

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN ELEKTROTERMAL
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİNDE ARSENİK VE
ANTİMON TAYİNİ İÇİN MODİFİER OLARAK KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sema GÜNDÜZ**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN ELEKTROTERMAL ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİNDE ARSENİK VE ANTİMON TAYİNİ İÇİN
MODİFİER OLARAK KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sema GÜNDÜZ
509081230**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 4 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih: 8 Haziran 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süleyman AKMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Mustafa ÖZCAN (İTÜ)
Doç. Dr. Kevser SÖZGEN(İÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen, tez çalışmalarım boyunca her anımda yanımda olan, desteğini, yardımını ve sevgisini benden esirgemeyerek beni yetiştiren, koruyan, her konuda koşulsuz yardım etmeye çalışan ve yol gösteren, yanında olmaktan ve kendisiyle çalışmaktan gurur duyduğum sayın hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü bilgi birikimini benimle paylaşan ve destek olan sevgili arkadaşım Yüksek Kimyager Aslı Baysal'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleklerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni sevgi, saygı ve huzur dolu bir ortamda yetiştiren annem, babam ve kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2011

Sema GÜNDÜZ

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	1
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	3
2.1. Tarihçe.....	3
2.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları	3
2.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi	5
2.3.1. Tabii hat genişlemesi.....	5
2.3.2. Doppler genişlemesi	6
2.3.3. Basınç genişlemesi	7
2.3.4. İnce yapı genişlemesi	7
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)	7
2.4.1. Işın kaynakları	8
2.4.1.1. Oyuk katot lambaları	8
2.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	10
2.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar	10
2.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları	11
2.4.2. Atomlaştırıcılar.....	11
2.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar (FAAS)	12
2.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS).....	16
2.4.3. Monokromatörler	20
2.4.4. Dedektörler.....	21
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz	21
2.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi.....	21
2.5.2. Standart ekleme yöntemi	22
2.6. Girişimler.....	23
2.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri	23
2.6.1.1. Çift hat yöntemi	24
2.6.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi	24
2.6.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi.....	25
2.6.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi.....	26
2.6.2. Spektral olmayan girişimler	29
3. ETAAS' de MODİFİER KULLANIMI	33
4. DENEYSEL KISIM	37
4.1. Kullanılan Cihaz.....	37

4.2. Kullanılan Kimyasallar	37
4.3. Deneyin Yapılışı	39
4.3.1. Altın ve Gümüş Nanopartiküllerinin Hazırlanması	39
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
5.1. Sentezlenen Altın ve Gümüş Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	41
5.2. Modifier Miktarının Etkisi	42
5.2.1. Arsenik ve antimon tayininde AuNP miktarının etkisi	42
5.2.2. Arsenik ve antimon tayininde AgNP miktarının etkisi	44
5.3. Piroliz Eğrileri	45
5.3.1. Altın nanopartiküller varlığında piroliz eğrileri	45
5.3.2. Gümüş nanopartiküller varlığında piroliz eğrileri	46
5.4. Nanopartiküllerin Analitlerin Absorpsiyon Sinyallerine Etkisi	48
5.4.1. AuNP varlığında arsenik ve antimon atomik absorpsiyon sinyalleri	48
5.4.2. AgNP varlığında arsenik ve antimon atomik absorpsiyon sinyalleri	48
5.5. Metot Validasyonu	49
6. YORUMLAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	61

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FAAS	: Alevli (Flame) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AuNP	: Altın (Au) Nano Partiküller
AgNP	: Gümüş (Ag) Nano Partiküller
UV-GB	: Ultraviyole-Görünür Bölge
TEM	: Transmisyon (Transmission) Elektron Spektrobu
SEM	: Taramalı (Scanning) Elektron Spektrobu
STPF	: Stabilized Temperature Platform Furnace
LOD	: Tespit Sınırı (Limit of Dedection)
LOQ	: Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
CRM-SW	: Certified Reference Material-Sea Water

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri	14
Çizelge 4.1: Aletsel parametreler	37
Çizelge 4.2: Altın nanopartiküllerin As ve Sb tayini için modifier olarak kullanımında uygulanan grafit fırın programı	38
Çizelge 4.3: Gümüş nanopartiküllerin As ve Sb tayini için modifier olarak kullanımında uygulanan grafit fırın programı	38
Çizelge 5.1: Modifier olarak AuNP kullanarak sertifikalı deniz suyu (NASS-5 Sea Water) içerisindeki arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AuNP miktarı: 3,0 µg, N=3)	50
Çizelge 5.2: Modifier olarak AgNP kullanarak sertifikalı deniz suyu (CRM-SW) içerisindeki arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AgNP miktarı: 3,0 µg, N=3)	51
Çizelge 5.3: Modifier olarak AuNP kullanarak deniz suyu ve çeşme suyu örneklerinde arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AuNP miktarı: 3,0 µg, N=3)	52
Çizelge 5.4: Modifier olarak AgNP kullanarak deniz suyu ve çeşme suyu örneklerinde arsenik ve antimonun tayini sonuçları (AgNP miktarı: 3,0 µg, N=3)	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: (a) Tek ışın yollu ve (b) çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.2: Oyuk katot lambasının yapısı.....	9
Şekil 2.3: Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.....	10
Şekil 2.4: Genel bir alevli AAS sistemi.....	12
Şekil 2.5: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler	13
Şekil 2.6: Ön-karıştırmaz (turbulent) yakıcı	14
Şekil 2.7: Ön-karıştırmalı yakıcı	15
Şekil 2.8: Grafit tüplü bir fırının basit şeması	16
Şekil 2.9: (a) Grafit tüp, (b) Tek oyuklu L'vov platform, (c) Çift oyuklu L'vov Platform	17
Şekil 2.10: L'vov platformda sıcaklık-zaman grafiği.....	18
Şekil 2.11: Güç kaynağı tarafından ısıtılan bir grafit fırına örnek verilışı	18
Şekil 2.12: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi.	25
Şekil 2.13: Döteryum lambası (D ₂) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi	26
Şekil 2.14: Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği.....	27
Şekil 2.15: Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi.....	29
Şekil 5.1: (a) Altın (b) gümüş nanopartiküllerin UV-Görünür bölge spektrumları.....	41
Şekil 5.2: AuNP TEM görüntüsü	42
Şekil 5.3: AgNP SEM görüntüsü.....	42
Şekil 5.4: 0,5 ng As eklenmiş (♦) matriksiz su, (■) % 0,1 NaCl, (▲) % 0,1 Na ₂ SO ₄ ve (x) 1: 4 seyretilmiş deniz suyunda AuNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).	43
Şekil 5.5: 0,5 ng Sb eklenmiş (♦) matriksiz su, (■) % 0,1 NaCl, (▲) % 0,1 Na ₂ SO ₄ ve (x) 1: 4 seyretilmiş deniz suyunda AuNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).	43
Şekil 5.6: 0,5 ng As eklenmiş (♦) matriksiz su, (■) % 0,1 NaCl, (▲) % 0,1 Na ₂ SO ₄ ve (x) 1: 4 seyretilmiş deniz suyunda AgNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).	44

Şekil 5.7: 0,5 ng Sb eklenmiş (♦) matriksiz su, (■) % 0,1 NaCl, (▲) % 0,1 Na ₂ SO ₄ ve (x) 1: 4 seyrettilmiş deniz suyunda AgNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).	45
Şekil 5.8: 0,5 ng arseniğin 3 µg AuNP varlığında piroliz eğrileri. (♦) matriksiz ortam, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na ₂ SO ₄ ve (x)1:4 seyrettilmiş deniz suyunda (Atomlaşma sıcaklığı: 2500 °C).....	46
Şekil 5.9: 0,5 ng antimonun 3 µg AuNP varlığında piroliz eğrileri. (♦) matriksiz ortam, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na ₂ SO ₄ ve (x)1:4 seyrettilmiş deniz suyunda (Atomlaşma sıcaklığı: 2100 °C).....	46
Şekil 5.10: 3 µg AgNP varlığında piroliz sıcaklıklarının 0,5 ng As absorpsiyonuna etkisi (♦) matriks içermeyen sulu çözelti, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na ₂ SO ₄ çözeltileri ve (x)1:4 seyrettilmiş deniz suyu örneği (Atomlaşma sıcaklığı: 2500°C)	47
Şekil 5.11: 3 µg AgNP varlığında piroliz sıcaklıklarının 0,5 ng Sb absorpsiyonuna etkisi (♦) matriks içermeyen sulu çözelti, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na ₂ SO ₄ çözeltileri ve (x)1:4 seyrettilmiş deniz suyu örneği. (Atomlaşma sıcaklığı: 2100 °C)	47
Şekil 5.12: 0,5 ng As için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AuNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.	48
Şekil 5.13: 0,5 ng Sb için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AuNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.	49
Şekil 5.14: 0,5 ng As için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AgNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.	49
Şekil 5.15: 0,5 ng Sb için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AgNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.	50

ÖZET

ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN ELEKTROTERMAL ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİNDE ARSENİK VE ANTIMON TAYİNİ İÇİN MODİFİER OLARAK KULLANIMI

Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisindeki (ETAAS) tayinlerde girişimleri önlemek için diğer tedbirlerin yanında modifier kullanımı da gereklidir. Modifier matriksi uçucu veya girişim yapmayan bir forma dönüştürür ve/veya analitle daha az uçucu bir bileşen oluşturarak ve/veya analiti fiziksel olarak koruyarak girişimleri elimine ederler. Modifierler bazen kendileri de matriks bileşenleri ile reaksiyona girerek girişim yapan türlere dönüşmektedir. Bu durumunu önlemek için, bazı metalik modifierler ya çeşitli işlemlerle elementel halde kolloidleri şeklinde hazırlanarak veya bir indirgenle karıştırılarak veya grafit fırında bir süre ön ısısal muamele sonucu oluşturulup ardından analitin enjekte edilmesi şeklinde kullanılmışlardır.

Bu çalışmada da altın ve gümüş nanopartiküllerin elemental halde sentezi ve modifier olarak kullanımı araştırılmıştır. Öncelikle stok altın nanopartiküller (AuNP) kloroaurik asit ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)'in sodyum sitrat ile indirgenmesi ile stok gümüş nanopartiküller (AgNP) ise gümüş nitratin sodyum sitratla indirgenmesiyle elde edilmiştir. Sentezlenen bu stok çözeltilerin Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) spektrumları çekilerek ve ayrıca Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak karakterizasyonu sağlanmıştır.

NaCl , Na_2SO_4 ve deniz suyu matrikslerindeki arsenik(As) ve antimonun(Sb) için piroliz sıcaklıkları ve modifier miktarı optimize edilmiş ve ayrıca bu modifierlerin kullanımının analitlerin atomlaşma sinyallerine etkisi incelenmiştir. Metodun validasyonu için optimum çalışma şartlarında AuNP ve AgNP modifierler kullanılarak gerçek deniz suyu ve çeşme suyu örnekleri ve sertifikalı referans maddelerde analitlerin eser miktarlardaki analizleri standart ekleme yönteminden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Geri kazanımlar ve ölçümlerin tekrarlanabilirliği gibi analitik parametreler belirlenmiş ve standart ekleme yapılarak arsenik ve antimon konsantrasyonları kantitatif olarak % 95 güven aralığında tayin edilmiştir.

AuNP varlığında, deniz suyundaki As ve Sb için tespit sınırı (LOD) değerleri (3σ , $N=10$) sırasıyla 0,023 ve 0,030 ng mL^{-1} , AgNP varlığında ise 0,022 ve 0,046 ng mL^{-1} olarak bulunmuştur. Sonuç olarak farklı deniz suyu örneklerindeki As ve Sb konsantrasyonları belirlenmiştir.

SUMMARY

THE USE OF GOLD AND SILVER NANOPARTICLES AS MODIFIERS FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC AND ANTIMONY BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

In order to eliminate interferences in electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) the use of a modifier is mostly necessary. Modifiers interact with (i) matrix converting it to a volatile and/or non-interfering form (ii) with the analyte itself forming its less volatile compound and (iii) physically protect the analyte and prevent its removal from the furnace. Sometimes modifiers are converted to interfering forms upon reacting with matrix components. In order to prevent this situation, some metallic modifiers were either prepared as their colloids in elemental form or mixed with a reducing agent or thermally pretreated in the graphite furnace and then analyte was introduced.

In this study synthesis of elemental gold nanoparticles (AuNP) and silver nanoparticles (AgNP) and their using as a modifier were investigated. Firstly, the stock gold nanoparticles and stock silver nanoparticles were prepared by reducing chloroauric acid ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) with sodium citrate, and silver nitrate in sodium citrate, respectively. The nanoparticles synthesized were characterized by Ultraviolet-Visible (UV-VIS) spectra, Transmission Electron Microscope (TEM) and Scanning Electron Microscope (SEM).

The pyrolysis temperatures, atomization temperatures and amount of modifier were optimized for the determination of arsenic (As) and antimony (Sb) in NaCl, Na_2SO_4 and sea water. The validation of the method was performed using certified reference sea-water and waste water samples applying standard addition method. The certified as well as spiked amounts were recovered in 95% confidence level.

In presence of AuNP, limit of detections for As and Sb in sea water were 0,023 and 0,030 ng mL^{-1} , respectively ($3\sigma; N=10$) whereas in presence of AgNP they were obtained 0,022 and 0,046 ng mL^{-1} , respectively. Finally the concentrations of As and Sb in different water samples were determined.

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle (ETAAS) matriks varlığında yapılan analizlerde grafit fırında meydana gelen girişimler hatalara neden olur. Analit ile matriks arasında oluşan girişimler (i) Atomlaşma basamağından önce analit ile matriks arasında uçucu bileşik oluşumu ve bu bileşiğin atomlaşma başlangıcında veya piroliz basamağında buharlaşarak uzaklaşması, (ii) Atomlaşma basamağında analitin ani genişleyen matriks gazlarıyla birlikte fırın dışına sürüklenmesi, (iii) Yoğun fazda analitin matriks mikrokristalleri arasında hapsolması ve bunların atomlaşmadan fırın dışına taşınması, (iv) Atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri ile analit arasında gaz faz reaksiyon oluşumu, (v) Analit ile matriks arasında yoğun fazda ısısal olarak kararlı bileşik oluşumu şekilde özetlenebilir.

Girişimlerin düzeltilmesi için genellikle platform kullanmak, atomlaşma basamağında en hızlı sıcaklık artış hızı uygulamak, piklerin değerlendirilmesinde pik alanını tercih etmek, atomlaşma basamağında gaz akışını kesmek, pirolitik grafit kaplı fırınlar ile çalışmak gerekir. Ayrıca bunlara eşlik eden bir modifier kullanımı önerilmektedir. Modifierler:

- Matriksi uçucu veya girişim yapmayan bir türe dönüştürür,
- Analiti termal olarak kararlı bir bileşiğine dönüştürür,
- Fiziksel olarak analiti koruyup onun fırından uzaklaşmasını engeller.

Bu amaçla çeşitli organik-inorganik bileşikler (askorbik asit, oksalik asit ve amonyum dihidrojen fosfat) ve nitrat tuzlarından hazırlanmış metalik modifierler (magnezyum, nikel, bakır, wolfram, iridyum, rutenyum, rodyum, tungsten ve palladyum) tek başına veya karışımları halinde modifier olarak kullanılmıştır. Ancak en çok kullanılan modifier palladyum nitrat ve magnezyum nitrat ($\text{Pd-Mg(NO}_3)_2$) karışımıdır. Kolloidal paladyumun (Pd) elementel formda olduğu ve matriks bileşenleriyle reaksiyona girerek girişim yapabilecek türlerine dönüşmeyeceği için, palladyum nitrattan($\text{Pd(NO}_3)_2$) daha etkili modifier olduğu savunulmaktadır [1].

Bu çalışmada elementel altın ve gümüş nanopartiküllerin, kolloidal Pd'daki benzer nedenlerden dolayı etkin bir modifier olması düşünülmüştür. AuNP ve AgNP'in, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisinde NaCl, Na₂SO₄ ve deniz suyunda As ve Sb tayini için yeni bir kimyasal modifier olarak kullanımı incelenmiştir. Ayrıca; AuNP ve AgNP'lerin modifier olarak kullanılmasının çeşitli aletsel parametreler (piroliz sıcakları, modifier miktarları, atomlaşma sinyalleri) zerine etkisi araştırılmıştır.

2.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1.Tarihçe

Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [2, 3]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmış, Wollaston ve Fraunhofer tarafından güneş spektrumunda siyah çizgiler bulmasıyla gelişmeye başlamıştır [4]. Fraunhofer'a göre, bu siyah çizgilerin oluşumu güneş atmosferindeki absorplama olayından kaynaklanmaktadır. 1955 yılında Avustralya'da Walsh [5] tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [6,7]. 1959 yılında ortaya çıkmış ilk atomik absorpsiyon cihazının atomlaşma kaynağı alev olup, bu cihaz 1960 yılında kabul görmüştür. 1965 yılında Willis tarafından ortaya nitröz oksit-asetilen alevi ortaya çıkmış ve bu durum alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) tarafından tayin edilebilen elementlerin aralığını genişlemiştir. 1960larda, L'vov ve ardından Woodriff, Massman ve West elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmesine öncülük etmiş atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı genişlemiştir [8]. 1970'lerde, ticari elektrotermal atomlaştırıcılar üretilmiş ve alevli AAS ye karşı alternatif bir atomlaştırma kaynağı olmuştur. Günümüzde ise, analizlerde görülen girişim etkilerinin ortadan kaldırılması, girişim ve zemin absorbanlarının düşürülmesi ve analiz duyarlılığının artırılması için atomik absorpsiyon spektrometresi ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir.

2.2.Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız

uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş 1900 yılında Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o = Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h = Planck sabiti

ν = Absorplanan ışının frekansı

c = Işın hızı

λ = Absorplanan ışının dalgaboyu

1760 yılında Lambert homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terkeden ışının şiddetinin (I) gelen ışının şiddetine (I_o) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur [6].

$$I = I_o \cdot e^{-xd} \quad (2.2)$$

x ışının ortam içerisinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x = k \cdot c \quad (2.3)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A = \log I_o/I = k \cdot c \cdot d \quad (2.4)$$

A = Absorbans

I_o = Gelen ışının şiddeti

I = Ortamı terkeden ışının şiddeti

k = Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

c = Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d = Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

2.3.Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Eşitlik 2.1'e göre bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir [9].

Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [10]:

- 1) Tabii hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

2.3.1. Tabii hat genişlemesi

Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1 - E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı $(\Delta E_1 + \Delta E_2)$ mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre E_1 ve E_2 seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

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

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

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği (veya toplam belirsizlik),

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

veya

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

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

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

olur. (2.9) eşitliğine göre E_1-E_2 geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesinde ve diğer etkenlerin yanında oldukça küçüktür [10].

2.3.2. Doppler genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Absorpsiyon frekansı absorplama yapan atomların ışın kaynağına göre olan hareketlerine bağlıdır. Eğer hareket kaynağa doğru ise absorpsiyon frekansı azalır; aksi yöne ise artar. Kaynağa göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler ve bunların absorpsiyon hat genişliği başka bir genişletici etki yoksa tabii hat genişliği kadardır. Eğer bir gaz sistemi içindeki atomların hepsi gazın belirli bir yöndeki hareketi nedeniyle aynı yönde eşit hıza sahipse absorpsiyon hattının genişliği değişmez fakat hareket yönüne bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayar. Buna karşılık atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorsa hat genişler fakat yeri değişmez; yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii frekans hattı etrafında simetrik olarak genişler.

Eğer ν_0 frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru v hızıyla (ışın kaynağına doğru $-v$ hızıyla) hareket ederlerse, Doppler kuralına göre ν_0 yerine $\Delta \nu_D$ kadar kayma yaparak ν_D frekansında absorplar. Doppler yarı genişliği,

$$\Delta \nu_D = 2 \nu_0/c (2 \ln 2) RT/M)^{1/2} \quad (2.10)$$

veya

$$\Delta \nu_D = 7.16 \times 10^{-6} \nu_0 (T/M)^{1/2} \quad (2.11)$$

eşitliğine göre verilir.

M = Absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T = Mutlak sıcaklık

c =Işın hızı

2.3.3. Basınç genişlemesi

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmasıdır. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

2.3.4. İnce yapı genişlemesi

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

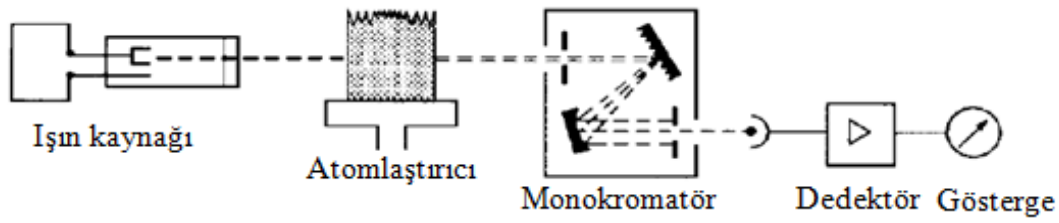
Çekirdek spin momentiyile elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılır. İnce yapı yarılması 10^{-3} - 1 cm^{-1} mertebesindedir.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

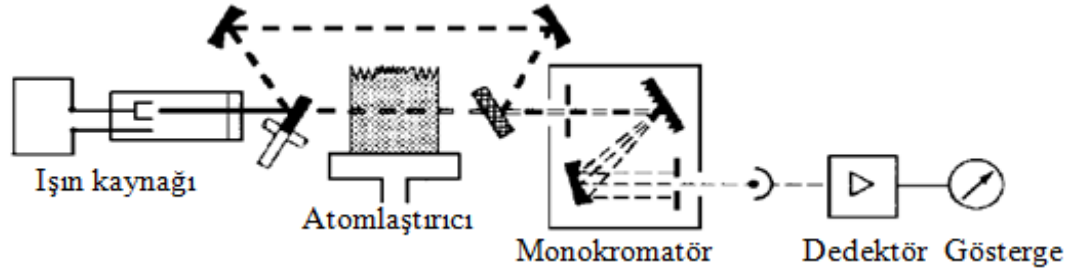
Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) çeşitli numunelerdeki eser düzeyindeki metallerin tayinine izin veren çok hassas bir elementel analiz yöntemidir. Atomik absorpsiyon gaz atomları içeren bir hücre içerisinden optik ışının geçişi sonucu ışın yoğunluğunun azalmasının ölçümüne dayanır [11].

Şekil 2.1’de tek ve çift ışın yollu AAS cihazının genel yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Cihazın temel bileşenleri analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik hale getiren bir atomlaştırıcı (alev veya grafit fırın), çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör, absorpsiyon sonuçlarını veren bir göstergeden oluşmaktadır [2, 6, 9].

(a)



(b)



Şekil 2.1: (a) Tek ışın yollu ve (b) çift ışın yollu AAS cihazlarının şematik gösterimi

2.4.1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorpsiyon değerleri elde edilir [2].

AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

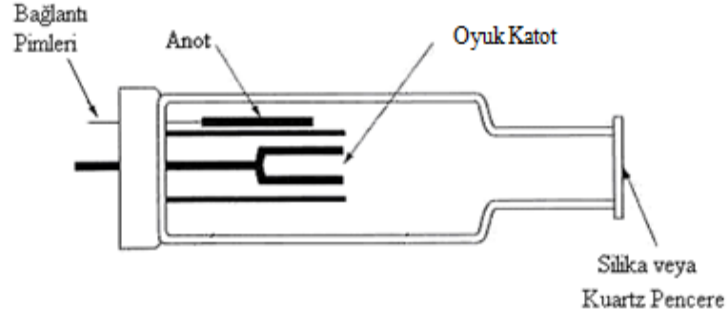
- 1) Oyuk katot lambaları
- 2) Elektrotsuz boşalım lambaları
- 3) Yüksek ışımalı lambalar
- 4) Sürekli ışın kaynakları

2.4.1.1. Oyuk katot lambaları

İlk kez 1916 yılında Paschen tarafından tasarlanmış olan oyuk katot lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağıdır. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarla gelişim göstermiştir [12-14].

Oyuk katot lambaları Şekil 2.2’de görüldüğü gibi birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır. Katot genellikle oyuk bir silindir

şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı 3–5 mm’dir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 2.2: Oyuk katot lambasının yapısı

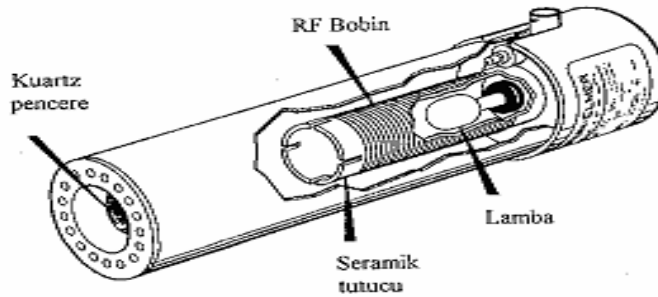
Eğer lambadaki anot ile katot arasına 100–400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallerin de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı adsorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

2.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasıninkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır (Şekil 2.3).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır [13].



Şekil 2.3: Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalımlambaları kullanılır.

2.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışıma yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk

katot lambasına göre 50–100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

2.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışıma yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda yük kapasite dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [15–18].

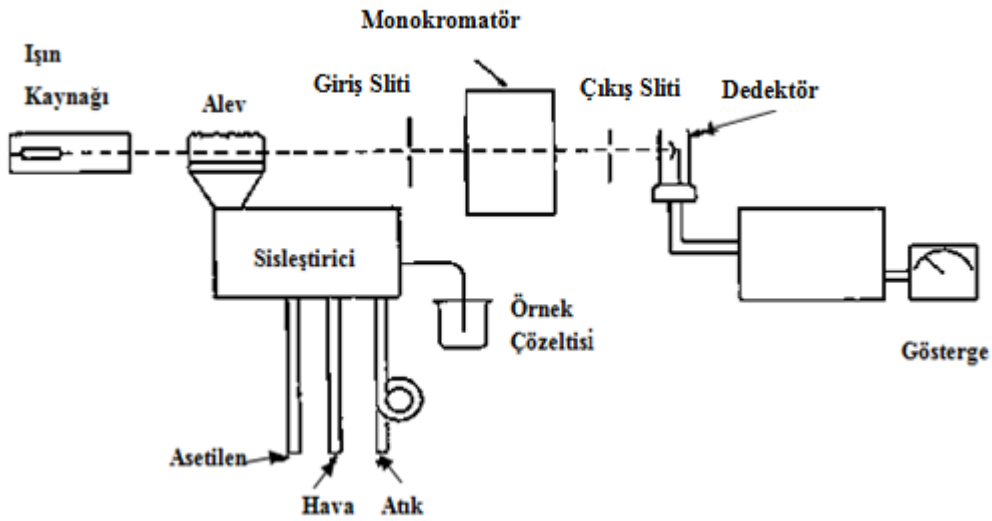
2.4.2. Atomlaştırıcılar

Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen ışının bir kısmı, atomlaştırıcıdan geçirildiğinde termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır ve bu döngü sinyal oluşumu ile sonuçlanır. Bu nedenle AAS'de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde örnek atomlarının ayrışması için ilk olarak çözelti aleve püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır. AAS için kullanılan en yaygın atomlaştırıcılar alevler ve elektrotermal atomlaştırıcılardır [2,6].

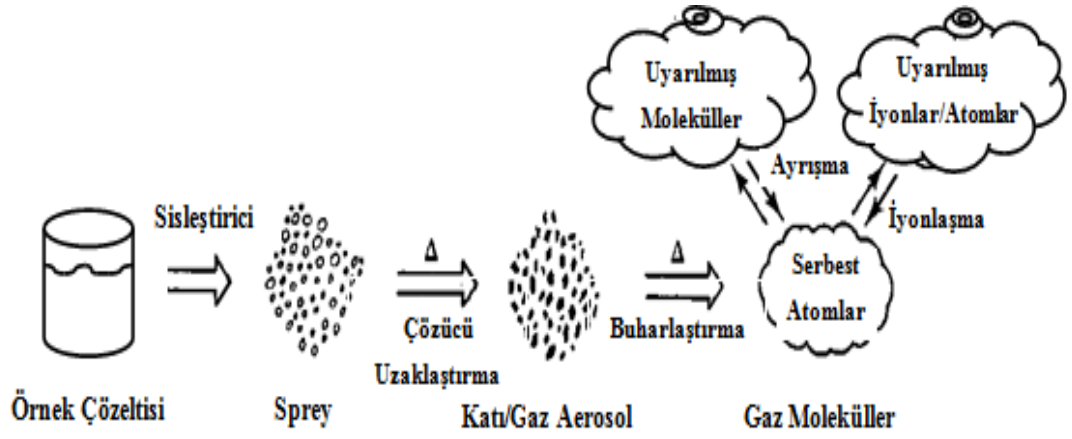
2.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar (FAAS)

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve bir sisleştirci yardımıyla püskürtülür (Şekil 2.4). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar [19].



Şekil 2.4: Genel bir alevli AAS sistemi

Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 2.5’de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir [4].



Şekil 2.5: Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorban ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da örnekteki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS’de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır [2,3,12].

Çizelge 2.1’de AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her örnek için optimize edilmelidir.

Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevidir [11].

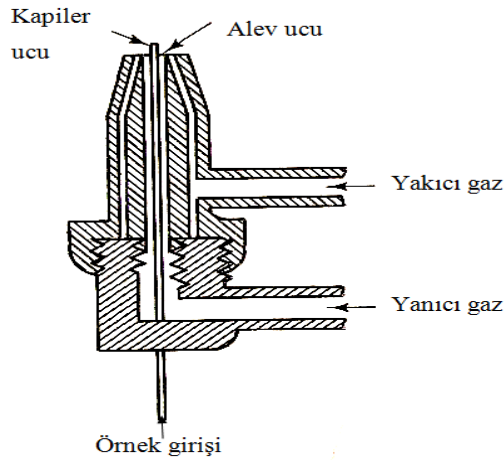
Çizelge 2.1: Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri

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

AAS’de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

1) Ön-karıştırmasız (turbulent) yakıcılar

Örnek çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil 2.6) [2]. Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır.

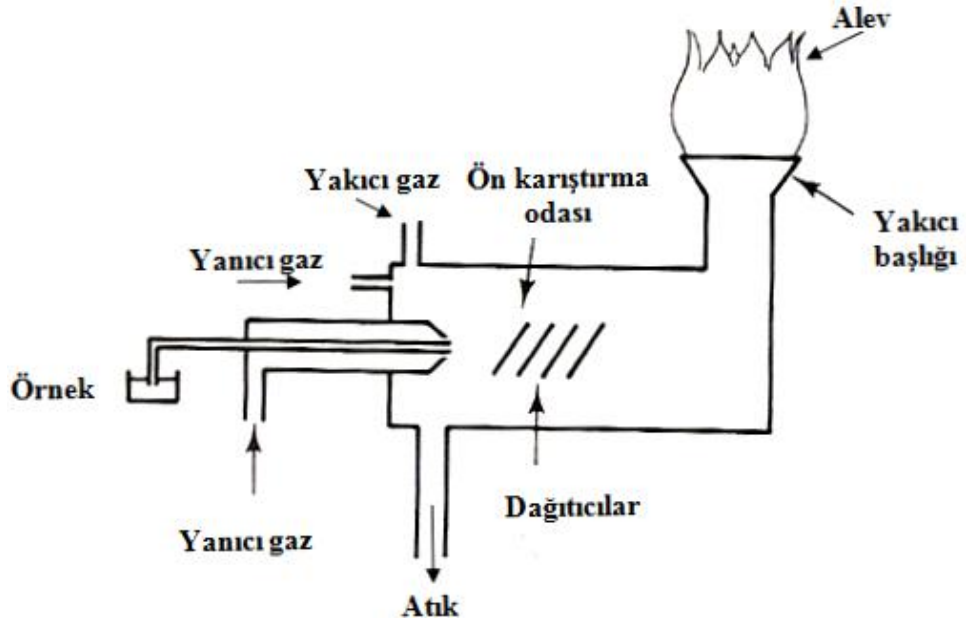


Şekil 2.6: Ön-karıştırmasız (turbulent) yakıcı

Ön-karıştırmasız yakıcılarda alev daha fazla örnek girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Örnek damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS’de nadir kullanılır.

2) Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

Örnek çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir (Şekil 2.7) [4]. Sisleştirilmiş örnek ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük örnek damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90’ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir.

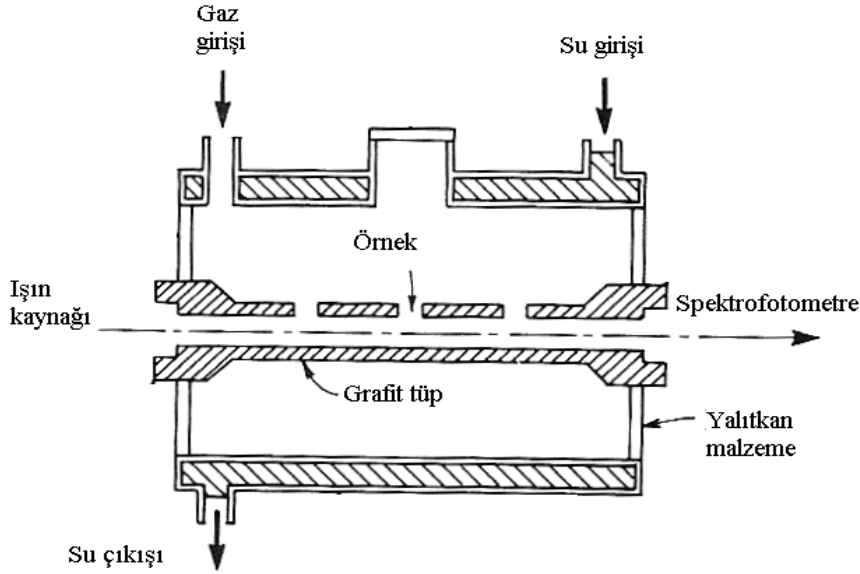


Şekil 2.7: Ön-karıştırmalı yakıcı

2.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS)

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür.

Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil 2.8’de grafit tüplü bir fırının basit şeması görülmektedir [12].



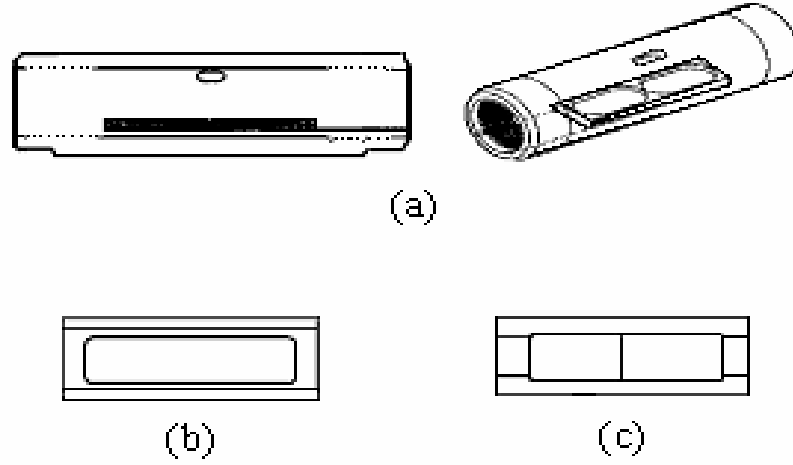
Şekil 2.8: Grafit tüplü bir fırının basit şeması

Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı argon (Ar) veya azot (N₂) gazları ile korunur.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasa çıkmıştır. Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır. Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda olmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu tür fırınlarda oluşan atomların %60’nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve

buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 2500 °C ile 800 °C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.

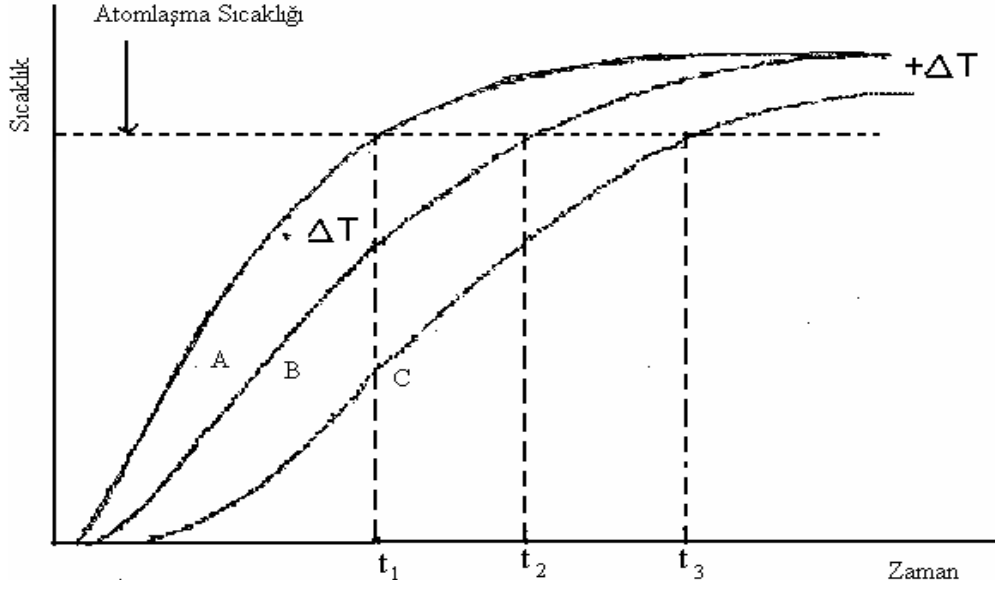
Bu problemleri ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları tarafından örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerilmiştir. (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: (a) Grafit tüp, (b) Tek oyuklu L'vov platform, (c) Çift oyuklu L'vov Platform

Grafit tüp atomlaşma basamağında hızlı bir şekilde ısıtıldığında önce tüp yüzeyi ohmik dirençle daha sonra yüzeyle temasta olan gaz fazı iletim ve konveksiyonla ve en son olarak platform yüksek sıcaklıkta ısıma yapan fırın duvarından yayılan radyasyonla ısınır. Bu durumda çok daha yavaş ısınan platform sıcaklığı tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklıklarının gerisinde kalır. Sonuç olarak örneğin platform üzerinden atomlaşması tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklığını analit atomlaşma kararlı sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek daha yüksek ve kararlı bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür (Şekil 2.10) [2,3, 19–28].

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik atomlaşma basamağında hızlı ısıtma ve gaz akışının kesilmesi, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlendirme, pirolitik (kaplı) grafit platform ve tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir [11].



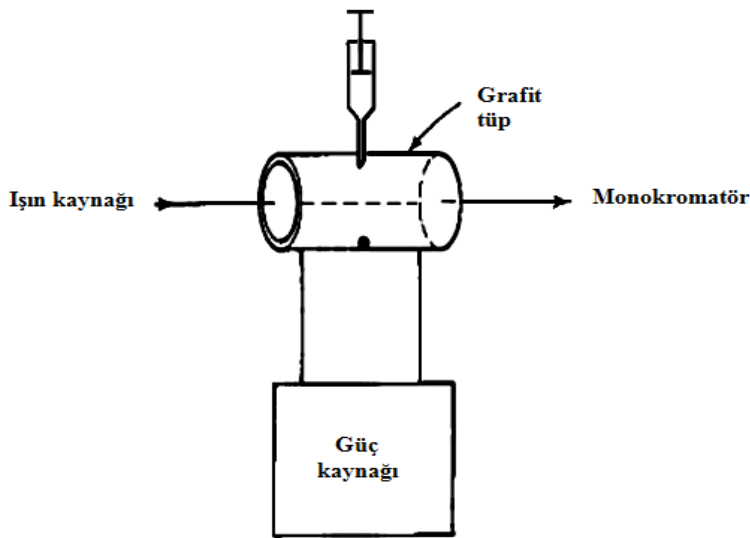
Şekil 2.10: L'vov platformda sıcaklık-zaman grafiği

A: Tüp duvarının sıcaklığı

B: Gaz fazının sıcaklığı

C: L'vov platformun sıcaklığı

Genellikle küçük hacimlerdeki (10–50 μL arası) sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler kullanılmaktadır (Şekil 2.11) [4].



Şekil 2.11: Güç kaynağı tarafından ısıtılan bir grafit fırına örnek verililişi

Daha sonra tüp, programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla, çok sayıda basamaktan oluşan bir sıcaklık programı ile ısıtılır.

1) Kurutma Basamağı: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30 s) 110 °C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.

2) Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200 °C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.

3) Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5 s) 2000-3000 °C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

4) Temizleme Basamağı: Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır.

5) Soğutma Basamağı: Bu basamakta oda sıcaklığına kadar fırın soğutulur. Her basamak gerekirse birden fazla sıcaklık programı içerecek şekilde optimize edilmelidir.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir:

1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum ppb seviyelerinde çok sayıda elementin örneğin derişikleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar (ultraeser analiz) .

2) 5 ile 50 µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkânı sunar (mikroanaliz).

3) Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.

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

5) Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silikon tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz [11].

2.4.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır.

Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir [6].

2.4.4. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

AAS’de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193,7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1 nm (Cs)’dir.

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme (veya kazanç) anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar.

Ancak dinotlar arası gerilim artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım “karanlık akım” olarak adlandırılır [6].

2.5.Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.

2.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbanları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorban değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir.

Elde edilen bu grafiğe “kalibrasyon grafiği” denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye “çalışma aralığı” denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analit konsantrasyonunu bilinmeyen örnek çözeltisinin absorbensı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analit miktarı belirlenir.

2.5.2. Standart ekleme yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde örnekteki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analitin hassasiyetinin değişmesi halinde örnekteki ve standartlardaki analit absorbenslarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analitlerin aynı bileşimde olması istenir. Ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Genellikle örneğin bileşimi tam olarak bilinmez. Bilinse bile matriks ile aynı bileşimdeki standartları hazırlamak için kullanılacak ve analiti eser olarak dahi içermeyen çok saf reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaz veya bu çok masraflı olacaktır. Bu nedenle, tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde analitin örnek matriksindeki standardını hazırlamak için standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra balonjojelere eşit hacimlerde alınır. Birinci kısım balonjojenin hacmine seyreltilip absorbensı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (ya farklı konsantrasyonlarda eşit hacimde veya eşit konsantrasyonda farklı hacimlerde) standart analit çözeltisi ilave edilir ve balonjoje hacmine tamamlanarak absorbenslar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorbens değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbens eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analit konsantrasyonunu verir. Bu yöntemin başarısı analitin örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; örnekteki analit organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analit inorganik bileşiği halinde ise ve bunların uçuculukları, kararlılıkları ve atomlaşma verimleri farklı ise sonuçlar hatalı olacaktır. Benzer farklı davranış aynı elementin farklı değerlikli türleri içinde geçerlidir [2, 19].

2.6.Girişimler

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

2.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS’de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde örnekte bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrışmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon+saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbanısını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS’de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek derişime sahip bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir. Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekildedir [2, 13]:

- (i) Çift hat yöntemi
- (ii) Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- (iii) Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- (iv) Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

2.6.1.1.Çift hat yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. Çift hat yönteminin otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller.

2.6.1.2.Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi

Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım

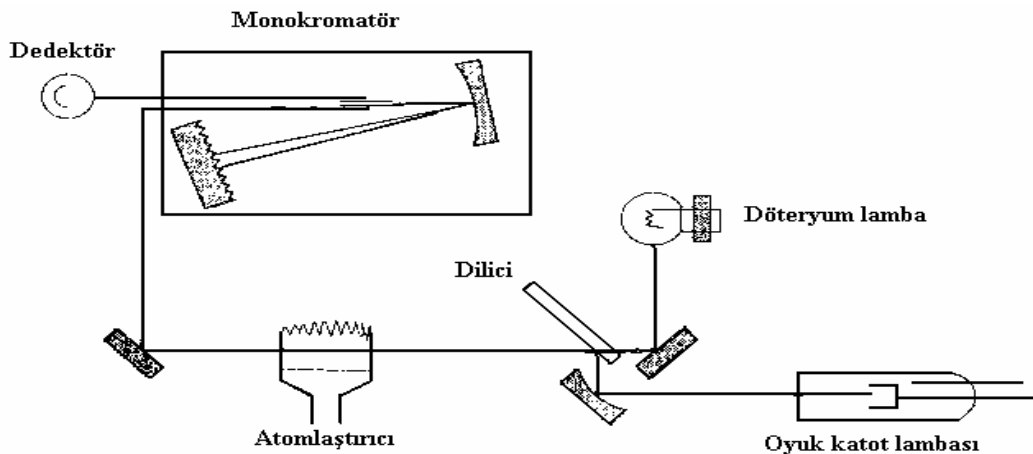
nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300 μ s yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir [6, 9, 29, 30].

2.6.1.3.Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

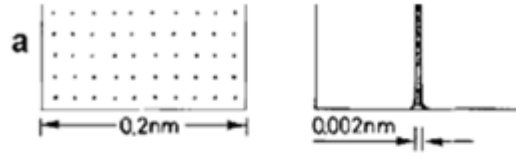
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışınım yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0.2–0.7 nm) içinde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

Şekil 2.12’de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.

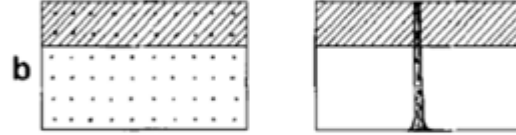


Şekil 2.12: Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi.

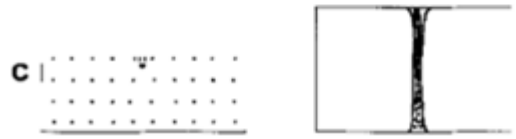
Sürekli ışın kaynağı (D_2) Oyuk katot lambası



Zemin absorpsiyonun azaltılması



Atomik absorpsiyon



Şekil 2.13: Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

Şekil 2.13’de sürekli ışın kaynağı olarak döteryum lambası (D_2) kullanılmış ve zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir [4]. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen ışının örnek atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorbansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorbansından (zemin+atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorbans değerleri elde edilmiş olur [5, 29].

2.6.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

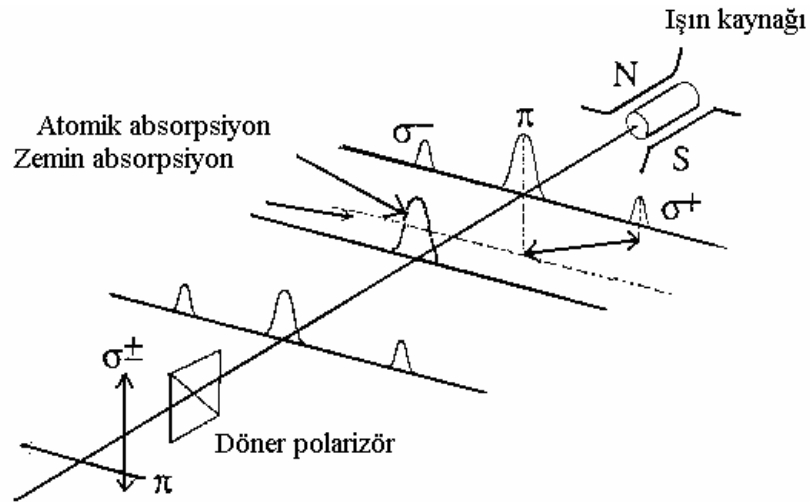
Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılması olayına “Zeeman etkisi” denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere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

Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır. Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^-

merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene yarılması sadece singlet hatlı atomlarda ($s=0$ olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.

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

Işın kaynağına yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanırsa σ bileşenleri bir elektrotermal atomlaştırıcı veya alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharların absorpsiyon profilinin dışına kaymaktadır. Böylece rezonans hattın oluşan π bileşenleri hem atomik 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 2.14).



Şekil 2.14: Işın kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği

Bu tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

(i) Sadece bir ışın kaynağı kullanılır.

(ii) Sadece UV bölgesinde çalışan zemin düzeltici ışın kaynakları ile sınırlı değildir.

Dezavantajları ise:

(i) Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka hatlar olmamalıdır.

(ii) Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.

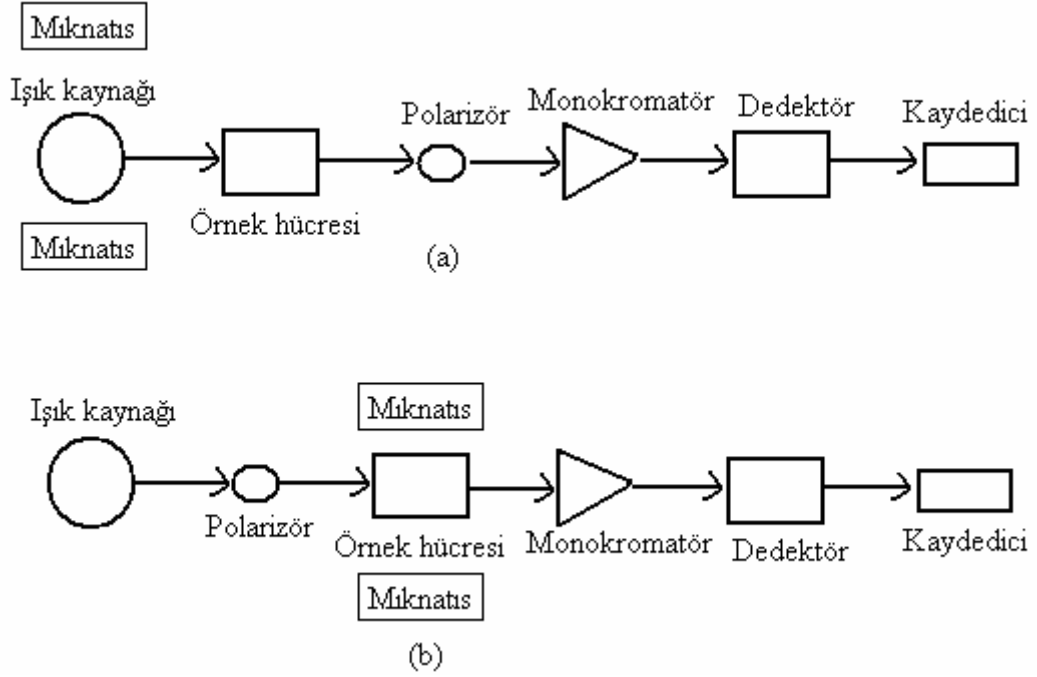
(iii) Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur. Bu nedenle özel ışın kaynaklarına ihtiyaç duyulur. Ticari aletlerde bu yöntem pek sık kullanılmaz.

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

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda ise atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülmüş olur. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattın kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik

absorpsiyona eşittir. Atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler hemde atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu yöntemde gözlenmez.

Zeeman etkisinin ışın kaynağına veya atomlaştırıcıya uygulanışı Şekil 2.15’de şematik olarak gösterilmiştir [11, 29].



Şekil 2.15: Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi

(a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı

(b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı

2.6.2. Spektral olmayan girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanslarının karıştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansinkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.

Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve alev ulaşan örnek miktarı, aerosol boyutu ve örnek buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler örnek

absorbansının referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler. Grafit fırınlı atomlaştırma tekniğinde örneğin grafit tüpe sürekli püskürtülmesi işlemi olmadığından bu tür girişimlere hiç rastlanmaz. Sadece hidrür tekniğinde, büyük miktardaki örneğin ya da köpüğün arasından hidratin uzaklaşmasında gecikme olduğunda bu tür girişimler gözlenebilir. Aynı durum soğuk buhar tekniğinde, cıvanın serbest hale geçmesinde de geçerlidir. Ayrıca örnekteki çözücünün fiziksel özelliklerinin (viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi) mükemmel olmaması nedeniyle örneğin enjeksiyon sırasında ayarlanan değerden farklı hacimde çözelti aktarılması veya çözücünün standart için ayarlanan program kullanıldığında kuruyamaması veya sıçrayarak kuruması gibi nedenlerle girişimler gözlenebilir.

Çözücünün buharlaştırılması ve ön atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve bu bileşiğin atomlaşma öncesi moleküler veya atomal halde fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişimler yoğun faz girişimleri olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde gözlenen yoğun faz girişimleri özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması sonucu kayıpların oluşmasına neden olur. Alevde ise bu tür girişimler analiz elementinin buharlaşma hızındaki değişiklikler sonucu oluşur ve katı buharlaşma girişimleri olarak adlandırılır.

Gaz fazı girişimleri ise ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor ayrılan bir bileşiği halinde olması veya oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir. Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişime neden olmazken bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin gaz faz girişimlerine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda olduğundan atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat sıcaklık düşürüldüğünde de birçok element atomlaşmadığından bu yol tam bir çözüm değildir.

Genel olarak spektral olmayan girişimler örnek ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda örnek ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiçbir girişim

gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Bunun için hem matriks bileşenlerinin hem de örneğin çözülmesi sonucu analitin hangi kimyasal bileşiği olarak bulunduğunun tam olarak bilinmesi gerekir. Ayrıca referans çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir. Özellikle alev tekniğinde ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması yeterlidir. Hatta rutin analizler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilmektedir. Örneğin kompozisyonu tam olarak bilinmiyorsa veya aynı matriks standartlar için hazırlanamıyorsa standart ekleme metodu tavsiye edilmektedir. Grafit fırın tekniğinde ligandların ve kimyasal bağların bir elementin termal davranışı ve uçuculuğu üzerine etkisi olduğu için ilave edilen element farklı bir kimyasal bir bileşiği olarak bulunuyorsa davranışı örneğin davranışından tamamen farklı olabilir, bu durumda girişim yok edilemeyecektir. Bu yöntemin sınırlamaları daha önce tartışılmıştır. İdeal olarak standart ekleme metodu alev tekniğinde gözlenen fiziksel girişimler gibi girişimleri yok etmekte kullanılır. Öte yandan iyonizasyon konsantrasyona bağlı olduğundan standart ekleme yöntemi bu girişim için çare değildir. İyonlaşma girişimlerini elimine etmek için standartlara ve örneğe kolayca elektron veren yani iyonlaşma enerjisi düşük bir element eklenerek ortamın elektron basıncı artırılır ve analitin iyonizasyon denge reaksiyonu bastırılarak daha az iyon oluşturması sağlanır. Diğer yöntem sıcaklığın düşürülmesidir ancak analit içeren moleküllerin parçalanmasını engeller ve gazı fazı birleşme reaksiyon verimini artırır. Grafit fırın tekniğinde, gaz faz girişimlerinin ve buharlaşmanın yok edilmesi ya da azaltılması için matriks modifikasyonu çok sık kullanılır. Bu amaçla analiz elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için standartlara ve örnek çözeltilisine bir reaktif ilave edilerek ya analiz edilecek elementi daha az buharlaşabilen bir şekle dönüştürülür ya da matriks bileşenlerini daha uçucu hale getirilir. Böylece daha yüksek ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak analiz elementi henüz buharlaşmadan önce girişimlere neden olabilecek matriks bileşenlerinin ortamdaki ayrılması sağlanır [19, 29].

3.ETAAS' de MODİFİER KULLANIMI

1970'li yıllardaki büyüme ve gelişme döneminin ardından, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) çeşitli örneklerde eser metallerin belirlenmesi için en popüler tekniklerinden biri haline gelmiştir. Bu dönem 1980'lerde kararlı sıcaklıktaki platformlu fırın (STPF) kavramı ile başlamıştır [26]. The STPF kavramı, girişim etkisi olmadan 3 temel amaç doğrultusunda tayin yapılmasına olanak sağlar:

1. Analiti atomlaşmadan önce, mümkün olduğu kadar diğer bileşenlerden ayırma.
2. Analit kayıplarını engelleme ve yoğun fazdaki reaksiyonları kontrol etme.
3. Mümkün olduğunca tam atomlaşma sağlanarak diğer bileşenlerin gaz fazındaki etkisini en aza indirme.

STPF kavramı bu amaçları başarabilmek için bir önlem dizisi içerir:

- ✓ Kimyasal modifikasyon,
- ✓ Kontrollü bir grafit yüzey,
- ✓ İzotermal şartlar altında atomlaşma,
- ✓ Etkili bir zemin düzeltmesidir [2].

STPF prosedürünün diğer bir gereksinimi, piroliz aşamasında analit ve analitle bir arada yer alan maddeler arasında bir termal ayırma izin veren uygun bir kimyasal modifier kullanımıdır.

Bu şartlar altında, analit termal olarak stabilize edilmiş ve matriks girişimleri ortadan kaldırılmış veya büyük ölçüde azalmıştır. Ayrıca, potansiyel absorplayıcıların birçoğu atomlaşma basamağından önce ortamdan uzaklaştırıldığı için zemin değeri (background) sinyali düşmüştür.

STPF şartlarında, kimyasal modifier genellikle bir veya birden fazla kimyasal bileşenden oluşan ve analite göre çok daha derişik bir çözeltidir. Modifierler analit ve matriks bileşenleriyle çeşitli yollarla etkileşerek girişimleri elimine etmektedirler. Bu yollar matriksi uçucu veya girişim yapmayan bir forma dönüştürme, analitle daha az

uçucu bir bileşik oluşturma ve fiziksel olarak analiti koruyarak uzaklaşmasını engelleme olarak özetlenebilir [31-34].

Yeterli derecede yüksek ön atomlaşma sıcaklıkları, analit elementinin atomlaşmasından önce buharlaşma veya ayrışmayla, matriks etkisini ortadan kaldırmak için kullanılmıştır [35]. Modifierler otomatik örnekleyici kullanarak, ya örnekleyici ucunda ön bir karıştırma sağlanarak, ya da sırayla önce örnek sonra modifier (ve ya önce modifier sonra örnek) olacak şekilde ayrı ayrı grafit fırına verilir. Analit, matriks bileşenleri ve kimyasal modifier arasındaki reaksiyonlar/ etkileşimler genellikle yoğun fazda meydana geldiği için derişik modifier çözeltisi kullanımı tercih edilmektedir. Ayrıca kalıcı bir kimyasal modifier geliştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Burada refraktif bir element veya element karışımı (iridyum veya rodyum gibi) ile grafit tüp ve platform yüzeyin yüksek sıcaklıkta uzun teması sağlanarak daha uzun bir atomlaştırıcı ömrü, daha düşük reaktif blank (kör) değerleri ve her analiz için modifier ekleme gereksinimi ortadan kaldırılmıştır [36].

Modifier olarak askorbik asit, oksalik asit ve amonyum dihidrojen fosfat gibi çeşitli organik-inorganik bileşikler, magnezyum nitrat ve nitrat tuzlarından hazırlanmış metalik modifierler (nikel, bakır, wolfram, iridyum, rutenyum, rodyum, tungsten ve paladyum gibi) tek başına veya karışımları halinde kullanılmıştır. Machata ve Binder [37] biyolojik örneklerdeki Pb ve Ta tayini için modifier olarak lantan, stronsyum, alüminyum ve sezyum tuzları ile çalışmıştır. Brodie ve Matousek [38] örneklerine, analiti kararlı forma dönüştürmek için fosforik asit eklemiştir. Ediger ve arkadaşları [39], deniz suyunda Cu tayini için amonyum nitrat eklemiş ve böylece sodyum klorür girişimleri ön atomlaşma sırasında büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Tüm kontaminantlar düşük sıcaklıklarda uzaklaştırılmış veya girişim yapmayan türlere dönüştürülmüştür. Ediger ve arkadaşları As, Se ve Te tayini için nikel; Cd tayini için amonyum florür, amonyum sülfat ve amonyum hidrojen fosfat; Hg tayini için amonyum sülfat kullanmıştır. Daha sonra molibden [40], potasyum dikromat [41,42] ve magnezyum nitrat modifier olarak kullanılmıştır [43]. Ancak en çok kullanılan modifier, evrensel modifier olarak da bilinen, birçok elementin rutin analizinde yaygın olarak kullanılan palladyum nitrat ve magnezyum nitrat karışımıdır [44]. Buna ek olarak, palladyum nitrat, amonyum nitrat [45] veya kalsiyum nitrat ile [46] karıştırılarak Cd ve P tayini için kullanılmıştır. Gümüş nitrat, nikel bazlı

alaşımlarda Cd tayini için kullanılmış ve sentetik deniz suyunda As tayini için yüksek hassasiyetler sağlamıştır [47,48].

Bir modiferin kimyasal formu, analitin korunması, stabilizasyonu için gerekli olan modifer etkinliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin, nitrat formundaki nikel özellikle metaloidler için etkili bir modifer olduğu halde, nikel klorür önemli ölçüde hassasiyet kayıplarına neden olan çok güçlü girişim oluşturur [49,50].

Kolloidal palladyum ETAAS için modifer olarak ilk defa 1996 da önerilmiştir [51]. Sodyum klorürlü ortamda Se tayininde indirgenmiş palladyum kullanılmış ve Pd/Mg nitrat karışımı kadar etkili olmuştur. Kolloidal palladyum yüksek miktarda sodyum sülfat içeren ortamda Sn ve Cd, glikoz ortamında ise Te tayinine de olanak sağlamıştır. Ayrıca, kolloidal palladyumun $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 'dan daha etkili modifer olduğu savunulmaktadır. Bunun sebebi, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ içindeki Pd^{2+} matriks bileşenleriyle (örneğin Cl^-), reaksiyona girerek daha fazla girişime neden olan türlerine dönüşebilmesidir. Fakat kolloidal Pd elementel formda olduğu için bu durum söz konusu değildir. Birçok uygulamada Pd, analiz öncesi sentezlemekten çok, ısısal ve ya kimyasal olarak farklı reaktifler veya hidrojen gazı kullanılarak grafit tüp içerisinde indirgenerek elde edilmiştir. Deniz suyundaki As, Sb ve Pb'un tayini için yapılan çalışmada; kolloidal palladyum hazırlanıp, ağır matrikslerdeki elementlerin tayini için modifer olarak kullanılmıştır [1].

Bu çalışmada da; elemental formdaki gümüş ve altın nanopartiküllerin kolloidal palladyum gibi belirgin modifiye edici etkiye sahip olduğu düşünülmüş, yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ile bu durum kanıtlanmıştır.

4.DENEYSEL KISIM

4.1.Kullanılan Cihaz

Bu çalışmada, GTA 120 Grafit Tüp Atomlaştırıcılı Varian AA 280Z Zeeman (Varian Inc., Avusturalya) grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. PSD 120 programlanabilir oto-örnekleyici ile örnekler pirolitik kaplı platformlara enjekte edilmiştir. Spektral ışık kaynağı olarak As ve Sb oyuk katot lambaları (Varian Inc., Avustralya); sürükleyici gaz olarak argon kullanılmıştır. Ultraviyole Görünür Bölge (UV-GB) spektrumları Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometre ile elde edilmiştir. Gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonu için Karl Zeiss EVO 40 model SEM cihazı ve altın nanopartiküllerin TEM görüntüleri için 193 JEOL–2100 marka yüksek çözünürlüklü TEM cihazı kullanılmıştır. As ve Sb tayini için kullanılan aletsel parametreler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Aletsel parametreler

Element	Dalga Boyu, nm	Slit Genişliği, nm	Lamba Akımı, mA
As	193,7	0,5	10
Sb	217,6	0,2	10

Altın ve gümüş nanopartiküllerin arsenik ve antimon tayini için modifier olarak kullanımında uygulanan grafit fırın programları sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

4.2.Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Almanya) ve Fluka (İsviçre) dan temin edilmiştir. As ve Sb çalışma çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ stok çözeltiden (Merck, Almanya) destile-deiyonize su ile uygun ölçüde seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır.

Çizelge 4.2: Altın nanopartiküllerin As ve Sb tayini için modifier olarak kullanımında uygulanan grafit fırın programı

Basamak	Fırın Sıcaklığı, °C	Süre, s	İnert Gaz Akışı, L s ⁻¹
Kurutma (I)	95	40,0	0,3
Kurutma (II)	120	10,0	0,3
Piroliz (I)	^a	15,0	0,3
Piroliz(II)	^a	2,0	0,0
Atomlaşma	^b	2,8	0,0
Temizleme	2600	2,0	0,3

^a As ve Sb için 900 °C

^b As için 2500 °C; Sb için 2100 °C

Çizelge 4.3: Gümüş nanopartiküllerin As ve Sb tayini için modifier olarak kullanımında uygulanan grafit fırın programı

Basamak	Fırın Sıcaklığı, °C	Süre, s	İnert Gaz Akışı, L s ⁻¹
Kurutma (I)	95	40,0	0,3
Kurutma (II)	120	10,0	0,3
Piroliz (I)	^a	15,0	0,3
Piroliz(II)	^a	2,0	0,0
Atomlaşma	^b	2,8	0,0
Temizleme	2600	2,0	0,3

^a As için 1100 °C; Sb için 900 °C

^b As için 2500 °C; Sb için 2100 °C

Tüm çözeltiler saklama kaplarının yüzeylerinde oluşabilecek analit absorpsiyonu engellemek için, % 0,2 HNO₃ (v/v) içermektedir. Sertifikalı analiz maddesi olarak AuNP ile yapılan çalışmalarda NASS-5 deniz suyu, (National Research Council of

Canada, Kanada), AgNP ile yapılan çalışmalarda ise CRM-SW (High Purity Standards, USA) kullanılmıştır.

4.3.Deneyin Yapılışı

Altın ve gümüş nanopartiküllerin elektrolitler varlığında biraraya gelerek topaklanması sebebiyle, enjeksiyon öncesi otomatik örnekleyicinin ucunda örnek ile ön-karıştırma gerçekleştirilememektedir. Aksi takdirde örnekleyicinin ucunda tıkanmalar görülmektedir. Bu nedenle otomatik örnekleyici, bir kapiler yardımıyla önce örnek çözeltisini ardından modifiyeri platforma verecek şekilde ayarlanmıştır. İzlenen bu yol, hem altın hem gümüşün tüm uygulamalarında geçerli olmuştur. Sulu standart ve matrisler varlığındaki çözeltilerdeki analitlerin olası hassasiyet farklılıklarından kaynaklanan hataları elimine etmek için, çalışma boyunca tüm kantitatif ölçümlerde standart ekleme metodu kullanılmıştır. Ekleme yapılmamış deniz suyu kör (blank) kabul edilmiştir ve deniz suyuna eklenmiş analit konsantrasyonunun geri kazanımları, kör değeriyle düzeltme yapıldıktan sonra, tayin edilmiştir. Tüm değerlendirmelerde hesaplamalar pik alanı üzerinden yapılmıştır. Sonuçlar her bir örneğin 3 tekrarlı ölçümlerinin ortalaması olarak verilmiştir.

4.3.1. Altın ve Gümüş Nanopartiküllerinin Hazırlanması

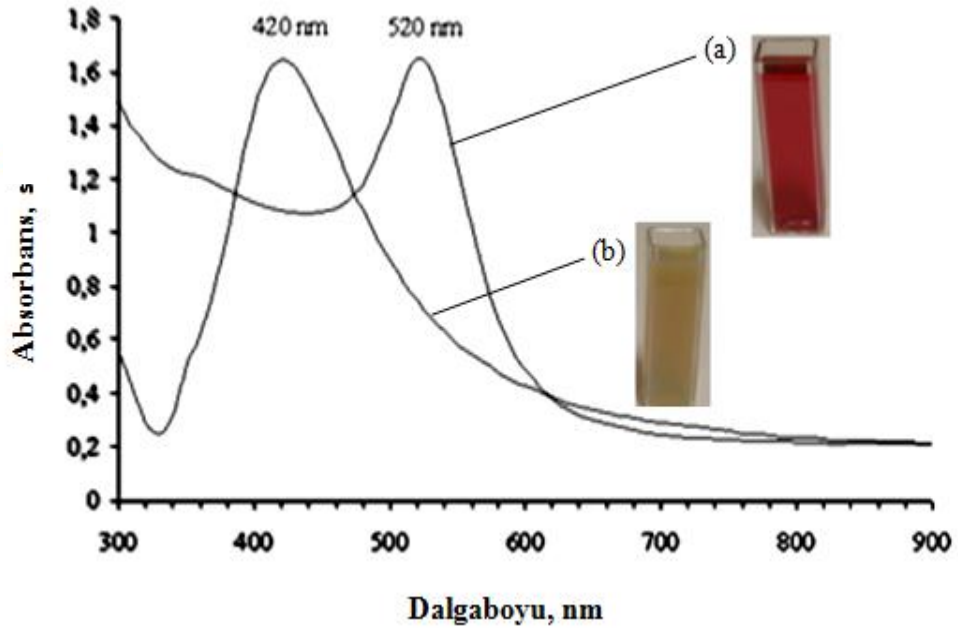
Altın nanopartiküller (13 nm) Handley'in geliştirdiği metot kullanılarak, kloroaurik asit ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)'ın sodyum sitrat ile indirgenmesi sonucu sentezlenmiştir [52].

Gümüş nanopartiküller (50 nm) ise Lee ve Meisel tarafından önerilen prosedüre bağlı olarak, gümüş nitratin sodyum sitratla indirgenmesiyle elde edilmiştir [53].

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

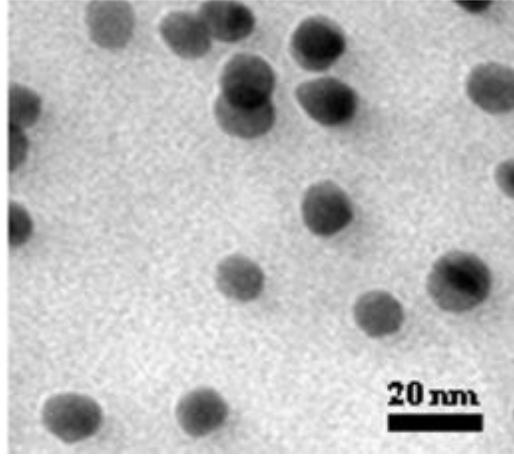
5.1.Sentezlenen Altın ve Gümüş Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Gümüş ve altın nanopartiküllerin derişik stok çözeltilerinin UV-GB Spektrumu Şekil 5.1’de verilmiştir. Tüm çalışma boyunca bu çözeltiler, destile-deiyonize su ile uygun ölçüde seyreltilerek kullanılmıştır. Sentezlenen gümüş ve altın süspansiyonlarının renkleri sırasıyla yeşilimsi sarı ve kırmızı olup maksimum absorpsiyonları 420 nm ve 520 nm civarındadır.

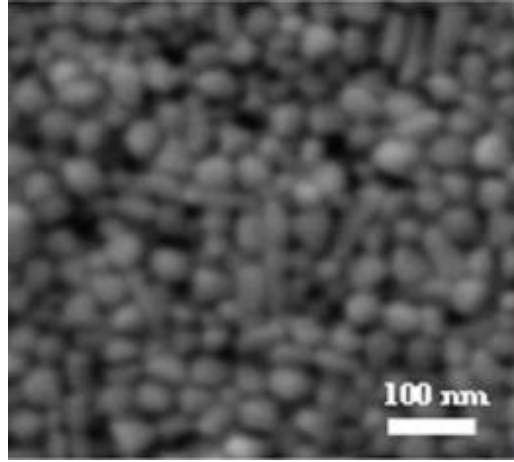


Şekil 5.1: (a) Altın (b) gümüş nanopartiküllerin UV-Görünür bölge spektrumları

Altın nanopartiküllerin TEM ve gümüş nanopartiküllerin SEM görüntüleri sırası ile Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.2: AuNP TEM görüntüsü



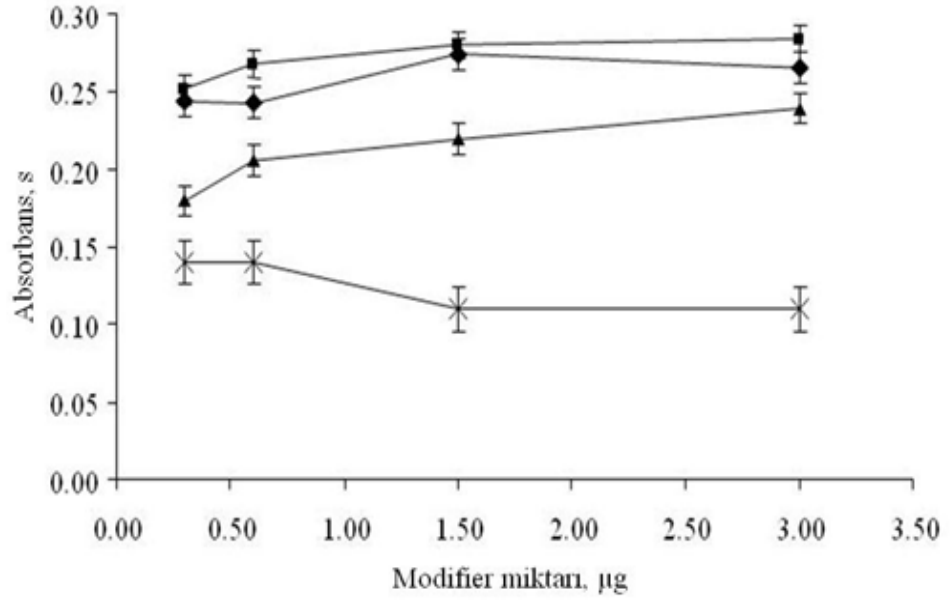
Şekil 5.3: AgNP SEM görüntüsü.

5.2.Modifier Miktarının Etkisi

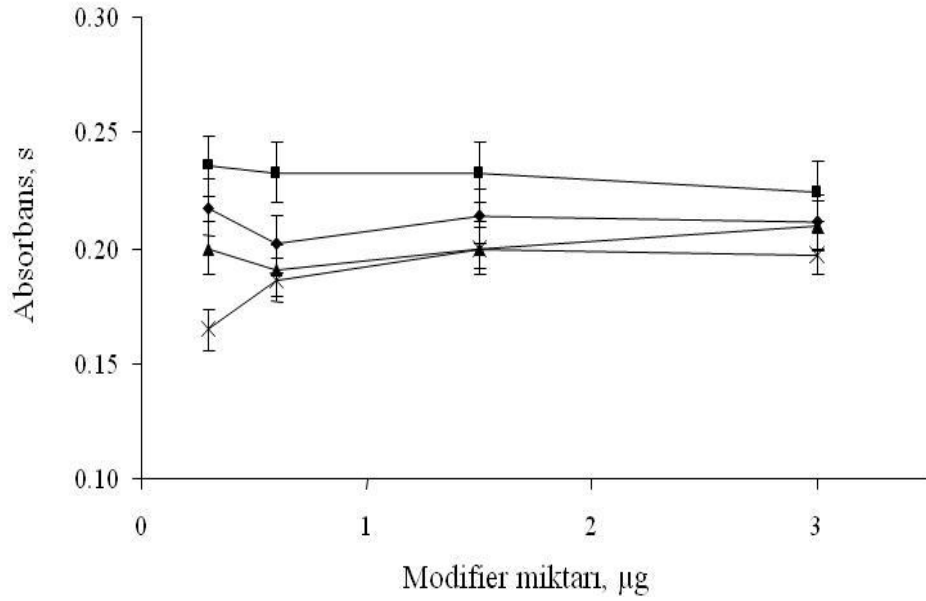
Aşırı miktarda modifier kullanılması, analitler üzerinde bastırıcı etkilere ve dolayısıyla hassasiyet kayıplarına sebep olacağı, buna karşılık modifier miktarı yetersiz ise kimyasal veya fiziksel bakımdan etkili bir korunma sağlanamayacağı için kullanılacak modifier miktarının optimize edilmesi gerekmektedir.

5.2.1. Arsenik ve antimon tayininde AuNP miktarının etkisi

Çeşitli matriks ortamlarında, kullanılan altın nanopartiküllerin miktarının arsenik ve antimonun absorbanlarına etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.4: 0,5 ng As eklenmiş (♦) matriksiz su, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ ve (x) 1: 4 seyretilmiş deniz suyunda AuNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).



Şekil 5.5: 0,5 ng Sb eklenmiş (♦) matriksiz su, (■) % 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ ve (x) 1: 4 seyretilmiş deniz suyunda AuNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).

As ve Sb tayininde kullanılan AuNP miktarlarının etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçlar benzerlik göstermektedir. 0,30 µg' dan 3,0 µg a kadar AuNP her iki analit için % 0,1 NaCl, % 0,1 Na₂SO₄ ve seyreltilmiş deniz suyunda sadece % 10–15

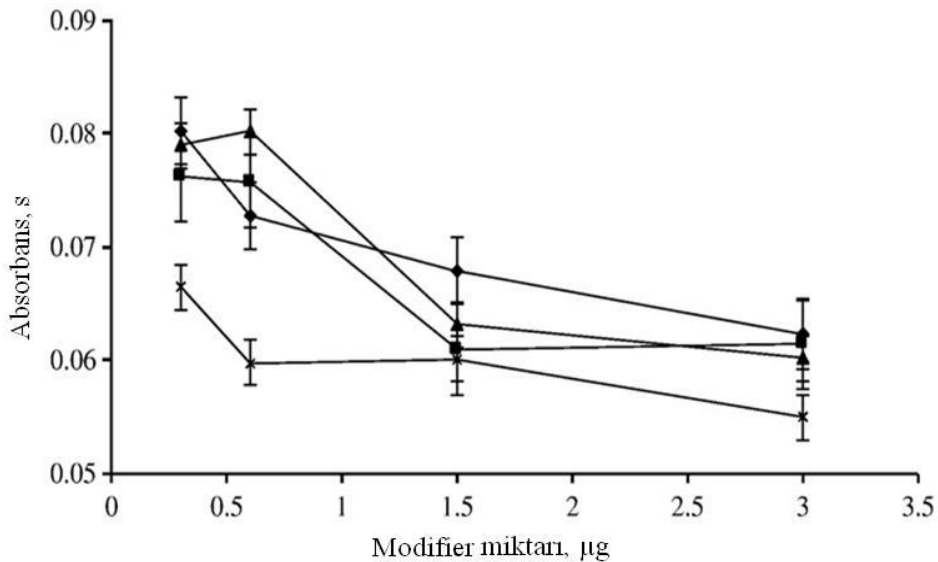
hassasiyet kayıplarına sebep olmuştur. Daha yüksek yüzde derişimdeki inorganik tuzlar ve deniz suyu örnekleri, tüp içerisinde tuzların birikmesine ve sinyallerin bozulmasına sebep olduğu için kullanılamamıştır.

Bu deneyler uzun bir sürede tamamlanmış ve eğriler farklı günlerde elde edilen verilere göre çizilmiştir. Ayrıca, farklı günlerde elde edilen absorbanslar bazı küçük farklılıklar göstermiş, fakat eğrilerinin genel davranışında bir değışim görülmemiştir.

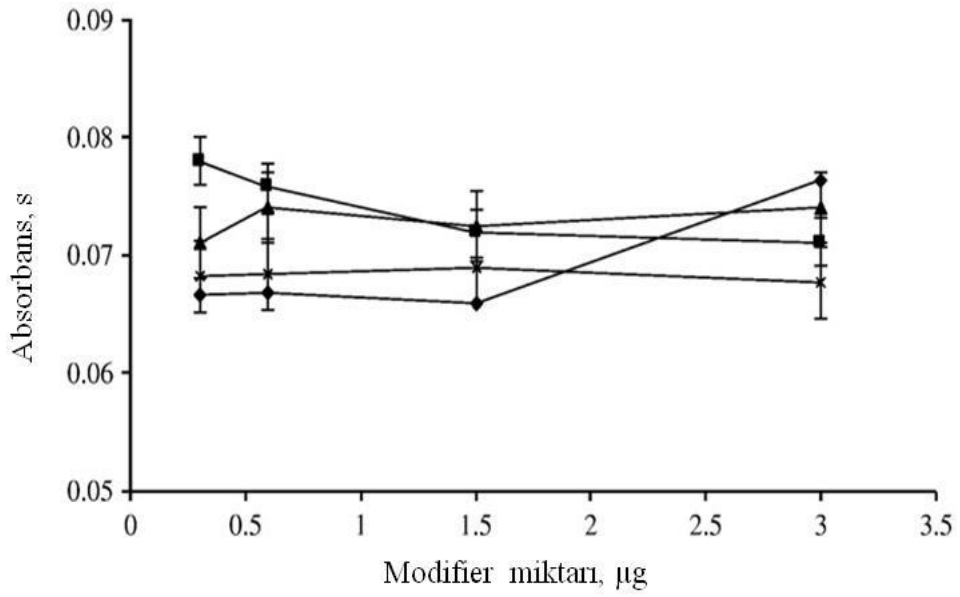
Modifier miktarı 3 µg'dan çok daha fazla olsaydı daha yüksek derişimdeki tuzlar tolere edilebilirdi. Ancak, bu durumda, tüm matriksler için analitin aşırı kararlılığı nedeniyle duyarlılık kayıpları önemli ölçüde ortaya çıkmıştır. Ayrıca AuNP de olduğu gibi aşırı modifier varlığında, analitin fiziksel olarak korunması ve etkili bir atomlaşmanın gerçekleşememesi, modifier miktarı 0,3 µg'dan daha düşük olduğunda ise girişimlerin elimine edilememesi söz konusudur. Çalışma boyunca bütün deneylerde her iki analit için 3 µg AuNP kullanılmıştır.

5.2.2. Arsenik ve antimon tayininde AgNP miktarının etkisi

Matriks içermeyen, % 0,1 NaCl ve % 0,1 Na₂SO₄ içeren sulu çözeltiler ve 1:4 seyreltilmiş denizsuyu örneğine ekleme yapılmış arsenik ve antimonun tayininde, gümüş nanopartiküllerin miktarının etkisi Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.6: 0,5 ng As eklenmiş (♦) matriksiz su, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ ve (x) 1:4 seyreltilmiş deniz suyunda AgNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).



Şekil 5.7: 0,5 ng Sb eklenmiş (♦) matriksiz su, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ ve (x) 1:4 seyreltilmiş deniz suyunda AgNP miktarının duyarlılığa etkisi (N=3).

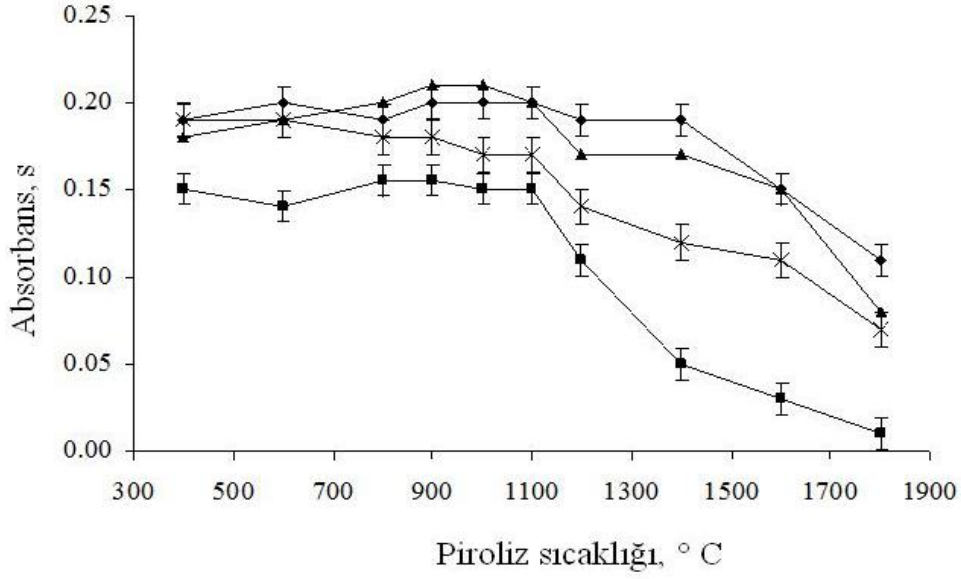
As ve Sb için sonuçlar benzer çıkmıştır. Matriks konsantrasyonunun seçiminde daha önce AuNP için sözkonusu olan kriterler göz önüne alınmıştır. Ayrıca yine AuNP için açıklandığı gibi modifier miktarının 3,0 µg 'dan daha fazla kullanılması durumunda, analitin aşırı korunmasından dolayı etkili bir şekilde atomlaşması engellenerek duyarlık kayıpları meydana gelmektedir. Buna karşılık, modifier miktarı 0,3 µg altında ise de girişimler elimine edilememektedir. Çalışma boyunca her iki element için 3 µg AgNP, modifier olarak kullanılmıştır.

5.3. Piroliz Eğrileri

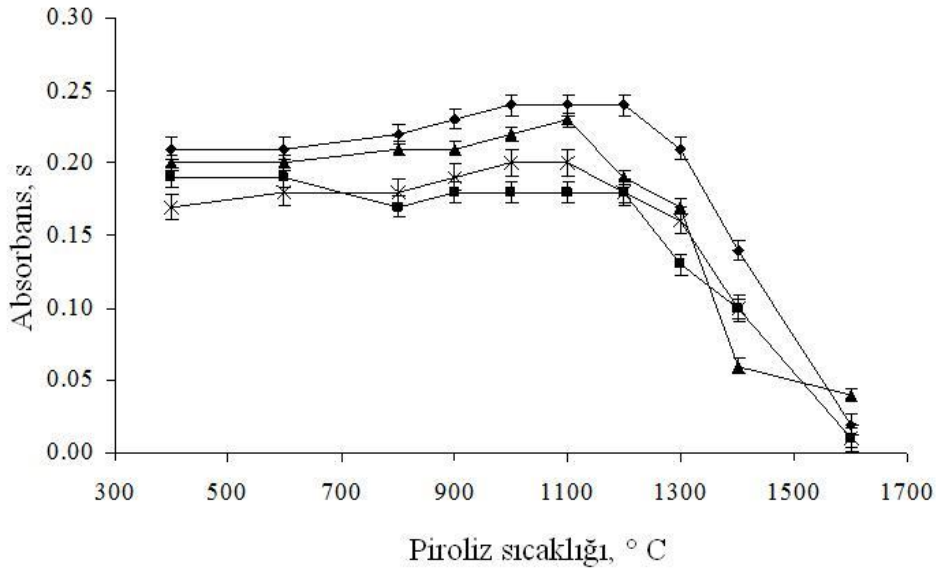
5.3.1. Altın nanopartiküller varlığında piroliz eğrileri

AuNP varlığında çeşitli ortamlarda arsenik ve antimonun piroliz eğrileri Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir.

Elde edilen eğrilere göre tüm ortamlarda optimum piroliz sıcaklıkları As ve Sb için 900 °C olarak seçilmiştir.



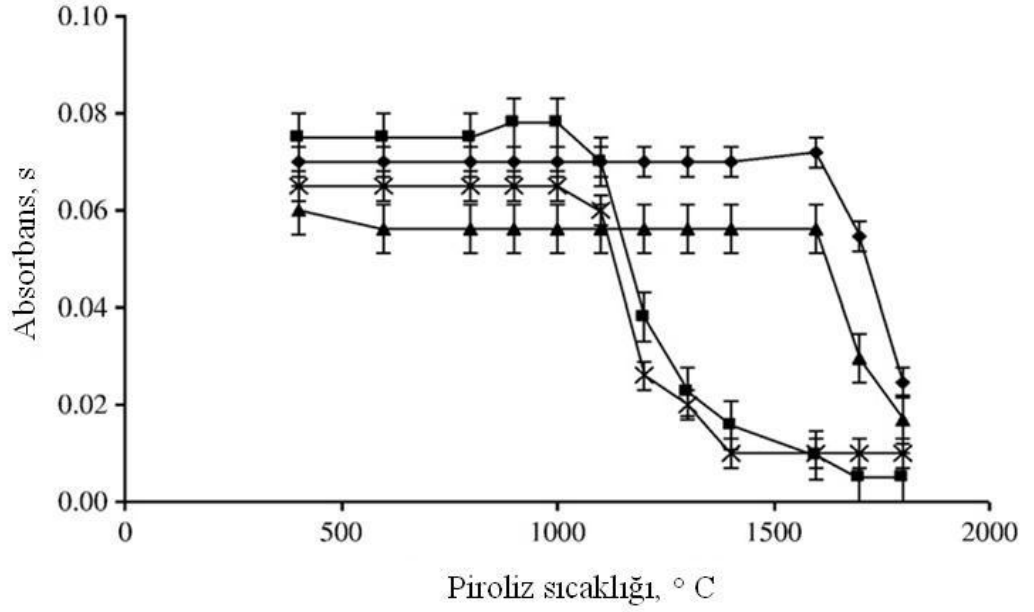
Şekil 5.8: 0,5 ng arseniğin 3 µg AuNP varlığında piroliz eğrileri. (◆) matrikssiz ortam, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ ve (x)1:4 seyreltilmiş deniz suyu (Atomlaşma sıcaklığı: 2500 °C)



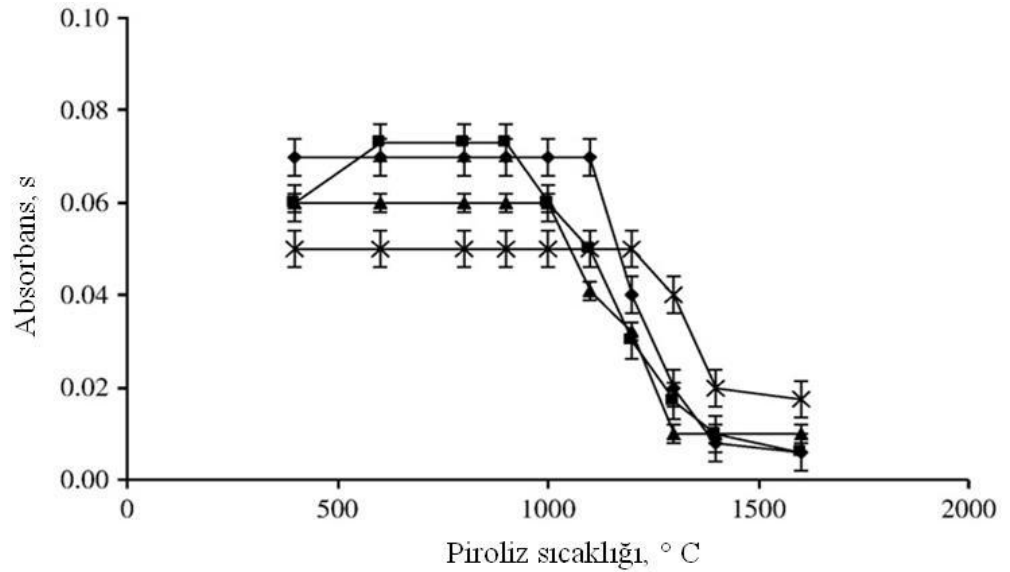
Şekil 5.9: 0,5 ng antimonun 3 µg AuNP varlığında piroliz eğrileri. (◆) matrikssiz ortam, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ ve (x)1:4 seyreltilmiş deniz suyu (Atomlaşma sıcaklığı: 2100 °C)

5.3.2. Gümüş nanopartiküller varlığında piroliz eğrileri

Gümüş nanopartiküller varlığında çeşitli ortamlarda arsenik ve antimonun piroliz eğrileri Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de gösterilmiştir.



Şekil 5.10: 3 µg AgNP varlığında piroliz sıcaklıklarının 0,5 ng As absorbansına etkisi (♦) matriks içermeyen sulu çözelti, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ çözeltileri ve (x) 1:4 seyreltilmiş deniz suyu örneği (Atomlaşma sıcaklığı: 2500°C)



Şekil 5.11: 3 µg AgNP varlığında piroliz sıcaklıklarının 0,5 ng Sb absorbansına etkisi (♦) matriks içermeyen sulu çözelti, (■)% 0,1 NaCl, (▲)% 0,1 Na₂SO₄ çözeltileri ve (x) 1:4 seyreltilmiş deniz suyu örneği. (Atomlaşma sıcaklığı: 2100 °C)

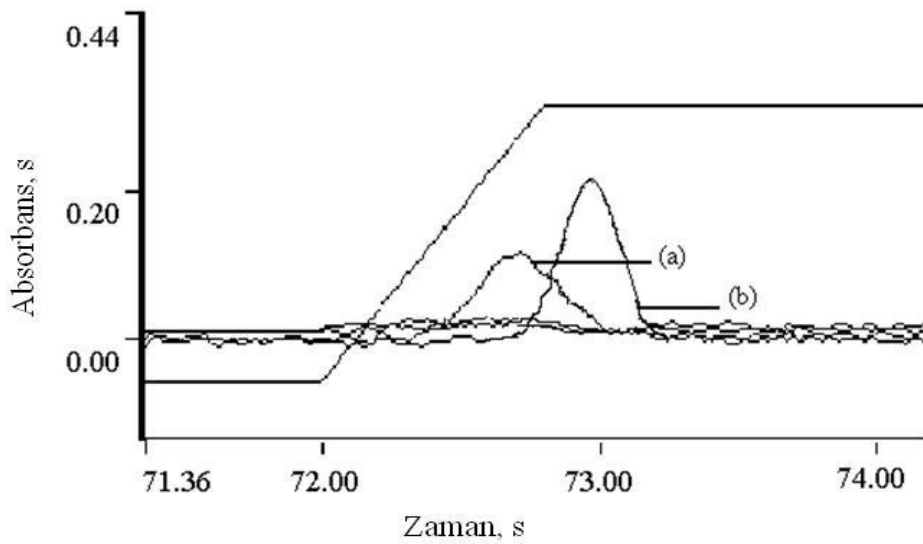
Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de, gümüş nanopartiküllerin, ağır matrikslerdeki arsenik ve antimon tayini için iyi bir modifier olduğu görülmektedir. Matrikse bağlı olarak tolere edilebilen maksimum piroliz sıcaklıkları ortama bağlı olarak arsenik için 1100°C ile 1600°C arasında, antimon için ise 900°C ile 1300°C arasında

belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralıkları, As ve Sb tayini için, atomlaşma sıcaklığı basamağından önceki basamaklarda girişim yapan türlerin uzaklaştırılması için yeterli olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak tüm ortamlar için genel piroliz sıcaklıkları As için 1100°C, Sb için 900°C olarak seçilmiştir.

5.4.Nanopartiküllerin Analitlerin Absorpsiyon Sinyallerine Etkisi

5.4.1. AuNP varlığında arsenik ve antimon atomik absorpsiyon sinyalleri

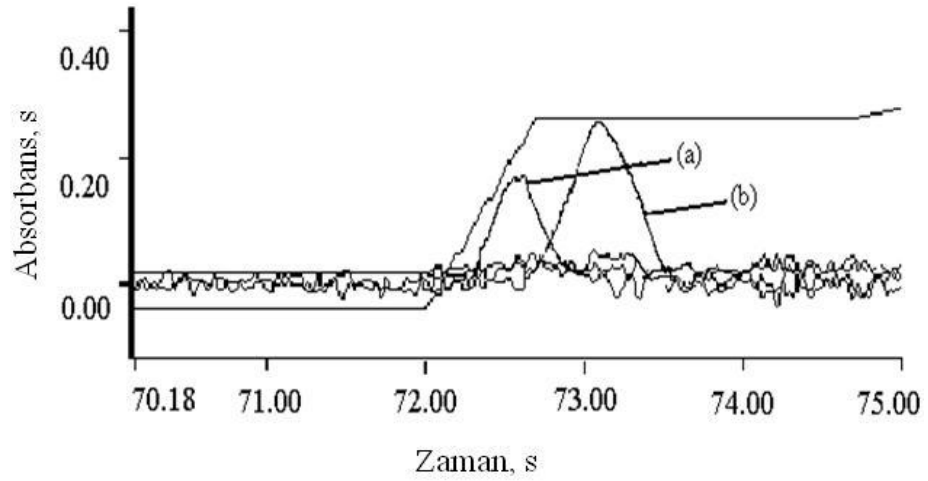
Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’de görüldüğü gibi AuNP varlığında bir modifierdan beklendiği gibi As ve Sb için atomik absorpsiyon sinyallerinin ortaya çıkış süreleri gecikmiştir ve AuNP varlığında daha keskin pikler meydana gelmiştir. Bu durum daha geç atomlaşan ve termal olarak kararlılığa ulaşmış analitlerin yüksek sıcaklıklarda hızlıca atomlaşabildiğini göstermiştir.



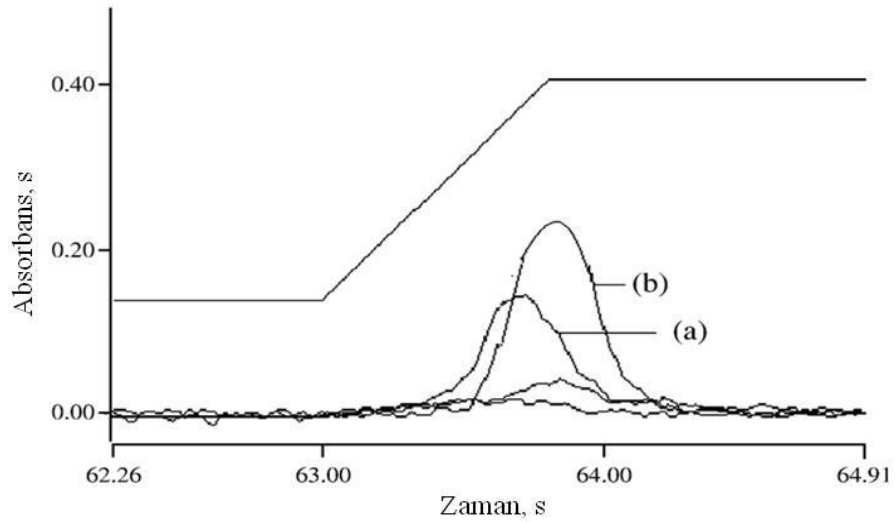
Şekil 5.12: 0,5 ng As için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AuNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.

5.4.2. AgNP varlığında arsenik ve antimon atomik absorpsiyon sinyalleri

AgNP varlığında arsenik ve antimonun atomik absorpsiyon sinyalleri Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de görülmektedir. AuNP’de olduğu gibi AgNP varlığında da atomlaşma gecikmekte ve analitler yüksek sıcaklıklarda daha hızla atomlaşarak daha keskin pikler vermektedirler.



Şekil 5.13: 0,5 ng Sb için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AuNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.

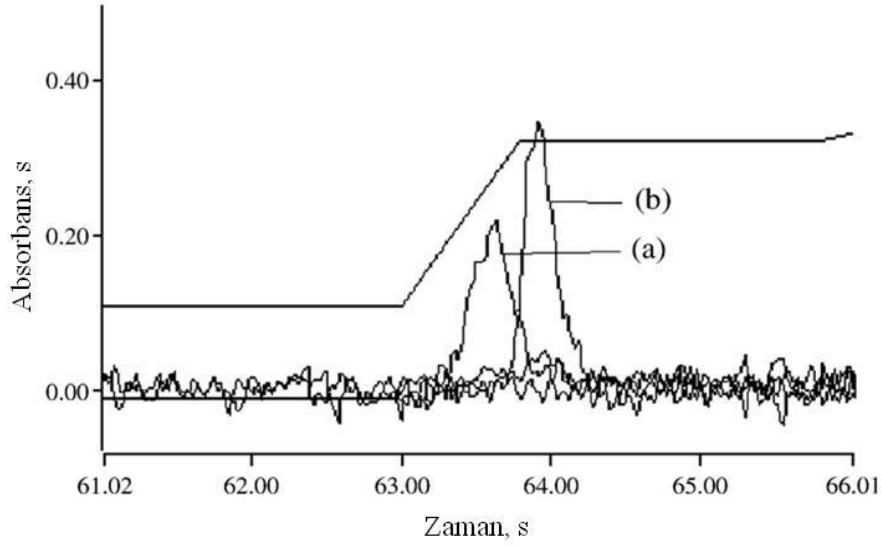


Şekil 5.14: 0,5 ng As için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AgNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.

5.5. Metot Validasyonu

Deneysel sonuçlara göre, altın ve gümüş nanopartiküller NaCl, Na₂SO₄ ve deniz suyundaki arsenik ve antimonunun ETAAS ile tayini için uygun modifierlerdir. Literatürde verilen çoğu modifier için olduğu gibi AuNP ve AgNP varlığında analitlerin sulu standart ve örnek içerisindeki duyarlılıkları arasında çeşitli farklılıklar vardır. Bu durum direkt kalibrasyon metoduyla elde edilen sonuçların doğruluğunu

tehlikeye sokabilmektedir. Bu nedenle özellikle derişimi ve bileşimi bilinmeyen matriksler için, standart ekleme metodu gereklidir.



Şekil 5.15: 0,5 ng Sb için (a) Modifier kullanılmadan (b) 3 µg AgNP varlığında atomik absorpsiyon sinyalleri.

Standart ekleme metodu zahmetli olarak düşünüldüğü halde, özellikle otomatik oto örnekleyiciler kullanıldığında, ne zaman alıcı ne de sıkıntılıdır. Özellikle bilinmeyen matriks kompozisyonları için olası duyarlılık farklılıklarının giderilmesinde kullanılmalıdır. Bu amaçla farklı şartlardaki örneklerde (farklı matriks kompozisyonları ve/veya derişimleri) beklenmedik girişimlerden dolayı bir hata oluşturmaması için, bu çalışma boyunca tüm tayinlerde standart ekleme tekniği tercih edilmiştir.

Modifier olarak altın nanopartiküller kullanılarak sertifikalı deniz suyu (NASS-5 Sea Water) içerisindeki As ve Sb'un standart ekleme metoduyla tayininde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Ekleme yapılmamış deniz suyu kör olarak kabul edilmiştir ve deniz suyuna eklenmiş analit konsantrasyonun geri kazanımları, kör değeriyle düzeltme yapıldıktan sonra, tayin edilmiştir.

Yapılan çalışma NASS-5 SW sertifikalı deniz suyu örneğinde denenmiş ve içerisindeki arsenik miktarı tayin sınırının (LOQ) altında bulunmuştur.

Modifier olarak gümüş nanopartiküller kullanılarak sertifikalı deniz suyu(CRM-SW) içerisindeki arsenik ve antimonun tayininde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Modifier olarak AuNP kullanarak sertifikalı deniz suyu (NASS-5 Sea Water) içerisindeki arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AuNP miktarı: 3,0 µg, N=3)

Analit	Sertifika Değeri	Eklenen	Bulunan*	Geri Kazanım, %
As, µg L⁻¹	1,27±0,12	-	<LOQ	-
		20,00	19,60±1,15	92
Sb**, µg L⁻¹	-	-	-	-
		20,00	20,61±1,35	103

* Ortalama değer ± % 95 güven aralığı

** Sertifikalı değer verilmemiştir.

Çizelge 5.2: Modifier olarak AgNP kullanarak sertifikalı deniz suyu (CRM-SW) içerisindeki arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AgNP miktarı: 3,0 µg, N=3)

Analit	Sertifika Değeri	Eklenen	Bulunan*	Geri Kazanım, %
As , µg L⁻¹	20,0±0,1	-	20,0±0,1	100
		100,00	123,1±6,0	103
Sb**, µg L⁻¹	-	-	-	-
		100,00	101,0±5,0	101

* Ortalama değer ± % 95 güven aralığı

** Sertifikalı değer verilmemiştir.

Modifier olarak AuNP kullanılarak deniz suyu ve çeşme suyu içindeki As ve Sb tayini için elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Modifier olarak AgNP kullanılarak deniz suyu ve çeşme suyu örneği içerisindeki As ve Sb un tayini için elde edilen analiz sonuçları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.3: Modifier olarak AuNP kullanarak deniz suyu ve çeşme suyu örneklerinde arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AuNP miktarı: 3,0 µg, N=3)

Örnek	As			Sb		
	Eklenen	Bulunan*	Geri Kazanım, %	Eklenen	Bulunan*	Geri Kazanım, %
Deniz Suyu**,	0,0	<LOQ	-	0,0	<LOQ	-
µg L⁻¹	20,0	20,9±2,1	104,5	20,0	20,2±1,7	100,5
Çeşme Suyu***,	0,0	11,6±1,1	-	0,0	<LOQ	-
µg L⁻¹	20,0	32,8±3,2	103,8	20,0	19,4±1,1	97,0

* Ortalama değer ± % 95 güven aralığı

** Marmara Denizi, İstanbul, Türkiye

*** Laboratuvar çeşme suyu, İstanbul, Türkiye

Standart ekleme yapılmış ve yapılmamış sertifikalı deniz suyu örneklerinde arsenik ve antimon için modifierın validasyonu test edilmiştir. Standart ekleme metodu kullanılarak sertifika değerleri ve eklenen konsantrasyonlar % 95 güven aralığında kantitatif olarak tayin edilebilmiştir. Sulu standartlar kullanıldığında, bazı sonuçlar sertifikalı/ekleme yapılmış değerlerden daha düşük (% 10–15) bulunmuştur. Hâlbuki validasyon testlerinde standart ekleme tekniği kullanılmasıyla hemen hemen tam geri kazanımlar elde edilmiştir.

Deniz suyu ve çeşme suyu örneklerindeki Sb miktarı için ekleme yapılmadan elde edilen ölçüm sonuçlarının, tayin sınırının (LOQ) altında çıktığı görülmüştür.

AuNP varlığında, denizsuyundaki As ve Sb için tespit sınırı (LOD) değerleri (3σ ; N=10) sırasıyla 0,023 ve 0,030 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. AgNP varlığında, denizsuyundaki As ve Sb için tespit sınırı değerleri (3σ ; N=10) sırasıyla 0,022 ve 0,046 ng mL⁻¹ bulunmuştur.

Çizelge 5.4: Modifier olarak AgNP kullanarak deniz suyu ve çeşme suyu örneklerinde arsenik ve antimonun tayin sonuçları (AgNP miktarı: 3,0 µg, N=3)

Örnek	As			Sb		
	Eklenen	Bulunan*	Geri	Eklenen	Bulunan*	Geri
			Kazanım, %			Kazanım, %
Deniz Suyu**, µg L ⁻¹	0,0	50,9±3,3	-	0,0	< LOQ	-
	100,0	153,2±3,6	101,5	100,0	106,6±6,3	106,6
	200,0	251,9±5,1	100,4	200,0	205,7±7,1	102,9
Çeşme Suyu***, µg L ⁻¹	0,0	11,6±1,5	-	0,0	< LOQ	-
	100,0	110,4±6,2	98,9	100,0	104,0±6,5	104,0
	200,0	213,0±5,3	100,7	200,0	203,2±5,2	101,6

* Ortalama değer ± % 95 güven aralığı

** Marmara Denizi, İstanbul, Türkiye

*** Laboratuvar çeşme suyu, İstanbul, Türkiye

6.YORUMLAR

Modifier olarak altın ve gümüş nanopartiküllerin (AuNP-AgNP) atomik absorpsiyon spektrometresi ile arsenik ve antimon tayini için kullanılması amaçlanmıştır. Sonuç olarak sertifikalı deniz suyu örneklerinde ve gerçek denizsuyu ve çeşme suyu örneklerinde eklenen arsenik ve antimon konsantrasyonları % 95 güven aralığında tayin edilebilmiştir.

Tuzları halinde kullanılan birçok modifier matriks bileşenleri ile özellikle anyonlarla reaksiyona girerek ikincil girişimlere neden olmaktadır. Ayrıca modifierlerin diğer iyonları da potansiyel interferent olabilir. Nanopartiküllerin elementel halde olması bunların matriks bileşenleri ile reaksiyonun engelleyerek modifier kapasitesini arttırabilmektedir. Literatürde bunun için modifierlerin indirgenlerle birlikte enjeksiyonu ve termal ön muamele edilmesi uygulanmaktadır. Bu çalışmada ise daha önce denenmemiş olan doğrudan elementel halde (sıfır değerlikli) altın ve gümüş nanopartiküller oluşturularak modifier olarak kullanılmıştır. Altın ve gümüş nanopartiküllerin modifier olarak kullanılmasının sağladığı avantajlar (i) düşük zemin ve blank değerleri (ii) yüksek saflıkta bulunmaları, (iii) kullanılan kimyasalların nispeten ucuz olmasıdır.

Birçok parametre optimize edildikten ve sertifikalı-gerçek örneklerde validasyon testleri yapıldıktan sonra AuNP ve AgNP'in çeşitli matrislerde (sulu çözelti, NaCl, Na₂SO₄ ve deniz suyu) As ve Sb tayini için modifier olarak kullanılmasının yararlı olduğu kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Volynsky, A.B., Akman S., Dogan, C.E., Koklu, U.,** 2001. Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 2361–2369.
- [2] **Welz, B. ve Sperling, M.,** 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [3] **Ege, A.,** 2005. Denizsuyu ve mineral sulardaki bazı eser elementlerin $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve FAAS ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Ingle, James D., Jr.; Crouch, Stanley R.,** 1988. Spectrochemical Analysis. Prentice Hall, New Jersey.
- [5] **Walsh, A.,** 1955. Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108-117.
- [6] **Welz, B.,** 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [7] **Alkemade, C.T.J. ve Milatz, J.M.W.,** 1955. Double beam method of spectral selection with flames, *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **4**, 288-289.
- [8] **Prichard, E., MacKay M. ve Points, J.,** 1996. Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [9] **Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.,** 1998. Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [10] **Akman, S.,** 1980. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [11] **Tokman, N.,** 2007. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde bizmut ve demir üzerine bazı inorganik tuzların girişim etkilerinin araştırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **D.J. Butcher,** 2005. Atomik absorption Spektrometry/ Interferences and Background Correction, Western Carolina University, Cullowhee, NC, USA.
- [13] **Lajunen, J.L.H.J.,** 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [14] **Gündüz, T.,** 1990. Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.

- [15] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [16] **Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wiechems, D.N., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L. ve Radziuk, B.**, 1997. Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 617-627.
- [17] **Harnly, J.M.**, 1999. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector or bances, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 137-146.
- [18] **Schuetz, M.**, 1997. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum source atomic absorption, *Ph. D. Thesis*, Technical University of Berlin, Germany.
- [19] **Baysal, A.**, 2005. Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Braun, R.D.**, 1987. Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill International Editions, Singapour.
- [21] **Jackson, W.K.**, 1999. Electrothermal Atomization for Analytical atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York.
- [22] **L'vov, B. V.**, 1984. The investigation of atomic absorption spectra through total vaporization of the sample in a grafit cuvette, *Spectrochim. Acta Part B*, **39**, 149-157.
- [23] **L'vov, B. V.**, 1961. Atomic absorption spectra by complete vaporization of a substance in a graphite cells, *Spectrochim. Acta Part B*, **17**, 761-770.
- [24] **Massman, H.**, 1968. Comparison of atomic absorption and atomic fluorescence in graphite cuvettes, *Spectrochim. Acta Part B*, **23**, 215-226.
- [25] **Woodriff, R. ve Ramelov, G.**, 1968. Atomic absorption spectroscopy with a high temperature furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **23**, 665-667.
- [26] **Slavin, W. ve Manning, D.C.**, 1981. The stabilized temperature platform, *At. Spectrosc.*, **2**, 137-145.
- [27] **Broekaert, J.A.C.**, 2002. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinheim.
- [28] **Cullen, M.**, 2003. Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, CRC Pres, Boca Raton.
- [29] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [30] **Skoog, D.A.**, 1985. Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Saunders College Publishing, Philadelphia.

- [31] **L'vov, B.V.**, 2000. Mechanism of action of a palladium modifier, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 1659-1668.
- [32] **Volynsky, A.B., Wennrich, R.**, 2002. Mechanisms of the action of platinum modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: aims and existing approaches, *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1301-1316.
- [33] **Volynsky, A.B.**, 2004. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **59**, 1799-1821.
- [34] **Ortner, H.M., Bulska, E., Rohr, U., Schlemmer, G., Weinbruch S., Welz B.**, 2002. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry mechanisms of action (A tutorial review), *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1835-1853.
- [35] **Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, R.**, 1992. Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry: 5. Performance for the determination of 21 elements, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1257–1271.
- [36] **Lima, E.C., Krug, F.J., Jackson, K.W.**, 1998. Evaluation of tungsten–rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **53**, 1791–1804.
- [37] **Machata, G., Binder, R.**, 1973. *Journal of Legal Medicine*, **73/1**, 29-34 .
- [38] **Brodie, K.G., Matousek, J.P.**, 1974. *Anal. Chim. acta*, **69**, 200-202 .
- [39] **Ediger, R.D., Peterson, G.E., Kerber J.D.**, 1974. *At. Absorpt. Newsletter* **13/3**, 61-64.
- [40] **Henn, E.L.**, 1975. *Anal Chem.*, **47/3**, 428-432.
- [41] **Kirkbright, G.F. ; Shan, X.-q., Snook, R.D.**, 1980. *At. Spectrosc.*, **1/4**, 85-89.
- [42] **Shan, X.-q., Shen, L., Ni, Z.-m.**, 1988. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3/1**, 99-103.
- [43] **Slavin, W. , Carnrick G.R., Manning D.C.**, 1982. *Anal. Chem.*, **54/4**. 621-624.
- [44] **Schlemmer G., Welz B.**, 1986. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **41**, 1157-1165.
- [45] **Yin, X.F., Schlemmer, G., Welz, B.**, 1987. Cadmium determination in biological materials using graphite furnace atomic absorption spectrometry with palladium nitrate-ammonium nitrate modifier, *Anal. Chem.*, **59**, 1462.
- [46] **Curtius, A.J., Schlemmer, G., Welz, B.**, 1986. Determination of phosphorus by graphite furnace , *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 421-427.

- [47] **Tsai S.J.J., Chang L.L., Chang S.I.**, 1997. Silver and lanthanum as effective modifiers in trace determination of cadmium in nickel-base alloys by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 55-65.
- [48] **Bermejo-Barrera, P., Moreda-Piñeiro, J., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, A.**, 1995. Comparison of different chemical modifiers for the direct determination of arsenic in sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 174-179.
- [49] **Akman, S., Welz, B., Tokman, N.**, 2005. Investigation of interference mechanism of nickel chloride on copper determination and of colloidal palladium as modifier in electrothermal atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform, *Spectrochim. Acta Part B*, **60**, 349-1356.
- [50] **Welz B., Akman S., Schlemmer G.**, 1985. Investigation of interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 1. Influence of nickel chloride on determination of antimony, *Analyst*, **110**, 459-465.
- [51] **Volynsky, A.B., Krivan, V.**, 1996. Comparison of different forms of palladium used as chemical modifiers for determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 159-164.
- [52] **Handley, D. A.**, 1989. In *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*; Hayat, M. A. Ed.; Academic Press, New York, **1**, 13.
- [53] **Lee, P.C., Meisel, D.**, 1982. Adsorption and surface enhanced Raman of dyes on silver and gold sols, *Phys. Chem*, **86**, 3391–3395.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sema GÜNDÜZ

Doğum Yeri ve Tarihi: ŞİŞLİ 29.01.1986

Lisans Üniversitesi: Uludağ Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **Gunduz S.**, Baysal A., Akman S., Kahraman M., 2010, The use of nano silver as an effective modifier for the determination of arsenic and lead by ETAAS, *Spectrochimica Acta Part B*, **65**, 297-300.
- **Gunduz S.**, Baysal A., Akman S., Kahraman M., 2010, The use of gold nanoparticles as an effective modifier for the determination of arsenic and antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry , *Microchimica Acta*, **172**, 403-407.
- **Gunduz S.**, Akman S., Kahraman M., 2011, Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptopundecanoic acid modified TiO₂ core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, **186**(1), 212-7