 400°C'da ortamda klor kalmadığından, atomlaşma basamağı sırasında şiddetli bir ayrışma ve dolayısı ile sürüklenme mekanizması beklenemez. Ayrıca ortamda klor kalmadığından klor ile kobalt arasında gaz fazı reaksiyonu da beklenemez. Sonuç olarak gerek asitli gerekse asitsiz ortamda %10 civarında görülen azalma özellikle nikel oksidin veya bir kısmı oksidine dönüşmemiş susuz nikel klorürün ayrışma ürünleri ile kobalt arasındaki gaz fazı reaksiyonu veya kobaltın bu türler tarafından sürüklenmesi nedeniyle olabilir. 1200 ile 1800°C arasındaki sıcaklıklarda karıştırılarak ya da ayrı ayrı enjekte edilen çözeltilerdeki kobalt absorbansında kayıplar artmaktadır. Sıcaklıkla artan kayıplar için en muhtemel açıklama kayıpların ön-atomlaşma sırasında meydana geldiğidir.

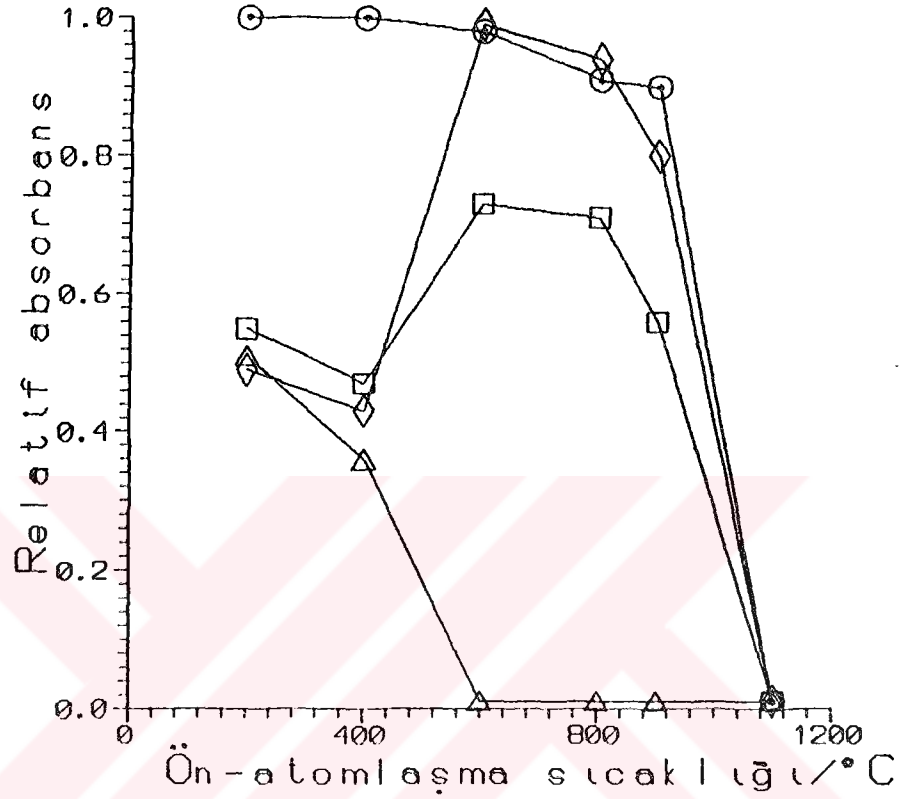
Kobalt, aşırı nikel klorür varlığında oksidine tamamen dönüşmeyip bir kısmı klorürü halinde kalabilir ve yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak fırın dışına sürüklenir. Ayrı ayrı enjeksiyonlarda, kobalt absorbans değerlerinin azalmasına neden oyuklardan birinde oluşan HCl(g)'nin diğer oyuktaki analiz elementi ile reaksiyonu sonucunda yani yoğun faz/gaz fazı reaksiyonu ile de

kobalt klorür meydana gelebilir [73]. Herhangi bir şekilde oluşabilecek CoCl_2 (K.N:1049°C, E.N:724°C [80]) düşük sıcaklıklarda henüz yoğun fazda iken, yüksek sıcaklıklarda buharlaşıp uzaklaşmaya başlar. 1000°C'in üzerindeki sıcaklıklarda gittikçe artan kayıplar CoCl_2 'ün sıcaklıkla daha çok buharlaşmasına ve daha hızlı ve şiddetli oluşan ve genleşen HCl(g) akısının daha çok analiz elementini fırın dışına taşımasına bağlanabilir. Bütün ön-atomlaşma sıcaklıkları için aynı artış zamanı (10s) uygulandığından, ön-atomlaşma sıcaklığı arttıkça daha hızlı ısıtma hızı uygulanmış olmaktadır. Bunun sonucu oluşan HCl 'in genleşme ve CoCl_2 'ü sürüklemeye hızının artması nedeniyle bu basamaktaki kayıpların artması beklenebilir. Ön-atomlaşma sıcaklığındaki bu sürüklemeye mekanizmasına, 973°C'de süblime olan nikel klorürün [80] taşıyıcı etkisinin ve (4.5) reaksiyonundan elde edilen CO ve Ni'linde katkıda bulunabileceği düşünülmelidir. Ayrıca ön-atomlaşma sıcaklığı arttıkça buharlaşan CoCl_2 'ün fırının soğuk uçlarında yoğunlaşması ihtimali azalır.

4.5. Çinko Üzerine Nikel Klorürün Etkisi

Ön-atomlaşma sıcaklıklarına bağlı olarak 50ng çinko üzerine klorüründen hazırlanmış 5.000ng nikelin etkisi Şekil 4.19'da görülmektedir. Analiz elementi ve matriks karıştırıldıklarında, 200°C'den daha yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarında nikel klorürün çinko sinyalini bastırıcı etkisi sıcaklıkla gittikçe artmaktadır. Öyleki 200°C'da çinko absorbandsındaki azalma %50 civarında iken 400°C'da %65'dir. 600°C'da ve daha yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarında hiç bir çinko sinyali gözlenmemiştir. Buna karşılık analiz elementi ve matriks ayrı oyuklara enjekte edildiklerinde 200°C'da yaklaşık karışık çözeltilerdeki kadar olan bir azalma (%45) 400°C'da %50'ye çıkmakta, ancak daha sonra artan

sıcaklıkla etki azalarak 600 ve 800°C'de %30'a düşmektedir.



Şekil 4.19. 5 000ng nikel klorür varlığında 50ng çinko için ön-atomlaşma eğrileri. O: Yalnızca çinko, ◊: Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş nikel klorür üzerine çinko enjeksiyonu, □: Çinko ve nikel klorür platformun ayrı oyuklarında, Δ: Nikel klorür ve çinko karışımı.

200°C'da, birlikte ve ayrı oyuklara enjekte edilen çinko ve nikel klorür için gözlenen aynı orandaki girişimin nedeni nikel klorürün atomlaşma basamağında ayrışması sonucu oluşan klor gazı atomları ile çinko atomları arasında muhtemelen bir gaz fazı reaksiyonu ve/veya çinkonun yine atomlaşma basamağında hızla

parçalanan ve genişleyen matriks ürünleri ile birlikte fırın dışına sürüklenmesidir.

Bu iki mekanizmayı birbirinden ayırt etmek veya hangisinin daha baskın olduğunu gözleyebilmek için yapılan bir seri deneyde 200°C ön-atomlaşma ve 1800-2500°C arasındaki atomlaşma sıcaklıkları uygulandığında karışık çözeltiler için çinko absorbands değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu durum L'vov platform kullanılmasına rağmen gaz fazı reaksiyonunun varlığını ve en azından sürüklenme mekanizmasından daha baskın olduğunu göstermiştir.

Ancak çinko sinyallerindeki ön-atomlaşma sıcaklığı ile orantılı azalmanın nedeni muhtemelen bu basamakta uçucu bir çinko bileşiğinin oluşumundandır. Daha önce tartışıldığı gibi, aşırı klorür varlığında çinko, klorürüne dönüşerek $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün termal hidrolizi ile oluşan HCl(g) ile fırın dışına sürüklenmelidir. Literatürde de belirtildiği gibi nikel klorür (4.4) reaksiyonu gereğince oksidine dönüşmektedir. Sıcaklık arttıkça bu reaksiyonun verimi artarak daha çok ve daha hızlı bir şekilde HCl(g) oluşmaktadır. Artan sıcaklığın aynı zamanda buharlaşan ZnCl_2 miktarını da artırması beklenir. Sonuç olarak artan ön-atomlaşma sıcaklığı ile daha çok buharlaşan ZnCl_2 daha çok oluşan ve daha hızlı genişleyen HCl(g) tarafından o kadar etkin bir şekilde fırın dışına sürüklenmektedir ki 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda fırında hiç çinko kalmamaktadır.

Şüphesiz gaz fazı reaksiyonuna veya sürüklenme mekanizmasına neden olan nikel klorürün termal hidrolizle atomlaşma öncesi oksidine dönüşmesi bu girişimlerin etkisinin yok olması nedeniyle absorbandslarda artış beklenebilir. Buna rağmen karışık çözeltiler için ön-atomlaşma sıcaklığı ile absorbandsların hızla azalıp 600°C'da zemin değerine

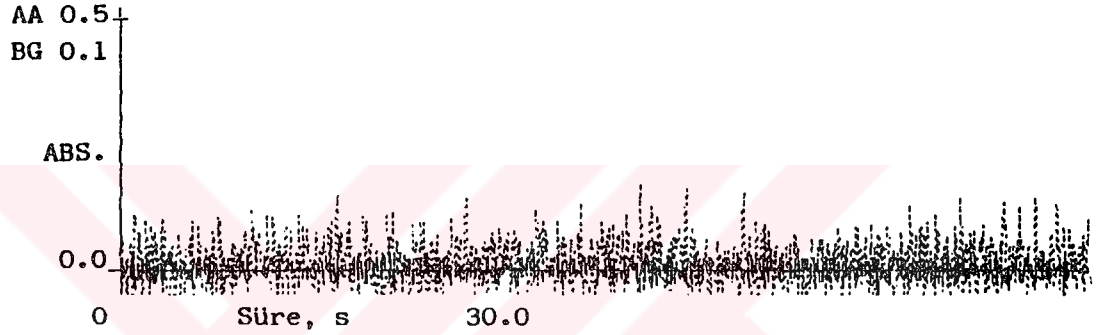
düşmesi çinkonun HCl(g) ile sürüklenme mekanizmasının çok daha etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Aşağıdaki açıklamalar matriks ve çinko ayrı oyuklara enjekte edildikleri zaman elde edilen ön-atomlaşma eğrisinde uygundur. Gaz fazı ve/veya sürüklenme mekanizmalarına neden olan nikel klorürün termal hidrolizi sonucu oksidine dönüşmesi ve klorun ortamdaki uzaklaşması ile atomlaşma basamağında girişime neden olan türler ortadan kalktığından beklendiği gibi absorbandsa bir artış gözlenmektedir. Ancak bu artış sonucu absorbandslar yine de saf çinko değerlerine ulaşmamaktadır. %30 'luk bastırıcı etki hala vardır. Bunun nedeni (4.4) reaksiyonuna göre oluşan HCl(g) 'in diğer oyuktaki analiz maddesiyle gaz fazı/yoğun faz reaksiyonuna girerek uçucu ZnCl_2 oluşturmaktadır.

Sonuç olarak bir taraftan çinko absorbandsını artıran diğer taraftan da azaltan etkilerle ayrı enjeksiyonlar için Şekil.4.19'daki eğri elde edilmektedir. Eğride görülen 900°C 'daki azalma ZnCl_2 'ün çok etkin bir şekilde fırın dışına sürüklenmesi nedeniyle olabilir.

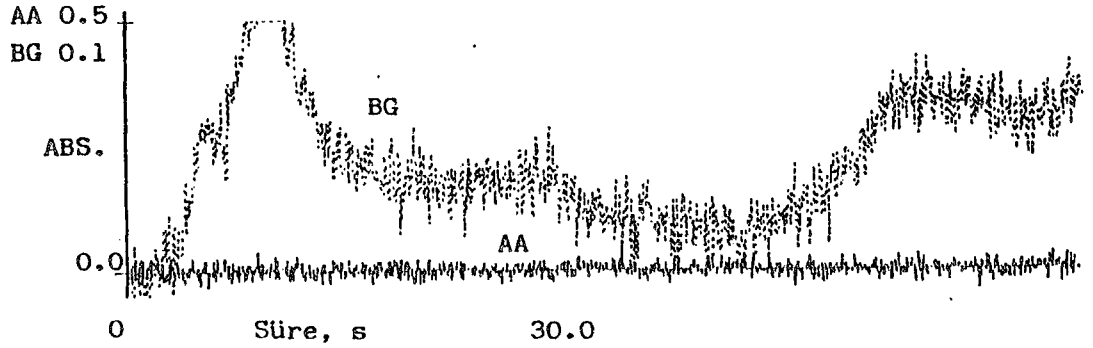
Bu önerileri desteklemek için matriks oyuklardan birine enjekte edilmiş, ön-atomlaşma sıcaklığı uygulayarak kurutulmuş ve program durdurularak platformun soğuması beklenmiştir. Daha sonra da aynı oyuğa ya da diğer oyuğa çinko enjekte edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen absorbands değerleri 600°C 'dan sonra saf çinko ile aynıdır. Beklendiği gibi girişimi yapan nikel klorürün önceden oksidine dönüştürülmesi girişimlerin ortadan kaldırılmasına neden olmuştur.

Ayrıca başka bir grup deneyde büyük miktarlarda sadece nikel klorürü (Şekil 4.20), çinko nitrat ve nikel klorürü karıştırarak platformun aynı oyuğuna (Şekil 4.21) ve yine bu iki çözeltiyi karıştırmadan

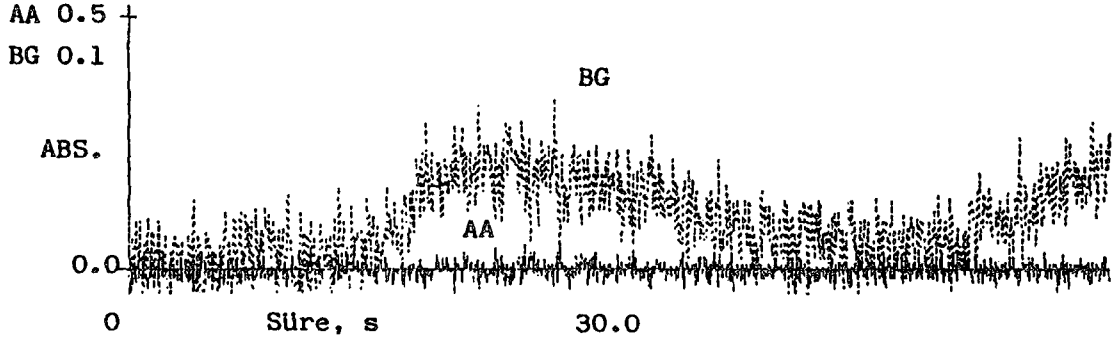
ayrı oyuklara (Şekil 4.22) enjekte ederek 900°C ön-atomlaşma sıcaklığında eğriler alınmıştır. Nikel klorür için elde edilen eğride hiç bir moleküler absorpsiyon piki gözlenmemesine rağmen karışık ve ayrı enjekte edilen çözeltilerdeki eğrilerin oldukça büyük moleküler absorpsiyon sinyali vermeleri çinkonun uçucu bir bileşiğine dönüştüğünü ve ön-atomlaşma basamağında fırın dışına sürüklendiği görüşümüzü desteklemektedir.



Şekil 4.20. 10 000ng nikel klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre:10+20s.



Şekil 4.21. 10 000ng nikel klorür ve 10000ng çinko karışımının ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre:10+20s.



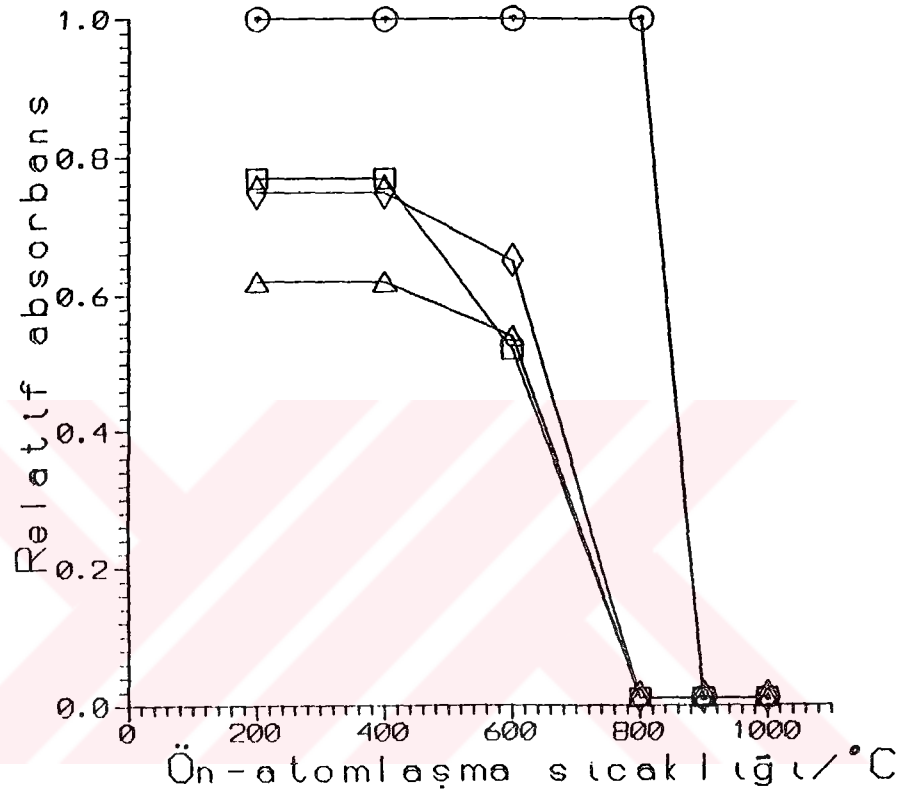
Şekil 4.22 10 000ng nikel klorür ve 10 000ng çinko platformun ayrı oyuklarında iken ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre:10+20s.

4.6. Çinko Üzerine Kalsiyum Klorürün Etkisi

Kalsiyum klorürün çinko üzerine etkisi Şekil 4.23'de görülmektedir. Analiz elementi ve matriks çözeltileri karıştırıldığı zaman bastırıcı etki sıcaklığa bağlı olarak değişmekte ve 200°C'da %40 iken 800°C'da hemen hemen %100 olmaktadır. Bastırıcı etki çinko ve kalsiyum klorür çift oyuklu platformun oyuklarına ayrı ayrı enjekte edildiklerinde de görülmesine rağmen daha azdır. 800°C'nin üzerinde her iki durumda da çinko sinyali yok olmaktadır.

Çinkonun matriks varlığında ön-atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak özellikle 600°C'dan sonra hızla azalması, kayıpların atomlaşma öncesi meydana geldiğini göstermektedir. Daha önceki sodyum klorür, nikel klorür ve kobalt klorür etkilerindeki tartışmaların ışığı

altında, muhtemelen çinkonun, kalsiyum klorürün en azından bir kısmının termal hidrolizi ile [81] oluşan aşırı HCl ile ortamdan sıcaklığa bağlı olarak klorürü halinde uzaklaşacağı önerilebilir.



Şekil 4.23. 5 000ng kalsiyum klorür varlığında 50ng çinko için ön-atomlaşma eğrileri. ○: Yalnızca çinko, ◇: Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş kalsiyum klorür üzerine çinko enjeksiyonu, □: Çinko ve kalsiyum klorür platformun ayrı oyuklarında, △: Çinko ve kalsiyum klorür karışımı.

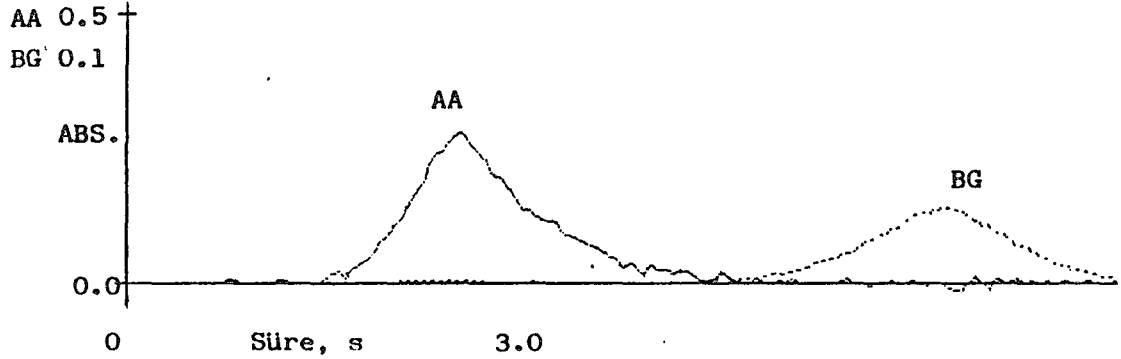
Ön-atomlaşma sıcaklığı arttıkça kayıpların artması nedeniyle hem oluşan $ZnCl_2$ 'ün buhar basıncının ve dolayısıyla buharlaşan miktarının artması, hem de termal hidrolizle daha çok ve daha şiddetli oluşan $HCl(g)$ 'in daha etkin bir şekilde analiz elementini beraberinde

fırın dışına sürüklemesidir. Ayrıca bütün programlarda aynı artış süresi uygulandığından (10s), yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarında ısıtma hızı artar ve HCl(g) 'in genleşmesi ve çinko klorürü beraberinde taşıyarak fırın dışına çıkması daha hızlı ve şiddetli olur. Oyuklara analiz elementi ve matriksin ayrı enjekte edilmesi durumunda yüksek sıcaklıklarda çinko absorpsiyonunda meydana gelen azalma, termal hidrolizle oluşan HCl(g) 'in diğer oyuktaki çinko (muhtemelen ZnO) ile reaksiyona girip ZnCl_2 oluşturması ve bunun yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak HCl(g) ile sürüklenmesi şeklinde açıklanabilir. 200 ve 400°C gibi düşük sıcaklıklarda, bu işlemin pek etkili olmayacağı düşünülebilir. Düşük sıcaklıklarda hiç olmayan veya ihmal edilebilir derecede meydana gelen termal hidroliz sonucu açığa çıkan HCl(g) 'in %40 kadar çinkoyu uzaklaştırması beklenemez.

Düşük sıcaklıklarda hidroliz olmadan kalan matriks atomlaşma basamağında hızlı bir şekilde ayrışarak, oluşacak çinko atomlarını veya henüz ayrılmamış moleküler haldeki çinkoyu fırın dışına sürükler. Bunun yanında, yine bu basamakta ortaya çıkan bol miktardaki klor ile çinkonun gaz fazında reaksiyona girerek absorpsiyondan sorumlu analiz elementi atomlarını azaltarak bir girişim yapması söz konusudur.

Çinkonun kalsiyum klorür (veya yüksek sıcaklıklarda oksidi) tarafından fiziksel olarak hapsedilmesi gözönünde bulundurulabilecek diğer bir alternatiftir. Bu alternatif birçok alkali ve toprak alkali klorürlerin çeşitli elementler üzerinde gözlenen girişimlerini açıklamak için bazı yazarlar tarafından önerilmiştir ve bunun da gözardı edilmemesi gerekir. Ancak çinko sinyali zemin değerine döndükten sonra matriksin moleküler absorpsiyonun görülmesi (Şekil 4.24) ve kalsiyumun yüksek atomlaşma sıcaklığı (1550°C [81]) nedeniyle fiziksel olarak hapsedilmiş çinkonun matriks

buharlaşımdan yine kolayca atomlaşabileceğini ortaya koymaktadır.

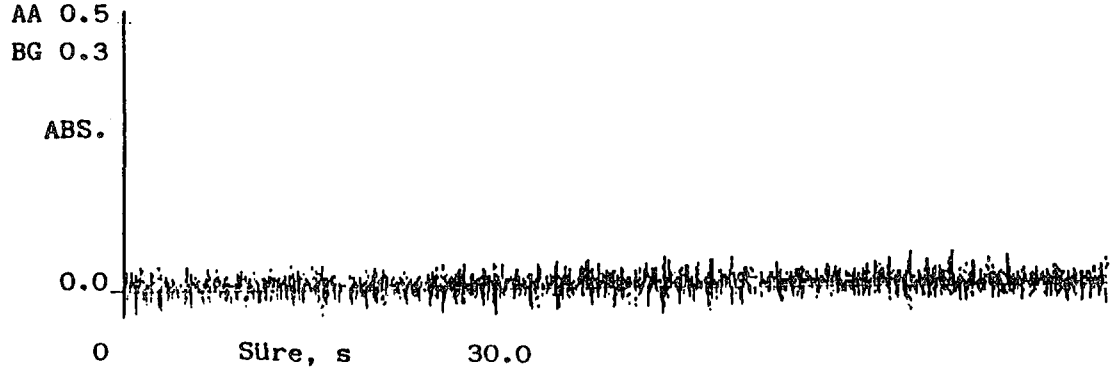


Şekil 4.24. 400°C ön-atomlaşma ve 1800°C atomlaşma sıcaklığı kullanarak 50ng çinko ile 5 000ng kalsiyum klorür karışımının absorbans sinyali.

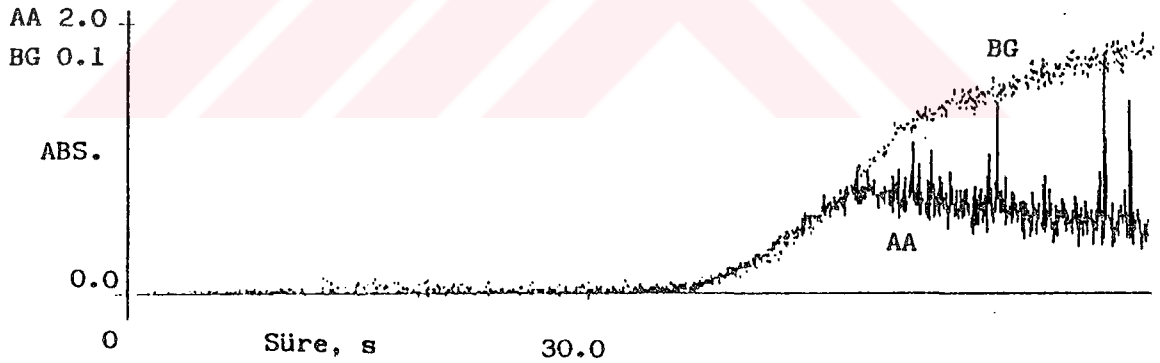
Büyük miktarlarda $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Zn çözeltileri platformun oyuklarına ayrı ayrı veya karıştırılarak bir arada enjekte edildiklerinde, 800°C'dan itibaren ön-atomlaşma basamağında her ikisinin tek başlarına olduğu duruma göre çok daha büyük moleküler absorpsiyon sinyalleri elde edilmiştir. Hatta ayrı oyuklara yapılan enjeksiyon sonucu 900°C'da oldukça büyük çinko atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilmiştir (Şekil 4.25-4.28).

Bütün bu sonuçlar matriks ve analiz elementi çözeltilerinin gerek ayrı oyuklara gerekse karıştırılarak aynı oyuğa enjekte edilmeleri halinde ön-atomlaşma sırasında uçucu bir bileşiğin oluştuğunu açıkça göstermektedir. Bu bileşik muhtemelen çinko klorür olup kolayca buharlaşabilmektedir. Böylece düşük sıcaklıklardan itibaren oluşan ZnCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün termal hidrolizi sonucu meydana gelen bol miktardaki HCl(g) ile ön-atomlaşma sıcaklığı ile artan bir oranda

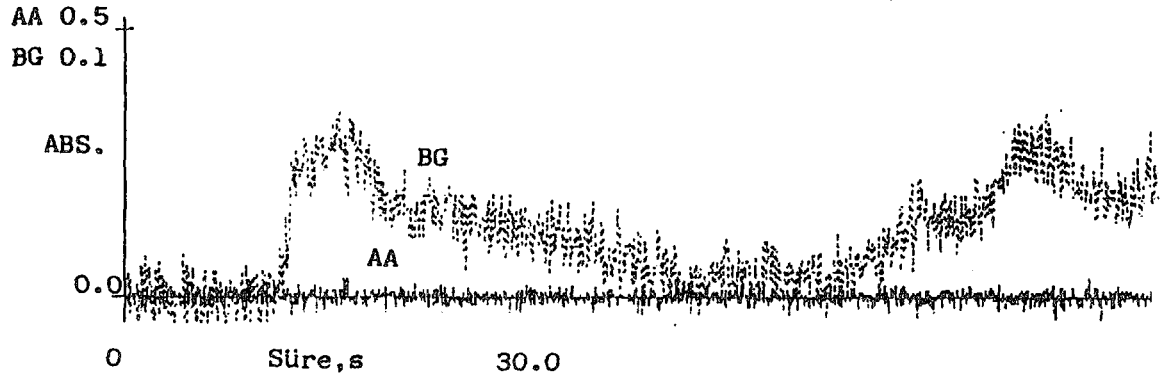
fırın dışına taşınmaktadır. Deneysel sonuçlarda bunu desteklemektedir.



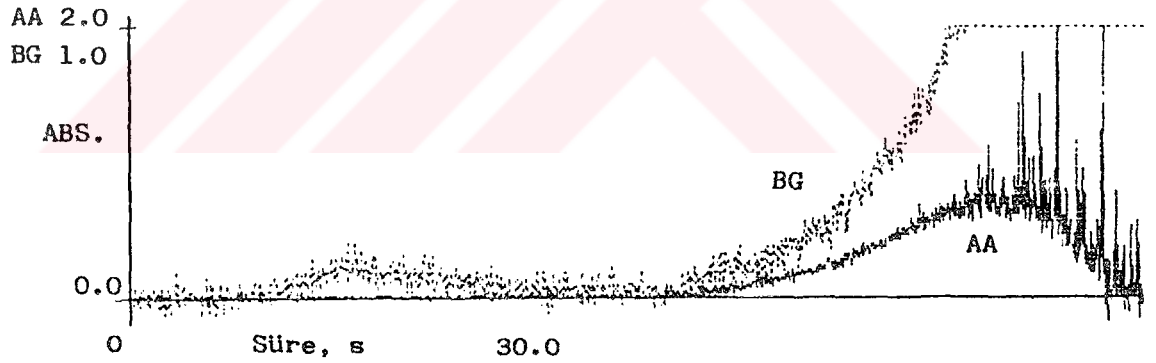
Şekil 4.25 10 000ng kalsiyum klorür için 800°C ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, süre:10+20s.



Şekil 4.26. 10 000ng kalsiyum klorür ile 10 000ng çinko platformun ayrı oyuklarında iken 800°C ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, süre:10+20s.



Şekil 4.27. 10 000ng kalsiyum klorür ile 10 000ng çinko karışımı için 800°C ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon sinyalleri, süre:10+20s.



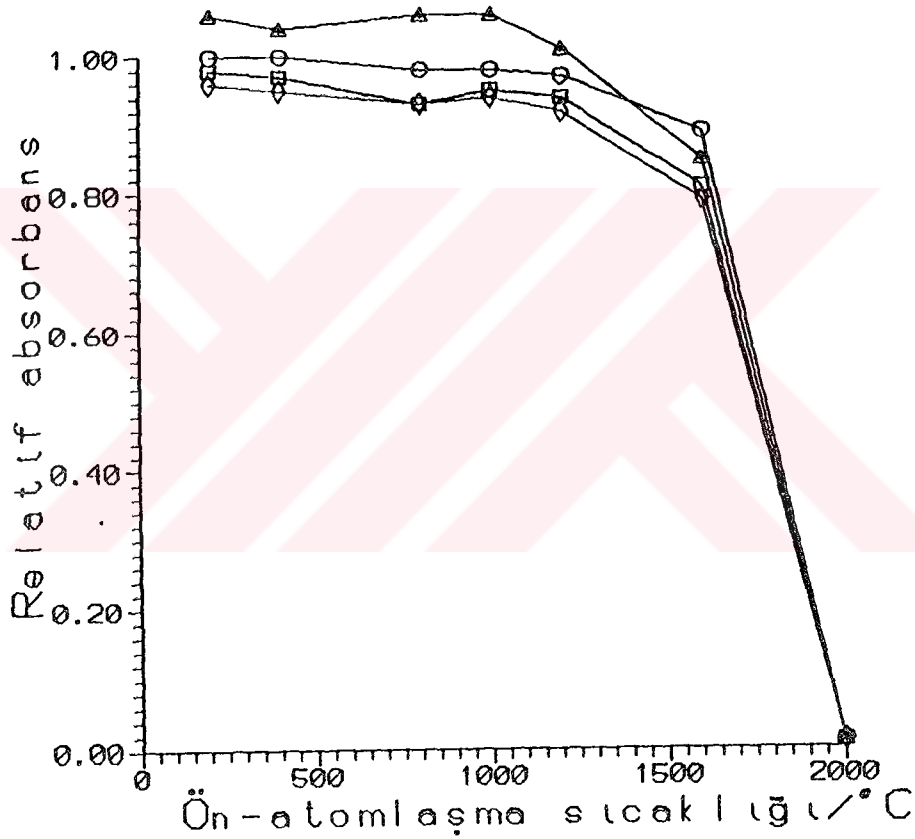
Şekil 4.28. 10 000ng kalsiyum klorür ile 10 000ng çinko platformun ayrı oyuklarında iken 900°C ön-atomlaşma sıcaklığında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, süre:10+20s.

Öte yandan, yapılan bir seri deneyde, kalsiyum klorür oyuklardan birine enjekte edilip çeşitli ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edildikten sonra program durdurulup üzerine çinko enjekte edilmiş ve

normal program ile atomlaşma tamamlanarak absorbands değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.23). Genel olarak ön-atomlaşma sıcaklığı artırıldıkça çinko absorbands değerleri azalmakta, başka bir deyişle, matriksle etkileşme artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kalsiyum klorürün tamamen oksidine dönüşmesi nedeniyle, daha sonra üzerine enjekte edilen çinko ile daha az girişim yapması beklenirdi. Deneysel sonuçlar bu duruma uymamaktadır. Bu durumda, kalsiyum klorürün oksidine dönüşmesi tam olmamakta ve yüksek sıcaklıklarda oksidine dönüşmeden kalan kalsiyum klorür, çinko ile daha hızlı etkileşerek absorbands değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. Başka bir seri deneyde ise kalsiyum klorür çeşitli sıcaklıklarda muamele edildikten sonra çinko platformun diğer oyuğuna enjekte edildiğinde yine absorbands değerleri beklenenden çok daha düşüktür. Halbuki termal hidroliz tam olsaydı yüksek sıcaklıklarda oyuklardan birinde bulunan kalsiyum oksidin, diğer oyukta bulunan çinko ile etkileşerek absorbandsı hemen hemen zemin değerine düşürecek oranda olması beklenmezdi. Bu deneyde kalsiyumun bir kısmının yine klorürü halinde kaldığını ve program durdurulup diğer oyuğa çinko enjekte edildikten sonra ikinci aşamada bir kısmının daha hidrolize uğrayarak oluşan HCl(g) 'in çinko (muhtemelen ZnO) ile reaksiyona girdiğini ve ZnCl_2 'ye dönüştürerek yüksek sıcaklıkta hızla fırın dışına sürüklendiğini gösterir. Eğer, kalsiyum klorür 900°C 'de muamele edildikten sonra, program durdurulup öbür oyuğa enjekte edilen çinko sadece 400°C 'da muamele edilip atomlaştırılırsa yine büyük çinko absorbands değeri elde edilmektedir. Yukarıda anlatılan bütün bu gözlemler kalsiyum klorürün en azından bir kısmının termal hidrolize uğramadığını gösterir. Geride kalan kalsiyum klorür de yüksek sıcaklıklarda önemli miktarda girişime neden olmaktadır.

4.7. Kobalt Üzerine Kalsiyum Klorürün Etkisi

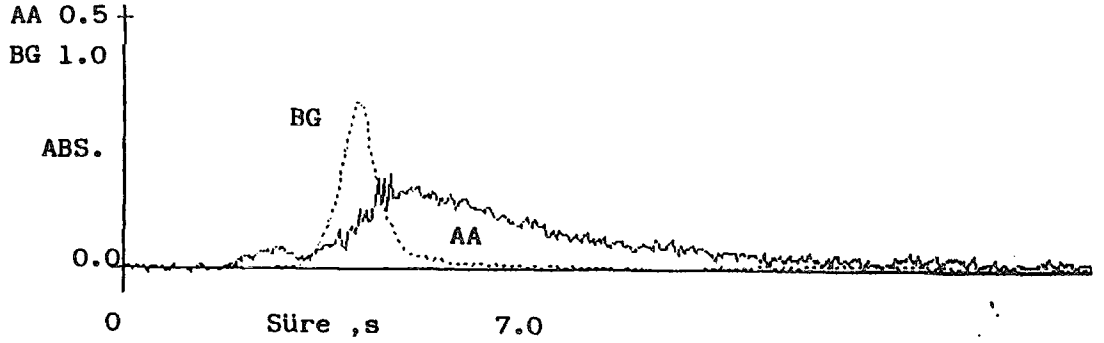
Kobalt atomlaşma sinyallerine çeşitli ön-atomlaşma sıcaklıklarındaki kalsiyum klorürün etkisi Şekil 4.29'da görülmektedir. Kobalt ve kalsiyum klorür çözeltileri karıştırılarak analiz edildiğinde absorbands değerlerinde önemli bir azalma görülmemektedir, hatta, 400°C'dan itibaren absorbandslarda, matrikssiz kobalta göre küçük bir miktar artış gözlenmiştir.



Şekil 4.29. 5 000ng kalsiyum klorür varlığında 0,5ng kobalt için ön-atomlaşma eğrileri. O: Yalnızca kobalt, ◊: Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş kalsiyum klorür üzerine kobalt enjeksiyonu, ◻: Kobalt ve kalsiyum klorür platformun ayrı oyuklarında, Δ: Kobalt ve kalsiyum klorür karışımı.

Daha önce tartışılan çeşitli girişim mekanizmalarının hepsinin bastırıcı etki yapmasına karşılık kalsiyum klorür varlığında kobalt absorbanlarında meydana gelen artış farklı bir mekanizma ile açıklanmalıdır. Bilindiği gibi kobalt geç atomlaşan (atomlaşma sıcaklığı yüksek) ve atomlaşma verimi düşük bir elementtir. Bunda kobaltın grafit fırın ile etkileşerek ısısal yönden kararlı bir karbür oluşturmasının veya yüzey üzerinde kobalt veya kobalt oksidi şeklinde adsorplanmasının rolü vardır.

Ayrıca atomlaşma basamağında gaz halindeki kobalt atomlarının tüpün soğuk kısımlarında yoğunlaşarak veya grafitle bir karbür oluşturarak hassasiyeti azaltması akla gelen diğer bir ihtimaldir. Bütün bu ihtimaller kobaltın yüksek sıcaklıklarda daha verimli atomlaşacağını gösterir. Nitekim, grafit fırında kobalt için en yüksek atomlaşma sıcaklıkları tavsiye edilmekte ve uygulanmaktadır. Sonuç olarak, atomlaşma basamağındaki sıcaklığın artması ve/veya kobaltın grafit ile temasının azalması atomlaşma veriminin artmasına neden olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda atomlaşan, hatta kobaltın atomlaşması sırasında henüz gaz fazına geçmemiş bulunan kalsiyum klorür (veya oksit) bir miktar kobaltı hapsederek veya yüzeyi üzerinde adsorplayarak hem grafit yüzeyle temasını azaltır, hem de fırın sıcaklığından direkt olarak etkilenmesini engeller. Bu durumda bir miktar kobaltın daha geç ve dolayısıyla daha yüksek gaz fazı sıcaklıklarında daha yüksek verimle atomlaşması absorbanlardaki artışı ve bastırıcı diğer girişimlerin etkisinin azalmasını açıklayabilir. Kalsiyumun hem fiziksel engelleme ile, hem de kendisinin karbonun aktif uçlarına bağlanarak kobaltın grafit yüzeyle etkileşmesini azaltması absorbanlarda gözlenen artıştan sorumludur. Ancak kobalt absorban sinyallerinde bu durum açık değildir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30 400°C ön-atomlaşma ve 2500°C atomlaşma sıcaklığı kullanarak 0,5ng kobalt ve 5 000ng kalsiyum klorür karışımı için absorbans sinyali.

Kobaltın kalsiyum klorür ile karıştırılması halinde, normal absorbans sinyallerinden önce (1200°C'a kadar olan bütün sıcaklıklarda) küçük bir ön pik görülmektedir. Bu küçük ön pik, matriksiz kobalt sinyalinden daha erken ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni kobaltın (en azından bir kısmının) aşırı klorür varlığında oksidine göre daha uçucu CoCl_2 halinde bulunup, ön-atomlaşma basamaklarında matriks tarafından korunması ve ancak matriks tarafından korunmayan bir miktarının (küçük ön pik oluşturan kadarının) atomlaşma basamağında daha erken buharlaşarak sıcak gaz fazı ortamında ayrışmasındandır.

En ilginç sonuç kalsiyum klorürün çeşitli ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edildikten sonra programın durdurulup üzerine kobalt enjekte edilmesi ve 400°C' ön-atomlaşma uygulayarak atomlaştırılması halinde yine erken bir ön pik görülmesine rağmen matriksiz kobalt absorbanlarından daha büyük absorbanlar elde edilememiş olmasıdır. Bu durum küçük

pikin oluşmasına neden olan etki sürdüğü halde, kobalt sinyallerini artırıcı etkinin azaldığı veya ortadan kalktığını ve bu nedenle bastırıcı diğer mekanizmaların hakim olduğunu ortaya koymaktadır. Başka bir deyişle kobalt absorbanlarının artması küçük pikten dolayı değildir. Küçük pik kaldığı halde kobalt sinyallerinin yalnız matriksle çözelti halinde iken karıştırılmış olarak bulunduğu zaman artmasının nedeni ikisinin birlikte kurumaları sırasında ortaya çıkan bir etki olmalıdır ki bu da kalsiyum klorürün (veya hidrolizi sonucu oluşan oksidin) bir miktar kobaltı içinde hapsederek daha geç ve dolayısıyla daha etkin bir şekilde atomlaşmasını sağlamasındandır. Çünkü, matriksin önceden kurutulmasıyla kobalt ile kurutulması arasındaki tek fark, birlikte karıştırılarak kurumada kobaltın fiziksel olarak daha iyi bir şekilde matriks içinde kalmasıdır. Sonuç olarak, kobalt absorbanındaki artışın ön pikten ziyade esas büyük pik içinde ortaya çıktığını söylemek mümkündür. Nitekim, bu pikin yüksekliği karıştırılmış çözeltiler için matriksiz kobalt ve ön muamale yapılmış matriks üzerine kobalt enjekte edildiğindeki kobalt sinyallerinden yaklaşık %10 kadar daha büyüktür.

Diğer kristal su içeren klorürlerde olduğu gibi, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ünde kobalt üzerinde bastırıcı girişimler yapması mümkündür. Kobalt ve kalsiyum klorürün çift oyuklu platformun ayrı oyuklarına enjeksiyonu halinde, kobalt absorbanlarında görülen küçük azalmalar bu tür bir bastırıcı etkinin varlığını ortaya koymaktadır. Bu etki (veya etkiler) nedeniyle kobalt absorbanındaki azalma çok az olduğundan bunun sebeplerini ortaya çıkarmak zordur. Kalsiyum klorürün atomlaşma basamağında ayrışması sonucu oluşacak klor atomları ile kobalt atomları arasında meydana gelebilecek bir gaz fazı reaksiyonu, zaten yüksek olan kobalt atomlaşma sıcaklığında platform kullanılması nedeniyle az bir

ihtimal olarak görünmektedir. Ancak yine de bu şartların gerektirdiği oranda, ayrı oyuklara yapılan enjeksiyonlarda kobalt absorbandsındaki çok küçük azalmalardan sorumlu olabilecek bir gaz fazı reaksiyonunun olması mümkündür. Kobalt absorbandslarında azalmaya neden olabilecek diğer bir etki, atomlaşma basamağında analiz elementinin hızla buharlaşan ve parçalanan matriksle fırın dışına sürüklenmesidir. Bu mekanizmanın da bir oranda kobalt absorbandsını etkilemesi ve daha önce de belirtildiği gibi ön pike neden olduğu düşünülebilir. Ancak atomlaşma basamağında ısıtma hızı azaldıkça girişimin artması sürüklenmeden ziyade gaz fazı reaksiyonu mekanizmasının varlığını veya sürüklenme olsa bile en azından ondan daha baskın olduğunu ortaya koymaktadır.

Şüphesiz her iki mekanizmanında (biri ihmal edilebilir oranda bile olsa) aynı anda olma ihtimali vardır. Ancak bunların herbirinin sonuçları ne kadar etkilediği belirlenemez. Burada sadece gaz fazı reaksiyonunun varlığı ısıtma hızının değiştirilmesi ile net olarak gözlenebilmektedir. Diğer sürüklenme mekanizmasına ısıtma hızının etkisinin gaz fazı reaksiyonuna göre tam ters olması buna karşılık daha az baskın olması (ve belkide bastırıcı etkinin hiç olmaması) nedeniyle varlığı ispatlanamaz.

Bütün bu mekanizmalar, tabiatıyla analiz elementi ve matriks bir arada karışık olarak bulunduklarında da (hatta daha etkin olarak) geçerlidir. Ancak karışık çözeltilerde artırıcı etki diğer etkilerden daha baskın olduğundan azalmaya neden olan etkiyi yenerek absorbandsları saf kobalt değerinin üzerine çıkarmıştır.

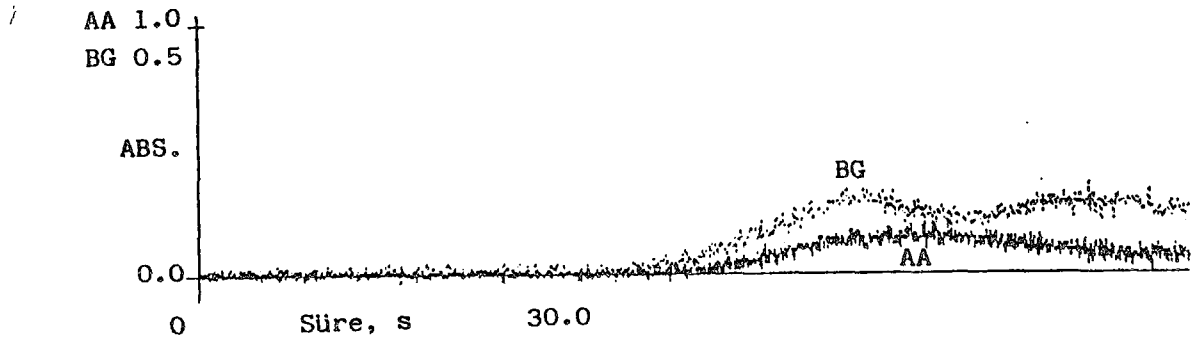
1200°C'a kadar azaltıcı etkinin genel karakterinin değişmemesi ve moleküler absorpsiyon pikinin devam etmesi $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün termal hidrolizi konusunda kuşku

uyandırmıştır. Ön-atomlaşma sıcaklığının artırılması ya sadece kristal suyunun uzaklaşmasına neden olarak hidrate kalsiyum klorürü ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) susuz kalsiyum klorüre (CaCl_2) dönüştürmüştür ya da termal hidroliz çok yüksek sıcaklıklarda olmaktadır.

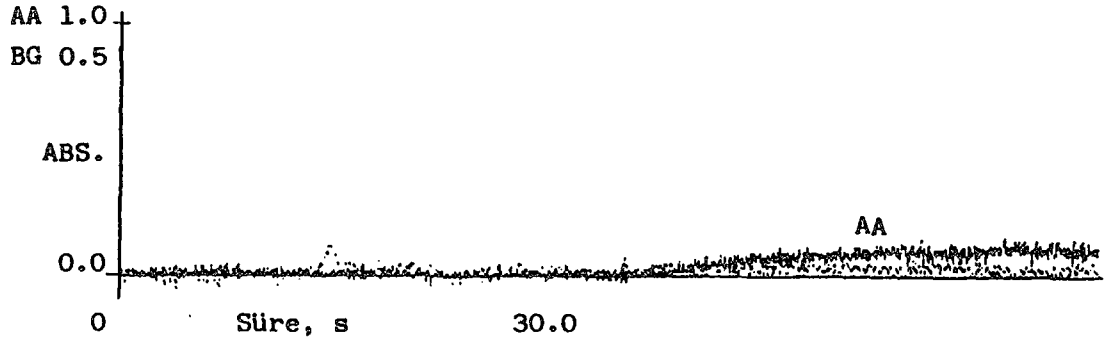
Diğer bir başka ihtimal, hidrolizin çok düşük sıcaklıklarda (200°C 'dan daha az) olması ve oluşan CaO 'in yukarıda sözü edilen mekanizmalara katkısının çok az olmasıdır.

1200°C 'dan daha büyük sıcaklıklarda karıştırılmış çözeltilerin absorbansı hızla azalmaktadır ve saf kobalt absorbansının altına inmektedir. Aynı zamanda kalsiyum klorüre ait moleküler absorpsiyon pikinin 1200°C 'da azalmaya başlaması ve 1600°C 'da tamamen yok olması buharlaşan matriksin bir miktar kobaltı fırın dışına taşıdığı veya kalsiyum klorür varlığında klorürüne dönüşen kobaltın ancak bu sıcaklıkta matriksin koruyucu etkisinden kurtularak buharlaşmak suretiyle fırın dışına taşındığını ortaya koymaktadır. Ayrıca atomlaşma basamağında buharlaşan matriksin bir miktar kobaltı fırın dışına sürüklemesi kayıpları artırmaktadır. Ayrı oyuklara yapılan enjeksiyonlar için aynı şekilde bir azalma görülmesi yukarıdaki görüşlerden ikincisini, yani kobalt klorür buharlaşmasını destekler mahiyettedir. Daha önce çok sayıda mekanizma için tartışıldığı gibi kobaltın en azından bir miktar kalsiyum klorürün yüksek sıcaklıklarda hidrolizi ile oluşan HCl(g) ile reaksiyona girmesi sonucu CoCl_2 oluşması ve bunun yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarında buharlaşarak HCl(g) 'in yardımı ile fırın dışına sürüklenmesi mümkündür. Yüksek HCl(g) akısı ve yüksek fırın sıcaklığı CoCl_2 'ün yoğunlaşmadan fırın dışına sürüklenmesini kolaylaştırmaktadır.

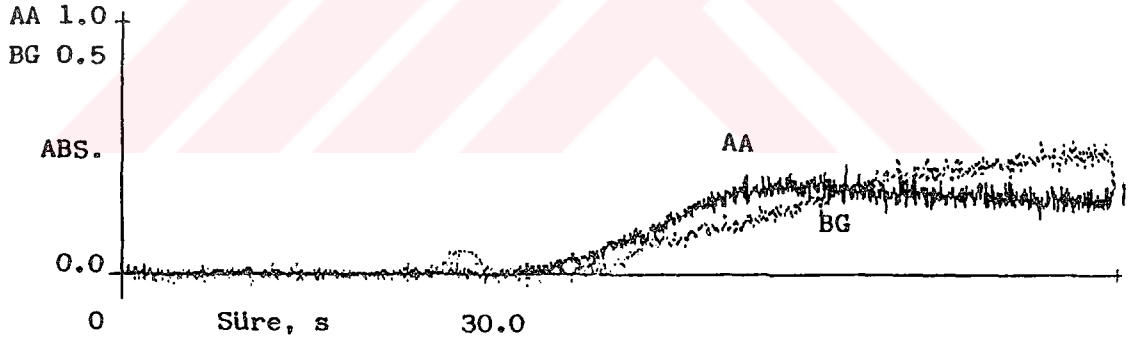
Yüksek miktarda kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kobalt klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve kobalt klorür-kalsiyum klorür karışımının 1200°C ve 1600°C 'da 10+20s'lik ısıtma programında alınan atomik ve zemin absorpsiyon sinyallerinden, 1200°C 'de hiç bir sinyal gözlenmediği halde 1600°C 'de zemin ve atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilmiştir (Şekil 4.31-4.34). Ancak 1600°C 'da tamamının oksidine dönüşmesi beklenen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ için çok daha yüksek miktarlar (20.000ng) kullanılmasına rağmen diğerlerine göre daha küçük sinyal elde edilmiştir. Bu durumda $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün tamamının hidroliz olmadığı ve oksidine dönüşmediği sonucuna varılabilir. Isıtma sırasında $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün bir kısmının iki kristal suyunu kaybetmesiyle yoğun fazda CaO , CaCl_2 karışımı şeklinde bulunabilir. Normal program uygulandığı durumda atomlaşma basamağında 1200°C 'a kadar moleküler absorpsiyon pikinin korunması ve ancak 1600°C 'da ortadan kalkması yukarıdaki sonuçlarla uyusmaktadır.



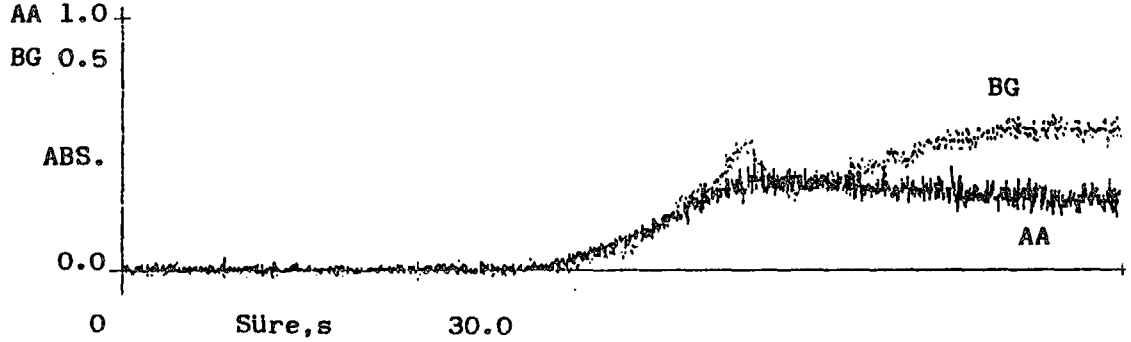
Şekil 4.31 10 000ng kalsiyum klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 1600°C , süre:10+20s.



Şekil 4.32 20 000ng kalsiyum nitrat için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 1600°C, süre:10+20s.



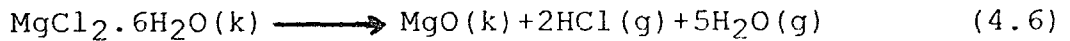
Şekil 4.33 10 000ng kobalt klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 1600°C, süre:10+20s.



Şekil 4.34 10 000ng kobalt klorür ile 10 000ng kalsiyum klorür karışımı için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 1600°C, süre:10+20s.

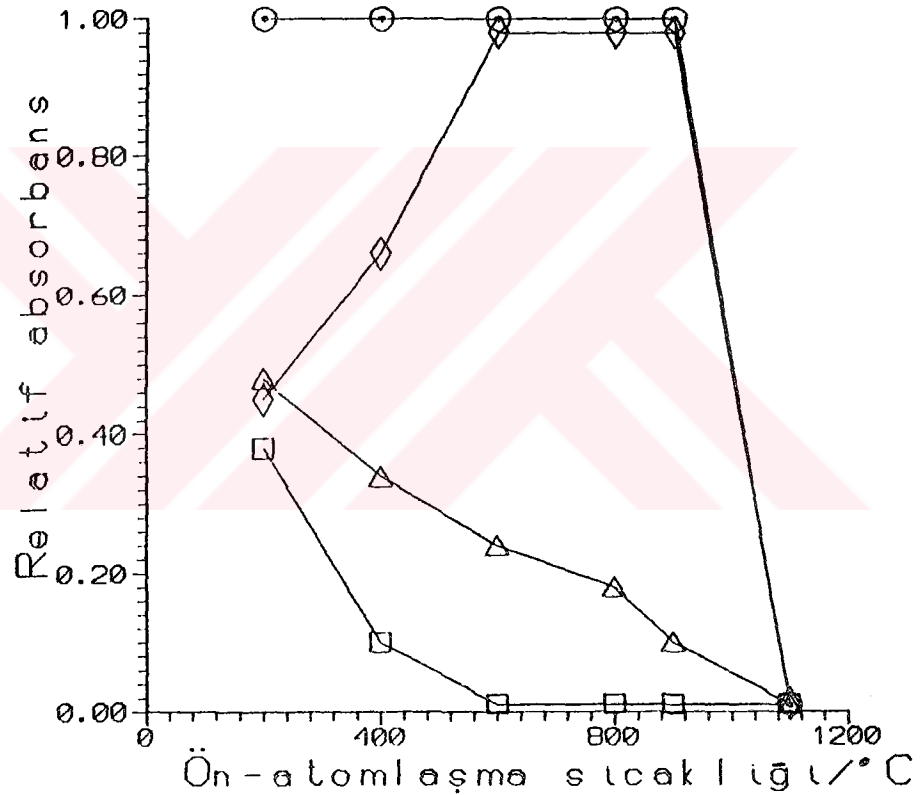
4.8. Çinko Üzerine Magnezyum Klorürün Etkisi

Çinko absorbanları ön-atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'den önemli bir şekilde etkilenmektedir (Şekil 4.35). Etkinin sıcaklıkla artması ön-atomlaşma basamağında meydana gelen bir uçucu çinko bileşiğinin atomlaşma basamağından önce ortamı terk etmesine bağlanabilir. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ yaklaşık 600°C civarında termal hidrolizle (4.6) reaksiyonuna göre oksidine dönüşmektedir [71,81].



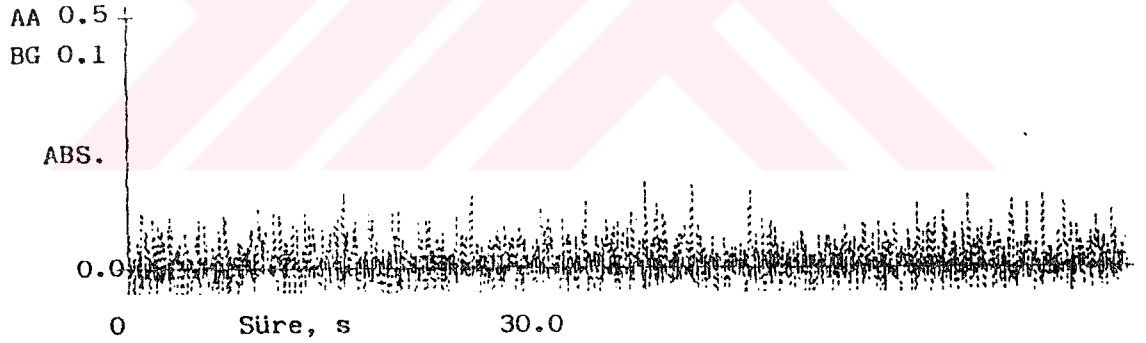
Çinkonun, aşırı klorür varlığında klorürüne dönüşerek oluşan $HCl(g)$ ile artan sıcaklıkla orantılı bir şekilde fırın dışına sürüklenmesi mümkündür. Çinko ile magnezyum klorürün ayrı oyuklarda olması halinde

artan sıcaklıkla yine aynı etkinin görülmesinin nedeni oluşan HCl(g) ile diğer oyukta yer alan çinkonun reaksiyona girerek çinko klorür oluşturmaları olmalıdır. Aşırı miktarda çinko ve magnezyum klorürün aynı oyukta olması veya ayrı oyuklarda bulunması halinde ön-atomlaşma basamağında yalnız çinko veya magnezyum klorüre göre çok daha büyük zemin absorpsiyon (BG) sinyalinin elde edilmesi bu görüşü tamamen desteklemektedir (Şekil 4.36-4.38).

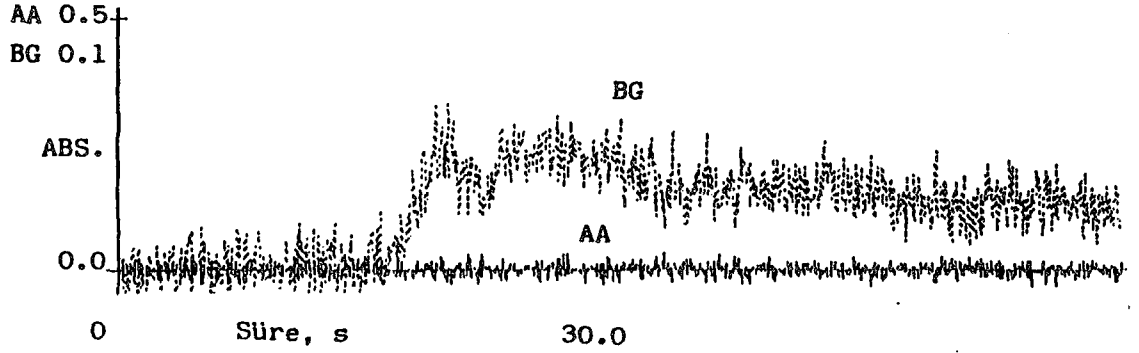


Şekil 4.35 5 000ng magnezyum klorür varlığında 50ng çinko için ön-atomlaşma eğrileri. O: Yalnızca çinko, ◊: Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş magnezyum klorür üzerine çinko enjeksiyonu, □: Çinko ve magnezyum klorür platformun ayrı oyuklarında, Δ: Çinko ile magnezyum klorür karışımı.

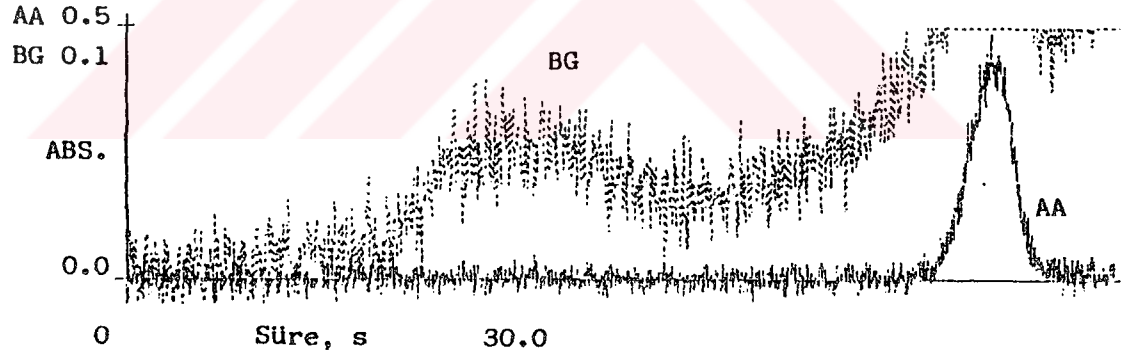
Diğer bir seri deneyde, oyuklardan birine magnezyum klorür enjekte edilip 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200°C'de muamele edildikten sonra program durdurularak aynı oyuğa veya diğer oyuğa çinko enjekte edilerek normal program uygulanmış ve atomlaşma basamağında çinko absorbands değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.36'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça, çinko absorbandsları hızla artarak 600°C'dan itibaren standart çinko değerlerine ulaşmaktadır. Bu durum, atomlaşma öncesinde $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün çinko ile girişim yapmayan bir türüne dönüştüğünü göstermektedir. Daha önce yapılan açıklamalar doğrultusunda, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'nun hidrolizi sonucu geriye kalan MgO çinko absorbandsını etkilememektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda hatta 200°C'da çinko sinyalleri yine de önemli ölçüde etkilenmektedir.



Şekil 4.36 10 000ng magnezyum klorür için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre:10+20s.



Şekil 4.37 10 000ng magnezyum klorür ve 10 000ng çinko karışımı için ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre:10+20s.



Şekil 4.38 10 000ng magnezyum klorür ile 10 000ng çinko platformun ayrı oyuklarında iken ön-atomlaşma basamağında atomik (AA) ve zemin absorpsiyon (BG) sinyalleri, sıcaklık 900°C, süre:10+20s.

Bunun nedeni, hidrolizin düşük sıcaklıklarda olmaması veya daha az oranda başlamış olması ve tamamen hidroliz olmamış $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün atomlaşma basamağında hızla ve şiddetli bir şekilde ayrışarak çinko atomlarını

fırın dışına sürüklemesi ve/veya atomlaşma basamağında absorpsiyon ortamında bol miktarda bulunan klorür, çinko atomları ile gaz fazında reaksiyona girerek absorpsiyondan sorumlu çinko atomlarını azaltmasıdır. Atomlaşma sıcaklığının artırılması halinde çinko absorpsiyon değerleri önemli ölçüde büyümektedir. Atomlaşma sıcaklığının artması gaz fazı birleşme reaksiyonu ihtimalini azaltırken, sürüklenme ihtimalini artırmaktadır. Artan atomlaşma sıcaklığı ile girişimin yok olması, düşük sıcaklıklardaki magnezyum klorür girişiminin çinko ile magnezyum klorürün ayrışmasından meydana gelen klor atomları arasında gaz fazı reaksiyonu olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 4.35'den de görüldüğü gibi, analiz maddesinin ve matriksin ayrı oyuklara enjeksiyonu sonucu absorpsiyonlardaki azalma, aynı oyukta bulunan karıştırılmış çözeltilerdeki azalmadan daha fazladır. Bir çok element için $Mg(NO_3)_2$ modifier olarak kullanılmaktadır. Modifier etkisi, analiz elementinin magnezyum nitratın ayrışması sonucu oluşan ve termal yönden çok kararlı olan bol miktarda MgO içinde alıkonularak ön-atomlaşma kayıplarına karşı koruması şeklindedir [85]. Dolayısı ile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün hidrolizi sonucu oluşan MgO 'de, karıştırılmış çözeltilerde çinkoyu hapsederek hem çinko klorür halinde buharlaşmasını azaltmakta hem de oluşan $HCl(g)$ 'in çinko ile reaksiyonunu önlemektedir. Ancak platformun ayrı oyuklara yapılan enjeksiyonlarda, çinko MgO tarafından korunmadığı için doğrudan $HCl(g)$ 'in etkisine maruz kalarak fırından daha etkin bir şekilde uzaklaşmaktadır. Nikel klorür varlığında antimonun atomlaşması için gözlenen benzer bir durum literatürde bilinmektedir [73].

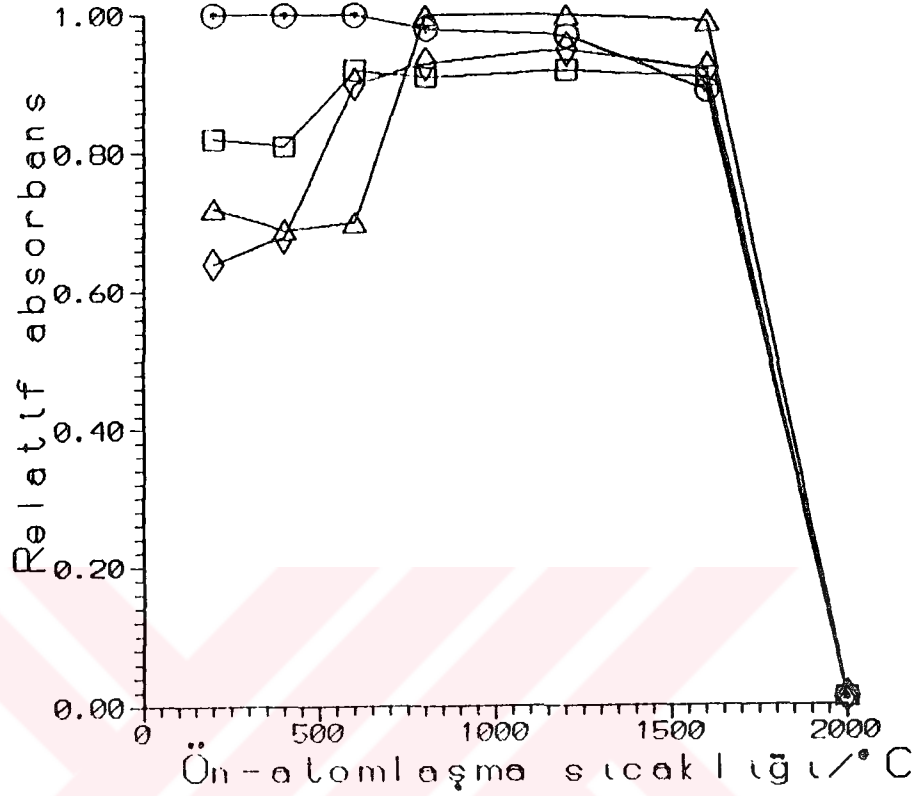
Magnezyum klorürün çinko üzerine etkisi çinko ve magnezyum klorür miktarlarına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir. Matriks miktarı azaldıkça etki beklendiği gibi azalmaktadır, ve hatta 1ppm

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bile 0,05ppm çinkoyu (matriks/çinko 1:20) etkilemektedir. Etki hem $MgCl_2/Zn$ oranına hem de matriks ve analiz elementinin mutlak miktarlarına bağlıdır. Yani mutlak miktarlar farklı fakat oranlar aynı olsa bile etkileme şekli değişik olmaktadır. Bazı çinko/magnezyum klorür oranlarında sıcaklık 200°C'den 400°C'ye artırıldığında çinko sinyallerinde azalma yerine bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni 400°C'de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün bir kısmının MgO 'e dönüşmesi sonucu atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonuna girecek daha az klor kalması, buna karşılık bu sıcaklıkta oluşabilecek $ZnCl_2$ 'ün etkin bir şekilde buharlaşıp fırından uzaklaşmasının ve $ZnCl_2$ 'ü fırından sürükleyecek $HCl(g)$ miktarının nispeten az olmasıdır. Ayrıca hidroliz sonucu oluşan MgO 'nun koruyucu etkisinin de kayıpların azalması yönünde önemli rolü vardır.

Sonuç olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çinko sinyallerinde azaltıcı bir girişime neden olmakla birlikte, bazen bu etki sıcaklıkla orantılı olmamaktadır. Bazı çinko ve matriks miktarlarında, ön-atomlaşma sıcaklığı artırıldığı zaman bazen bir önceki sıcaklığa göre çinko sinyallerinin artan sıcaklıkla azalmasına neden olan etkiler yanında artmasına neden olan etkiler daha baskın olabilmekte ve Şekil 4.35'de görülen ön-atomlaşma ile orantılı çinko absorbanlarındaki azalma yerine çinko sinyallerinde relatif olarak artışlar gözlenebilmektedir.

4.9. Kobalt Üzerine Magnezyum Klorürün Etkisi

0,5ng kobalt üzerine 200°C'den başlayarak çeşitli ön-atomlaşma sıcaklıklarına bağlı olarak 5.000ng magnezyum klorürün ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) etkisini gösteren eğriler Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39. 5 000ng magnezyum klorür varlığında 0,5ng kobalt için ön-atomlaşma eğrileri. ○: Yalnızca kobalt, ◇: Ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilmiş magnezyum klorür üzerine çinko enjeksiyonu, □: Kobalt ile magnezyum klorür platformun ayrı oyuklarında, △:Kobalt ile magnezyum klorür karışımı.

Eğriler incelendiğinde magnezyum klorürün bastırıcı etkisi 200 veya 400°C gibi düşük ön-atomlaşma sıcaklıklarında kendini göstermektedir. Bu etkiyi hem kobalt klorür ve magnezyum klorür çözeltileri karıştırılarak analiz edildiğinde hem de bu iki çözelti platformun oyuklarına ayrı ayrı enjekte edildiğinde elde edilen absorbans değerlerinde görmek mümkündür. Kobalt klorür ve magnezyum klorür çözeltileri karıştırılarak enjekte edildiğinde absorbanstaki

yaklaşık %30'luk kayıp 200, 400 ve 600°C'da aynıdır. 800°C'da ise hiç kayıp gözlenmediği gibi saf kobalt absorbandsından biraz büyük değerler bile elde edilmiştir. 600°C'dan sonra bastırıcı etkinin tamamen ortadan kalkması daha önceden de belirtildiği gibi (4.6) reaksiyonuna göre $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün yaklaşık 600°C civarında termal hidrolizle oksidine dönüşmesi olarak düşünülebilir. Bu düşüncayı desteklemek için konuyu biraz daha irdelediğimizde aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

Matriks ve analiz elementi ayrı oyuklara enjekte edildiğinde 200 ve 400°C'larda absorbands kayıpları yaklaşık %20 civarındadır. Ancak 600°C'da bu etki %10'a düşmüştür. Burada 600°C'den önce görülen bastırıcı etki, tamamen hidroliz olmamış magnezyum klorürün atomlaşma basamağında hızla ayrışması sonucu oluşan ürünlerin gaz fazında kobalt ile gaz fazı reaksiyonuna girmesi ve/veya kobalt atomlarının fırın dışına sürüklenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Çünkü 800°C'den sonra karıştırılarak analiz edilen çözeltinin absorbandsında saf kobalta göre bir artışın gözlenmesi, 800°C'dan sonra magnezyum klorürün tamamen oksidine dönüştüğünü (MgO için E.N: 2800°C [80]) ve koruyucu etki etki yaparak modifier gibi davrandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, aynı zamanda kobaltın oksidi olarak bulunduğunu veya uçucu kobalt klorür oluşsa bile matriks tarafından korunduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca ayrı enjeksiyonlar için yüksek sıcaklıklarda bir kaybın olmaması, magnezyum klorürün hidroliziyle oluşan $HCl(g)$ ile diğer oyuktaki kobalt (veya kobalt oksit) arasında bir reaksiyon meydana gelmediğini göstermektedir. Böyle bir reaksiyon olsaydı, oluşan kobalt klorürün yüksek sıcaklıklarda buharlaşması nedeniyle kayıplar gözlenirdi.

Düşük sıcaklıklardaki gaz fazı reaksiyonunu doğrulamak amacıyla atomlaşma sıcaklığı artırılmış ve etkiler bir de bu koşullarda incelenmiştir. Sonuç olarak 200 ve 400°C'lardaki bastırıcı etkinin yok olması bu sıcaklıklardaki gaz fazı reaksiyonu düşüncemizi doğrular niteliktedir. Ancak platform kullanılması, hızlı bir ısıtmanın uygulanması ve kobalt atomlaşma sıcaklığının yüksek olması bu girişim etkisinin daha az olmasına neden olmaktadır.

Ayrıca çeşitli ön-atomlaşma sıcaklıklarında muamele edilen magnezyum klorür çözeltisi üzerine program durdurularak kobalt enjekte edildikten sonra atomlaşma programı tamamlanmıştır. Bu yolla elde edilen eğrinin gidişi karıştırılarak ya da ayrı ayrı enjekte edilen matriks ve analiz elementi için gözlenen eğri için yaptığımız açıklamanın geçerli olduğunu göstermektedir. Çünkü 600°C ve daha yüksek sıcaklıklarda muamele edilmiş magnezyum klorürün büyük bir kısmının oksidine dönüştükten sonra üzerine kobalt enjekte edilmesiyle saf kobalt absorbands değerlerine çok yakın absorbandslar elde edilmiştir. Ancak yine de yaklaşık %10'luk kayıp gözlenmektedir. Bu durum $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ün bir kısmının hidroliz olmadan doğrudan $MgCl_2$ 'e dönüşmesi nedeniyle ortaya çıkan bir etki olabilir.

$MgCl_2/Co$ oranı 10.000 iken gözlenen bu etkiler, bu oran 100.000'e çıkarıldığında düşük sıcaklıklarda tamamen yok olmaktadır. Magnezyum klorür miktarının artması nedeniyle bastırıcı etkinin artması beklenirken tersine azalması magnezyum klorürün düşük sıcaklıklardan başlayan hidrolizi sonucu oluşan yüksek MgO miktarının tam bir koruyucu özellik göstermeye yetmesindendir.

KAYNAKLAR

- [1] WELZ, B., Atomik Absorption Spectrometry, Second Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 19-349(1985)
- [2] ALKEMADE, C.Th.J., MILATZ, J.M.W, Appl.Sci,Res, Sect., B4, 289(1955)
- [3] ALKEMADE, C.Th.J., MILATZ, J.M.W,J.Opt.Soc.Am. 45, 583(1955)
- [4] WALSH, A.,Spektrochim.Acta, 7, 108 (1955)
- [5] PASCHEM, A., Physik, 50, 901, (1916)
- [6] JONES, W.G., WALSH, A., Spectrochim.Acta, 16, 249 (1960)
- [7] RUSSELL, B.J., WALSH, A., Spectrochim.Acta, 10, 883(1959)
- [8] TRENT, D.J., MANNING, D.C., SLAVIN, W., At. Absorption Newslett, 4,335(1965)
- [9] BLOCH, L., BLOCH; E., Zeeman Verh. 1935, 18(1935)
- [10] BARNETT, W.B., At.Absorption Newslet. 12, 142 (1973)
- [11] MARGOSHES, M., DARR, M.M., NBS Techn.Note, 272, 18 (1965)
- [12] FASSEL, V.A.,MOSSOTTI, V.G., Anal.Chem., 35, 252 (1963)

- [13] D'SILVA, A.P., KNISELEY, R.N., FASSEL, V.A.,
Anal.Chem. 36, 1287(1964)
- [14] SLAVIN, W., MANNING, D.C., Anal.Chem., 35, 253
(1963)
- [15] ROBINSON, J.W., Anal.Chem. 33,1067(1961)
- [16] DAVID, D.J., Spectrochim.Acta 20, 1185(1964)
- [17] WILLIS, J.B., Nature 207, 715(1965)
- [18] FASEL, V.A., RASMUSON, J.O.,KNISELEY, R.N.,
COWLEY, T.G., Spectrochim.Acta 25B, 559(1970)
- [19] MANNING, D.C., At.Absorption Newslett. 5, 127
(1966)
- [20] NEWSTEAD, R.A., PRICE, W.J., WHITESIDE, P.J.,
Prog.Analyt.Atom.Spectrosc.1, 267(1978)
- [21] SKOOG, D.A., Principles of Instrumental Analysis,
3.Ed., CBS College Publ., New York, 271-273(1985)
- [22] CAPACHO-DELGADO, L., SPRAGUE, S., At.Abs.Newsl. 4,
363(1965)
- [23] L'VOV, B.V., Atomic Absorption Spectrochemical
Analysis, English translation, Adam Hilger,
London(1970)
- [24] L'VOV,B.V., Spectrochim.Acta 24B, 53(1969)
- [25] GÜÇER, S., MASSMANN, H.,CSI XVII, Florence 51
(1973)
- [26] MASSMANN, H.,ELGOHARY, Z., GÜÇER, S., Spectrochim.
Acta 29B, 283(1976)

- [27] MASSMANN, H., GÜÇER, S., Spectrochim. Acta 29B, 283(1974)
- [28] ISSAQ, H.J., ZIELINSKI, W.L., Anal.Chem.47, 2281 (1975)
- [29] CHAKRABARTI, C.L., WAN, C.C., HAMED, H.A., BERTELS, P.C., Anal.Chem. 53, 444 (1981)
- [30] DITTRICH, K., Prog.Analyt.Atom.Spektrosc. 3, 209 (1980)
- [31] BAUDIN, G., CHAPUT, M., FEVE, L., Spectrochim.Acta 26B, 425(1971)
- [32] LUNDGREN, G., LUNDMARK, L., JOHANSSON, G., Anal. Chem.46, 1028(1974)
- [33] EDIGER, R.D., PETERSON, G.E., KERBER, J.D., At. Absorption Newslett.13, 61(1974)
- [34] KUNDU, M.K., PREVOT, A., Anal.Chem. 46, 1591 (1974)
- [35] OHTA, K., SUZUKI, M., Anal.Chim.Acta 85, 83(1976)
- [36] OHTA, K., SUZUKI, M., Talanta 25, 160(1978)
- [37] OHTA, K., SUZUKI, M., Talanta 26, 207(1979)
- [38] MAGNUSSON, B., WESTERLUND, S., Anal.Chim.Acta 131, 63(1981)
- [39] OHTA, K., SUZUKI, M., Anal.Chim.Acta 104, 293 (1979)
- [40] SEGAR, D.A., GONZALEZ, J.G., Anal.Chim.Acta 58, 7 (1972)

- [41] CZOBIK, E.J., MATOUSEK, J.P., Anal.Chem. 50, 2
(1978)
- [42] YASUDA, S., KAKIYAMA, H., Anal. Chim.Acta 84, 291
(1976)
- [43] YASUDA, S., KAKIYAMA, H., Anal. Chim.Acta 89, 369
(1977)
- [44] KARWOWSKA, R., BULSKA, E., HULANICKI, A., Talanta
27, 397(1980)
- [45] SMEYERS-VERBEKE, J., MICHOTTE, Y., VAN DEN WINKEL,
P., MASSART, D.L., Anal.Chem. 48, 125(1976)
- [46] BEHNE, D., BRATTER, P., WOLTERS, W., Z.Anal.Chem.
277, 355(1975)
- [47] FULLER, C.W., At.Absorption Newslett. 16, 106
(1977)
- [48] EDIGER, R.D., At. Absorption Nweslett. 14, 127
(1975)
- [49] CZOBIK, E.J., MATOUSEK, J.P., Talanta 24, 573
(1977)
- [50] SLAVIN, W., MANNING, D.C., CARNRICK, G.R., At.
Spectrosc. 2, 137(1981)
- [51] CRUZ, R.B., VAN LOON, J.C., Anal.Chim.Acta 72, 231
(1974)
- [52] CLARK, D., DAGNALL, R.M., WEST, T.S., Anal.Chim.
Acta 63, 11(1973)
- [53] CAMPBELL, W.C., OTTOWAY, J.M., Analyst 102, 495
(1977)

- [54] FERNANDEZ, F.J., MANNING, D.C., At.Absorption Newslett. , 10, 65(1971)
- [55] HULANICKI, A., KARWOWSKA, R., SOWINSKI, J., Talanta 28, 455(1981)
- [56] LAWSON, S.R., WOODRUFF, R., Anal.Chem., 54, 2050 (1982)
- [57] AGGETT, J., WEST, T.S., Anal.Chim.Acta 55, 439 (1971)
- [58] STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., Anal.Chem. 53, 632 (1981)
- [59] FRECH, W., CEDERGREN, A., Anal. Chim.Acta 82, 93 (1976)
- [60] FRECH, W., CEDERGREN, A., Anal. Chim.Acta 88, 57 (1977)
- [61] EKLUND, R.H., HOLCOMBE, J.A., Anal.Chim.Acta 109, 97(1979)
- [62] FRECH, W., Talanta 21, 565(1974)
- [63] PERSSON, J.A., FRECH, W., CEDERGREN, A., Anal. Chim.Acta 92, 85(1977)
- [64] PERSSON, J.A., FRECH, W., CEDERGREN, A., Anal. Chim.Acta 92, 95(1977)
- [65] PERSSON, J.A., FRECH, W., Anal.Chim.Acta 119, 75 (1980)
- [66] SLAVIN, W., MANNING, D.C., Spectrochim.Acta 35B, 701(1980)
- [67] HINDENBERGER, E.J., KAISER, M.L., KOIRTYOHANN, S.R., At.Spectrosc. 2, 1(1981)

- [68] BYRNE, J.P., CHAKRABARTI, C.L., GREGORIE, D.C.,
LAMOUREUX, M., LY, T., J.Anal.At.Spectrom.,
7, 371(1992)
- [69] WELZ, B., SCHLEMMER, G., MUDAKAVI, J.R., Anal.
Chem., 60, 2567(1988)
- [70] L'VOV, B.V., Spectrochim.Acta, Part B 153, 33
(1978)
- [71] WELZ, B., AKMAN, S., SCHLEMMER, G., J.Anal.Chem.,
56, 163(1987)
- [72] HOLCOMBE, J.A., Spectrochim.Acta, Part B, 38, 609
(1983)
- [73] WELZ, B., AKMAN, S., SCHLEMMER, G., Analyst, 110,
459(1985)
- [74] SLAVIN, W., CARNRICK, G.R., MANNING, D.C., Anal.
Chem., 56, 163(1984)
- [75] MANNING, D.C., SLAVIN, W., Appl.Spectrosc., 37, 1
(1983)
- [76] CHURELLA, D.J., COPELAND, T.R., Anal.Chem., 48,
125(1976)
- [77] KRASOWSKI, J.A., And COPELAND, T.R., Anal.Chem.,
51, 1843(1979)
- [78] BEKTAŞ, S., AKMAN, S., BALKIŞ, T., Anal.Sci., 5,
438(1989)
- [79] BEKTAŞ, S., AKMAN, S., Anal.Sci., 6, 547(1990)
- [80] WEAST, R.C.(Editor), Handbook of Chemistry and
Physics, CRC Press, Cleveland, Ohio, 56
(1976)

- [81] STURGEON, R., CHAKRABARTI, C.L., Prog.Analyt.At. Spectrom., 1, 5(1978)
- [82] MATOUSEK, J.P., Prog.Analyt.At.Spectrom., 4, 247 (1981)
- [83] WELZ, B., BOZSAI, G., SPERLING, M., RADZIUK, B., J.Anal. At.Spectrom., 7, 505(1992)
- [84] DUVAL, C., Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, New York, 2nd Ed.(1978)
- [85] SLAVIN, W., CARNRICK, G.R., MANNING, D.C., Anal. Chem., 54, 621(1982)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURUMU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

17 Kasım 1964 tarihinde Sivas'ta doğdu. İlk öğrenimini Adapazarı'nda, orta öğrenimini Bolu Kız Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. 1982 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden 1986 yılında mezun oldu. Aynı yıl bir metalurji firmasında çalışmaya başladı. 1987 yılında mezun olduğu üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı programında yüksek lisans eğitimine başladı. 1989 yılı Ekim ayında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi oldu. Yüksek lisans eğitimini tamamladığı 1990 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Anabilim Dalı Kimya Programı'nda doktora başladı. Haziran 1993'de İngiltere'nin York şehrinde yapılan XXVIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale sempozyumuna bir poster tebliği ile katıldı. 2 yurt dışı makalesi ve 2 yurt dışı tebliği vardır. İngilizce bilmektedir.