

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİNDE BİZMUT VE DEMİR ÜZERİNE BAZI
İNORGANİK TUZLARIN GİRİŞİM ETKİLERİNİN ARASTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Nilgün TOKMAN**

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

MART 2007

**GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİNDE BİZMUT VE DEMİR ÜZERİNE BAZI
İNORGANİK TUZLARIN GİRİŞİM ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Nilgün TOKMAN
(509992006)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Mart 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Süleyman AKMAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Tülay TULUN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet DOĞAN (H.Ü.)
Prof.Dr. Firuze Sema BEKTAŞ (H.Ü.)**

MART 2007

ÖNSÖZ

Doktora tezimin danışmanlığını üstlenen, tez çalışmalarım boyunca benimle bilfiil ilgilenen, tez başlangıcından sonlanmasına kadar bilimsel yönden her türlü desteği vererek beni yetiştiren, zorlukları yenmeme yardım eden ve ümitsizliğe düştüğümde bile bana ümit veren sayın hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen, tez yazımı konusunda ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim. Bu çalışmaya maddi destek sağlayan İTÜ Fen-Bilimleri Enstitüsü'ne, manevi desteklerinden dolayı anabilim dalımızdaki bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2007

Nilgün TOKMAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	2
2.1. Tarihçe	2
2.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları	2
2.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi	3
2.3.1. Tabii hat genişlemesi	4
2.3.2. Doopler genişlemesi	5
2.3.3. Basınç genişlemesi	5
2.3.4. İnce yapı genişlemesi	6
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)	6
2.4.1. Işın kaynakları	7
2.4.1.1. Oyuk katot lambaları	7
2.4.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	8
2.4.1.3. Yüksek ışımalı lambalar	9
2.4.1.4. Sürekli ışın kaynakları	9
2.4.2. Atomlaştırıcılar	10
2.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar (FAAS)	10
2.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS)	15
2.4.3. Monokromatörler	19
2.4.4. Dedektörler	19
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz	20
2.5.1. Lineer kalibrasyon yöntemi	20
2.5.2. Standart ekleme yöntemi	20
2.6. Girişimler	21
2.6.1. Spektral girişimler ve düzeltilmeleri	21
2.6.1.1. Çift hat yöntemi	23
2.6.1.2. Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi	23
2.6.1.3. Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltme yöntemi	24
2.6.1.4. Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi	25
2.6.2. Spektral olmayan girişimler	28
3. DENEYSEL KISIM	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33

4.1. Demir Tayininde Çeşitli İnorganik Tuzların Girişim Etkileri	34
4.1.1. Demir üzerine nikel klorür etkisi	35
4.1.1.1. Isısal olarak muamele edilen nikel klorürün demir ile etkileşimi	38
4.1.1.2. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının nikel klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi	39
4.1.2. Demir üzerine bakır klorür etkisi	40
4.1.2.1. Isısal olarak muamele edilen bakır klorürün demir ile etkileşimi	42
4.1.2.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının bakır klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi	43
4.1.2.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının bakır klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi	44
4.1.3. Demir üzerine sodyum klorür etkisi	45
4.1.3.1. Isısal olarak muamele edilen sodyum klorürün demir ile etkileşimi	47
4.1.3.2. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının sodyum klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi	48
4.1.3.3. Sodyum klorür konsantrasyonunun demir üzerine yapılan girişime etkisi	50
4.1.4. Platformsuz fırın kullanımının demir üzerine yapılan girişimler üzerine etkisi	51
4.2. Bizmut Tayininde Çeşitli İnorganik Tuzların Girişim Etkileri	52
4.2.1. Bizmut üzerine nikel klorür etkisi	54
4.2.1.1. Isısal olarak muamele edilen nikel klorürün bizmut ile etkileşimi	58
4.2.1.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının nikel klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi	59
4.2.1.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının nikel klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi	60
4.2.1.4. Nikel klorür konsantrasyonunun bizmut üzerine yapılan girişime etkisi	61
4.2.1.5. Modifier etkisi	62
4.2.2. Bizmut üzerine bakır klorür etkisi	66
4.2.2.1. Isısal olarak muamele edilen bakır klorürün bizmut ile etkileşimi	68
4.2.2.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının bakır klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi	69
4.2.2.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının bakır klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi	70
4.2.2.4. Bakır klorür konsantrasyonunun bizmut üzerine yapılan girişime etkisi	71
4.2.2.5. Modifier etkisi	72
4.2.3. Bizmut üzerine kobalt klorür etkisi	75
4.2.3.1. Isısal olarak muamele edilen kobalt klorürün bizmut ile etkileşimi	77
4.2.3.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının kobalt klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi	79
4.2.3.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının kobalt klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi	81
4.2.3.4. Modifier etkisi	82
4.2.4. Bizmut üzerine sodyum klorür etkisi	86
4.2.4.1. Isısal olarak muamele edilen sodyum klorürün bizmut ile etkileşimi	88
4.2.5. Platformsuz fırın kullanımının bizmut üzerine yapılan girişimler üzerine etkisi	89

5. YORUMLAR	91
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	97

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
UV Bölge	: Ultraviyole bölge
CCD	: Charge Coupled Device
FAAS	: Alevli (Flame) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
STPF	: Stabilized Temperature Platform Furnace
ppm	: Parts per million
HGA	: Grafit Fırın (Heated Graphite Furnace)
DCP	: Çift Oyuklu (Double Cavity) Platform
AA	: Atomik Absorpsiyon
BG	: Zemin (Background) Absorpsiyonu

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Atomik spektroskopide kullanılan bazı alev türleri.....	12
Tablo 3.1. Aletsel parametreler.....	31
Tablo 3.2. Bizmut ve demir tayini için grafit fırın programı.....	32
Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NiCl ₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	38
Tablo 4.2. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matrikssiz ve 10000 ng NiCl ₂ varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorbens değerleri.....	39
Tablo 4.3. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matrikssiz ve 10000 ng NiCl ₂ varlığında 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	40
Tablo 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng CuCl ₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	43
Tablo 4.5. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve farklı piroliz sürelerinde matrikssiz ve 10000 ng CuCl ₂ varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorbens değerleri.....	43
Tablo 4.6. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matrikssiz ve 10000 ng CuCl ₂ varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorbens değerleri.....	44
Tablo 4.7. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matrikssiz ve 10000 ng CuCl ₂ varlığında 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	45
Tablo 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NaCl üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C'de atomlaştırılması ile elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	48
Tablo 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NaCl üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in yine aynı piroliz sıcaklığı kullanıldıktan sonra atomlaştırılması ile elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	48
Tablo 4.10. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matrikssiz ve 10000 ng NaCl varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorbens değerleri.....	49

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.11. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matriksiz ve 10000 ng NaCl varlığında 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında bağıl absorbens değerleri.....	50
Tablo 4.12. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NiCl ₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	58
Tablo 4.13. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matriksiz ve 10000 ng NiCl ₂ varlığında 1,5 ng bağıl absorbens değerleri.....	60
Tablo 4.14. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matriksiz ve 10000 ng NiCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi'un piroliz elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	60
Tablo 4.15. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matriksiz ve 10000 ng NiCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi'un 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında bağıl absorbens değerleri.....	61
Tablo 4.16. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matriksiz ve 10000 ng NiCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi üzerine kolloidal Pd'un enjeksiyonu sonucu 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağıl absorbens değerleri.....	66
Tablo 4.17. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng CuCl ₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	69
Tablo 4.18. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matriksiz ve 10000 ng CuCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi'un bağıl absorbens değerleri.....	70
Tablo 4.19. Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızının matriksiz ve 10000 ng CuCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi'un absorbens değerlerine etkisi.....	70
Tablo 4.20. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matriksiz ve 10000 ng CuCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi üzerine kolloidal Pd'un enjeksiyonu sonucu 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağıl absorbens değerleri.....	75
Tablo 4.21. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng CoCl ₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un bağıl absorbens değerleri.....	78
Tablo 4.22. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matriksiz ve 10000 ng CoCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi'un farklı piroliz sıcaklıkları kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri.....	80

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.23. Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızının matrikssiz ve 10000 ng CoCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi'un absorbands değerlerine etkisi.....	82
Tablo 4.24. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matrikssiz ve 10000 ng CoCl ₂ varlığında 1,5 ng Bi üzerine koloidal Pd'un enjeksiyonu sonucu 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağıl absorbands değerleri.....	86
Tablo 4.25. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NaCl üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un bağıl absorbands değerleri.....	88

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1	:Tek ışık yollu (a) ve çift ışık yollu (b) AAS cihazlarının şematik gösterimi..... 6
Şekil 2.2	:Oyuk katot lambasının yapısı..... 7
Şekil 2.3	:Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı..... 9
Şekil 2.4	:Genel bir alev atomlaştırıcı..... 11
Şekil 2.5	:Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler..... 11
Şekil 2.6	:Ön-karıştırmaz yakıcı..... 14
Şekil 2.7	:Ön-karıştırmalı yakıcı..... 14
Şekil 2.8	:Grafit tüplü bir fırının basit şeması..... 15
Şekil 2.9	:Massman fırını..... 16
Şekil 2.10	:a) Grafite tüp b) Tek oyuklu L'vov platform c) Çift oyuklu L'vov platform..... 16
Şekil 2.11	:L'vov platformda Sıcaklık-Zaman grafiği..... 17
Şekil 2.12	:Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi..... 24
Şekil 2.13	:Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi..... 25
Şekil 2.14	:Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması..... 26
Şekil 2.15	:Işık kaynağına manyetik alanın uygulandığı Zeeman AAS tekniği..... 26
Şekil 2.16	:Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi..... 28
Şekil 4.1	:Atomlaşma sıcaklığının 0,5 ng demirin atomik absorpsiyon değerlerine etkisi..... 35
Şekil 4.2	:Uygulanan çeşitli piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak 0,5 ng demirin 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorpsiyon değerleri 35
Şekil 4.3	:0,5 ng demirin matriksiz ve 10000 ng nikel klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorpsiyon değerleri..... 36
Şekil 4.4	:0,5 ng demirin AA sinyalleri..... 37
Şekil 4.5	:0,5 ng demirin matriksiz ve 10000 ng bakır klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorpsiyon değerleri..... 40
Şekil 4.6	:0,5 ng demirin matriksiz ve 10000 ng sodyum klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorpsiyon değerleri..... 47

		Sayfa No
Şekil 4.7	:Sodyum klorür miktarının 0,5 ng demirin uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri üzerine etkisi.....	51
Şekil 4.8	:10000 ng çeşitli klorür tuzlarının varlığında platformsuz grafit tüpte 0,5 ng demirin uygulanan piroliz atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	52
Şekil 4.9	:Atomlaşma sıcaklığının 1,5 ng bizmutun atomik absorpsiyon değerlerine etkisi.....	53
Şekil 4.10	:Uygulanan çeşitli piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak 1,5 ng bizmutun 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	53
Şekil 4.11	:1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng nikel klorür çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	54
Şekil 4.12	:1,5 ng demirin AA sinyalleri.....	57
Şekil 4.13	:Nikel klorür konsantrasyonun 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bizmut absorbans değerleri üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.14a	:NiCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Ni(NO ₃) ₂ 'ın etkisi.	63
Şekil 4.14b	:NiCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Zr(NO ₃) ₄ 'ın etkisi.	63
Şekil 4.14c	:NiCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Pd(NO ₃) ₂ 'ın etkisi.	64
Şekil 4.14d	:NiCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine koloidal Pd'un etkisi.....	64
Şekil 4.15	:1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng bakır klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	67
Şekil 4.16	:Bakır klorür konsantrasyonun 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bizmut absorbans değerleri üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.17a	:CuCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Ni(NO ₃) ₂ 'ın etkisi.	72
Şekil 4.17b	:CuCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Zr(NO ₃) ₄ 'ın etkisi.	73
Şekil 4.17c	:CuCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Pd(NO ₃) ₂ 'ın etkisi.	73
Şekil 4.17d	:CuCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine koloidal Pd'un etkisi.....	74
Şekil 4.18	:1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng kobalt klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	76
Şekil 4.19a	:CoCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Ni(NO ₃) ₂ 'ın etkisi.	83
Şekil 4.19b	:CoCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Zr(NO ₃) ₄ 'ın etkisi.	84

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.19c	:CoCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Pd(NO ₃) ₂ 'ın etkisi.	84
Şekil 4.19d	:CoCl ₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine koloidal Pd'un etkisi.....	85
Şekil 4.20	:1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng sodyum klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	86
Şekil 4.21	:10000 ng çeşitli klorür tuzlarının varlığında platformsuz grafit tüpte 1,5 ng bizmutun uygulanan piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri.....	89

GRAFİT FIRINLI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİNDE BİZMUT VE DEMİR ÜZERİNE BAZI İNORGANİK TUZLARIN GİRİŞİM ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresiyle (GFAAS) matriks varlığında yapılan analizlerde meydana gelen girişimler hatalara neden olur. Grafit fırında analat ile matriks arasında oluşan girişimler şu şekilde özetlenebilir:

- (i) Atomlaşma basamağından önce analat ile matriks arasında uçucu bileşik oluşumu ve bu bileşiğin atomlaşma başlangıcında veya piroliz basamağında buharlaşarak uzaklaşması
- (ii) Atomlaşma basamağında analatın ani genleşen matriks gazlarıyla birlikte fırın dışına sürüklenmesi
- (iii) Yoğun fazda analatın matriks mikrokristalleri arasında hapsolması ve bunların atomlaşmadan fırın dışına taşınması
- (iv) Atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri ile analat arasında gaz faz reaksiyon oluşumu
- (v) Analat ile matriks arasında yoğun fazda ısısal olarak kararlı bileşik oluşumu

Bu mekanizmaların oluşumu deneysel koşullara, analat ve matriks türüne bağlıdır.

STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) koşulları, uygun modifier ve gelişmiş cihazların kullanılması sonucu girişimlerin birçoğu azaltılmıştır fakat buna rağmen tamamen yok edilememiştir. Bu nedenle doğru analiz sonuçları elde etmek için girişim mekanizmalarının anlaşılması ve uygun deneysel parametrelerin kullanımı her zaman önemlidir.

Bu çalışmada demir ve bizmut elementlerinin grafit fırınlı atomik absorpsiyon GFAAS'de tayini sırasında çeşitli klorür tuzlarının girişim etkileri araştırılmıştır. Oluşan girişim mekanizmalarını aydınlatmak için yoğun faz ile gaz faz girişimlerinin ayırt edilmesi için analat ve matriksin farklı oyuklardan buharlaşmasına olanak sağlayan özel olarak dizayn edilmiş çift oyuklu platform (DCP) kullanılmıştır. Girişim mekanizmalarını açıklamak için, piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, atomlaşma sıcaklığı, atomlaşma basamağındaki ısıtma hızı, matriks miktarı ve duvardan veya platformdan atomlaşma gibi çeşitli aletsel parametrelerin atomlaşma sinyallerinin yanında duyarlılığa etkisi araştırılmıştır.

INVESTIGATION OF INTERFERENCE EFFECTS OF SOME INORGANIC SALTS ON BISMUTH AND IRON IN GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

SUMMARY

In the presence of matrix, interferences occurring in graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS) causes errors. In graphite furnace, the interferences between analyte and matrix can be summarized as follows:

- (i) Formation of a volatile compound between analyte and matrix before the atomization step and its loss by vaporization in molecular form at the beginning of atomization step or during the pyrolysis step
- (ii) Expulsion of analyte together with rapidly expanding matrix gases in the atomization step
- (iii) Occlusion of analyte atoms in microcrystals of matrix in the condensed phase and their carrying out of the furnace without being atomized
- (iv) Gas phase reaction between analyte and matrix decomposition products in the atomization step
- (v) Formation of a thermally stable compound between analyte and matrix in the condensed phase

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

Although the most of the interferences have been reduced using STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) conditions, appropriate modifier and advanced techniques, it can be completely removed. Therefore, elucidation of interference mechanisms as well as the use of optimum experimental conditions is equally important.

In this study, and the interference effects of some chloride salts in the determination of iron and bismuth in GFAAS have been investigated. In order to understand the interference mechanisms, a specially designed dual cavity platform (DCP), which allows the analyte and matrix to be volatilized from different cavities to distinguish the condensed phase and gas phase interferences, has been used. The effects of various experimental conditions such as pyrolysis temperature, pyrolysis time, atomization temperature, heating rate in the atomization step, matrix mass and atomization from wall or platform on sensitivity as well as atomization signals were investigated to explain the interference mechanisms.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İlk olarak 1970 yılında piyasaya çıkan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (GFAAS) örnek matriksinden kaynaklanan girişim mekanizmaları ile ilgili olarak günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır. Platformla yüksek ısıtma hızında atomlaşmanın gerçekleşmesi, atomlaşma basamağında gaz akışının durdurulması, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlerinin alınması, matriks modifier kullanılması ve Zeeman zemin düzeltme sistemiyle girişimlerin çoğu azaltıldığı hatta yok edildiği halde yine de GFAAS’de bazı girişimler gözlenmektedir. GFAAS’de girişimleri oluşturan nedenleri ortadan kaldırmak ve böylece doğru analiz yapabilmek için girişim mekanizmalarının incelenmesi oldukça önemlidir. Uygun deneysel ve aletsel koşullar ancak bu sayede belirlenebilir. Bu nedenle girişim mekanizmaları ile ilgili çalışmalar önemini korumaya devam etmektedir.

Klorürler, en sık rastlanan ve tayini en çok etkileyen matriks türleri olduğundan literatürlerdeki çalışmaların çoğunda özellikle bu tuzların oluşturduğu girişim mekanizmalarına yer verilmiştir. Bu çalışmada da, literatürde ayrıntılı olarak incelenmemiş olan demir ve bizmut elementlerinin GFAAS’de tayinlerine çeşitli klorür tuzlarının yapmış oldukları girişim etkileri incelenerek bu tuzlar varlığında demir ve bizmut tayini için uygun deneysel koşullar ve aletsel parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla inorganik tuzlar varlığında GFAAS’de demir ve bizmut tayini sırasında çeşitli aletsel parametreler (piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, atomlaşma sıcaklığı, atomlaşma basamağındaki ısıtma hızı ve süresi) değiştirilerek, platformsuz grafit fırınlar ve çift oyuklu platformlar kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca çeşitli modifierlerin kullanımının girişim mekanizmalarını ne ölçüde etkilediği araştırılmıştır.

2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Tarihçe

Atomik spektroskopisi 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [1, 2].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya’da Walsh [3] 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 [4,5]. 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı genişlemiştir [6].

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_0) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur [4].

$$I=I_0.e^{-xd} \quad (2.2)$$

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

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

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A=\log I_0/I=k.c.d \quad (2.4)$$

A=Absorbans

I_0 =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

Planck eşitliğine göre (2.1) 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 [7].

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 [8]:

- 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 [8].

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,

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

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

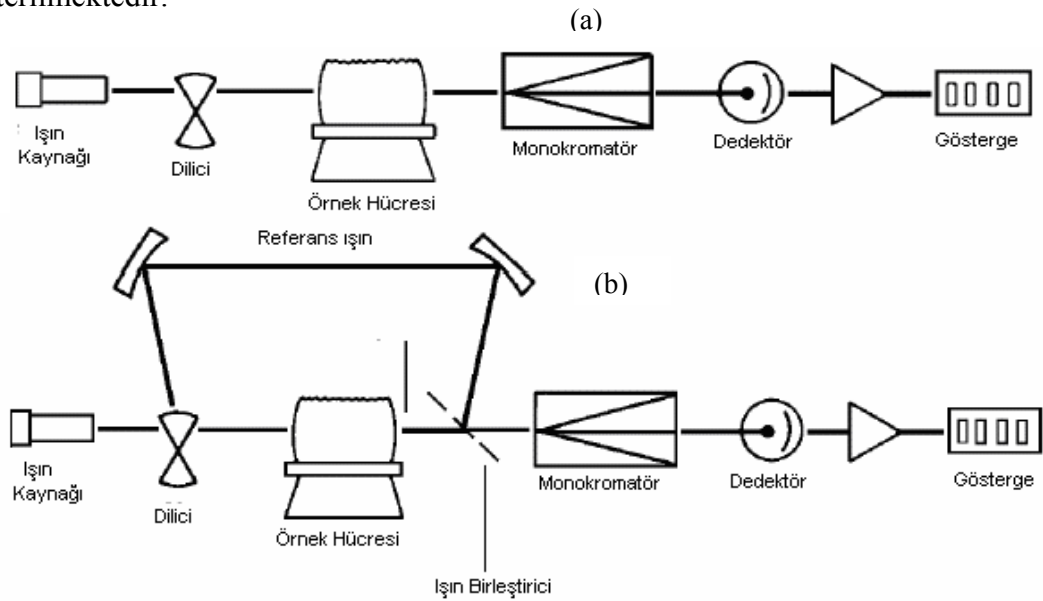
Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.

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

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) [1, 4, 9]

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel komponentleri: analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışımaya yapan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir.

Şekil 2.1' de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Tek ışın yollu (a) ve çift ışın yollu (b) 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.

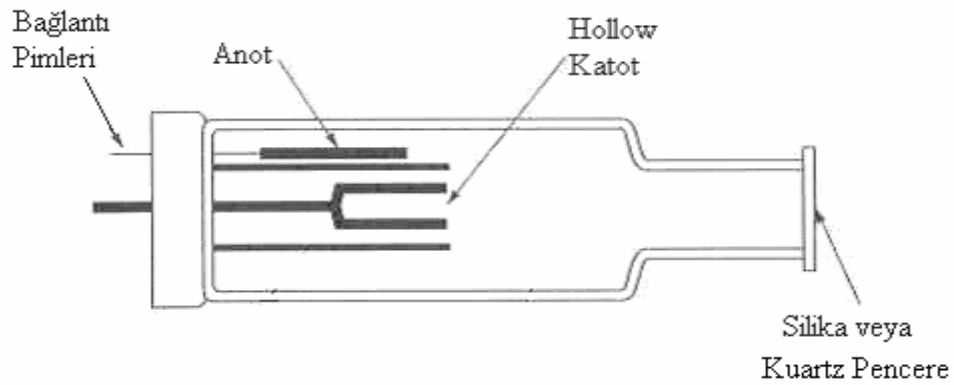
AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

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

2.4.1.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir [10].

Oyuk katot lambaları 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 (Şekil 2.2). 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

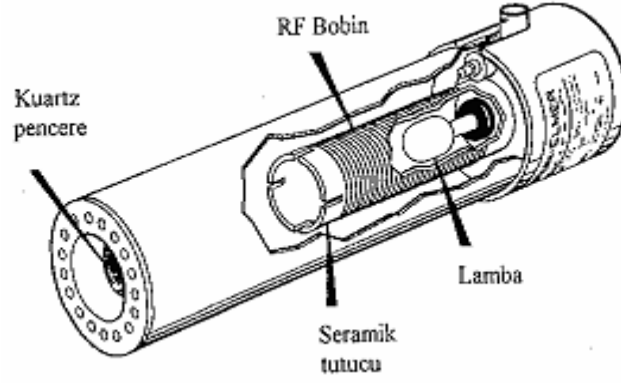
Eğer lambadaki anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış 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 lambasınınkinden 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 jeneratörün 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 [9].



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 boşalım lambaları kullanılır.

2.4.1.3. Yüksek ısımalı lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ısımalı 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 ısımalı 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 doğrusalıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) 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 [11-14].

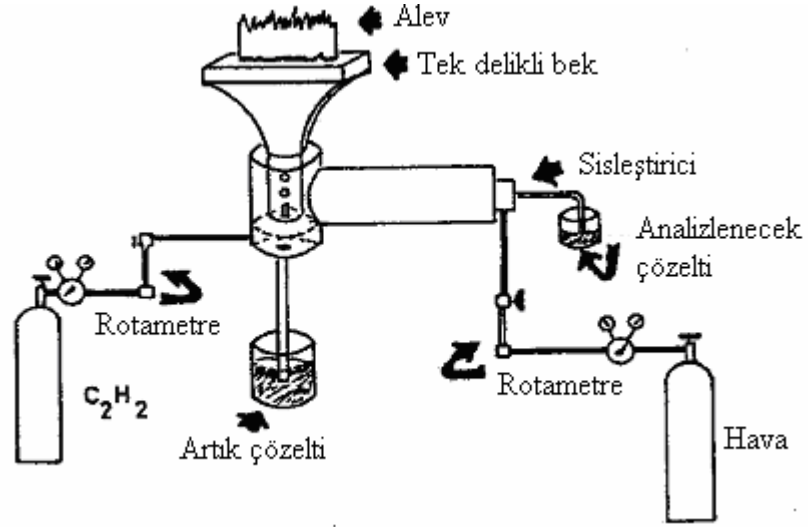
2.4.2. Atomlaştırmacılar [1,4]

Bir atomlaştırmacının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırmacıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS'de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır.

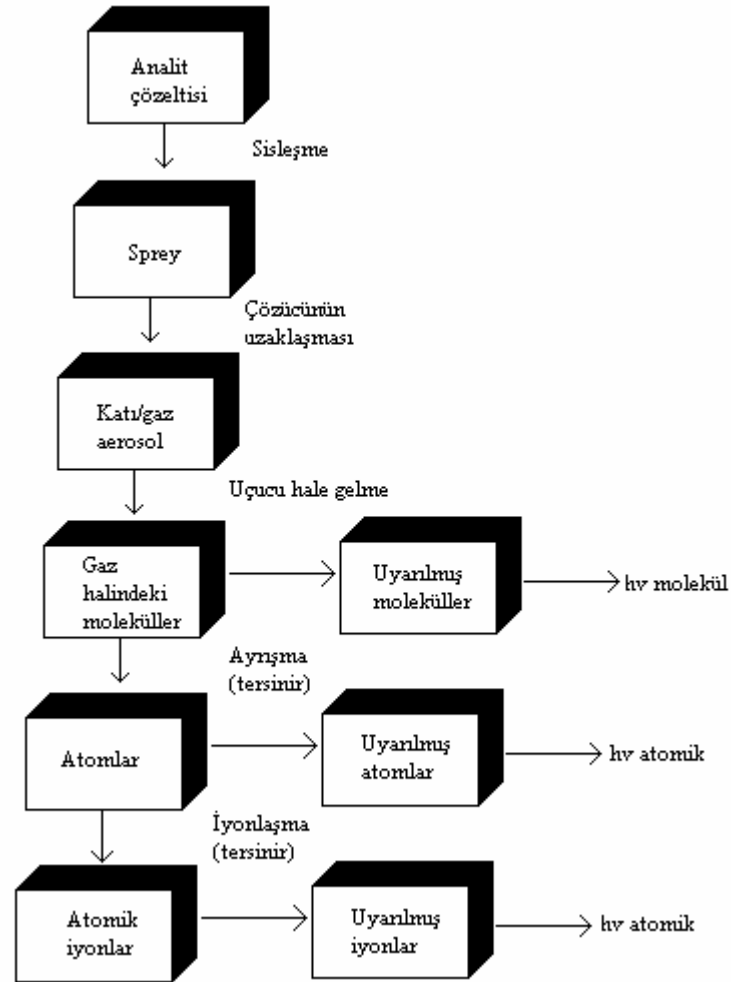
1970 yılına kadar örnek atomları ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti alevde püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırmacılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır. Atomlaştırmacılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır:

2.4.2.1. Alevli atomlaştırmacılar (FAAS) [2,15]

Alevli atomlaştırmacılar örnek çözeltisi alevde bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 2.4). Örnek çözeltisi alevde püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözün 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. 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 analat 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.



Şekil 2.4 Genel bir alev atomlaştırıcı



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 absorbans 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.

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

Tablo 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

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analatı en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analat atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analatın kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. 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 kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

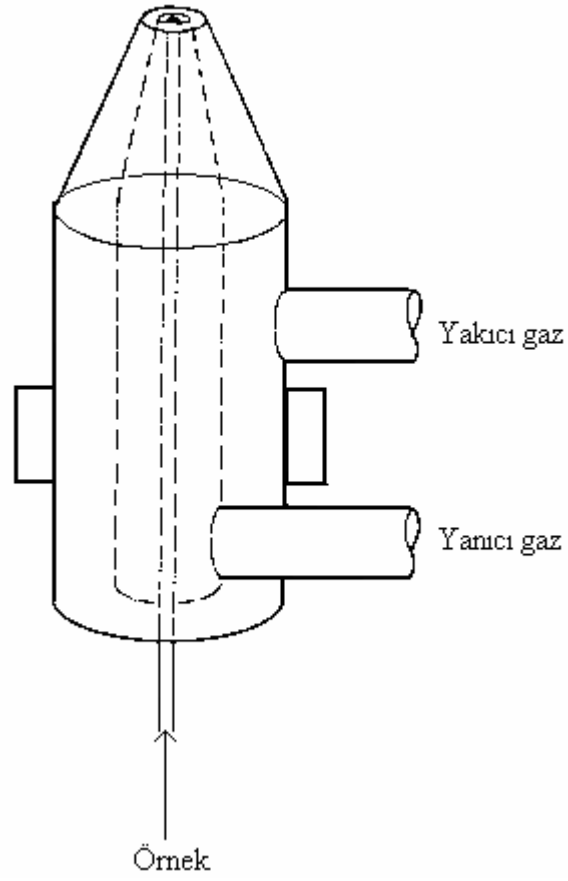
AAS’de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

- 1) Ön-karıştırmaz (turbulent) yakıcılar
- 2) Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

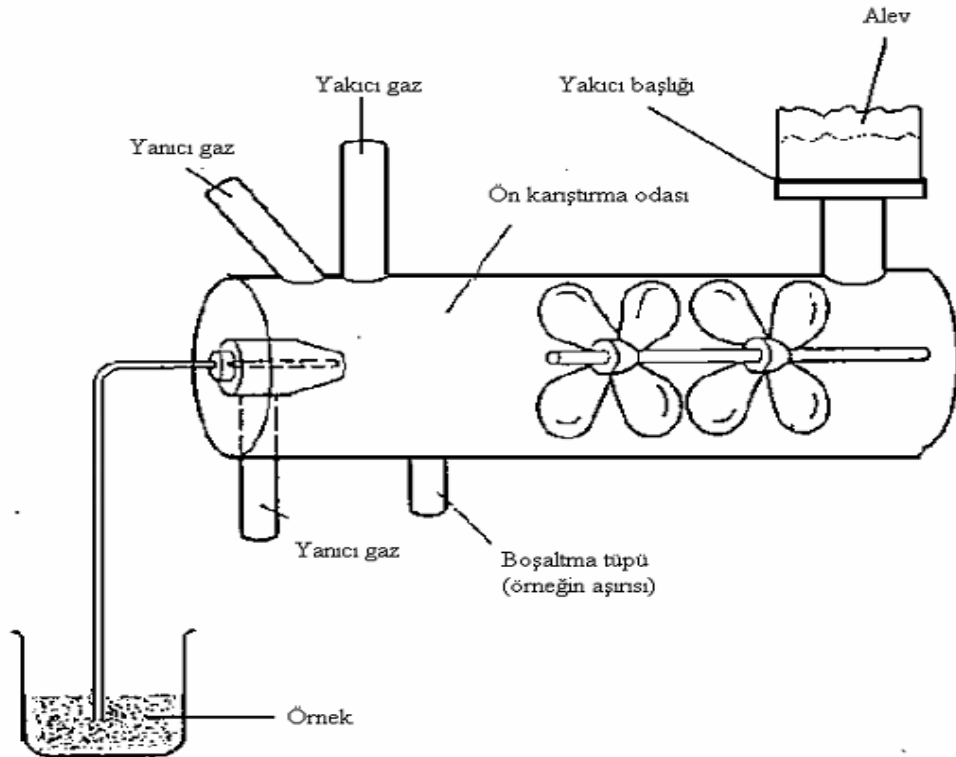
Ön-karıştırmaz yakıcılarda, örnek çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil 2.6). Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan 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. 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.

Ön-karıştırıcı yakıcılarda ise 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. 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-karıştırmaz yakıcılarda aleve daha fazla örnek girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. 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.



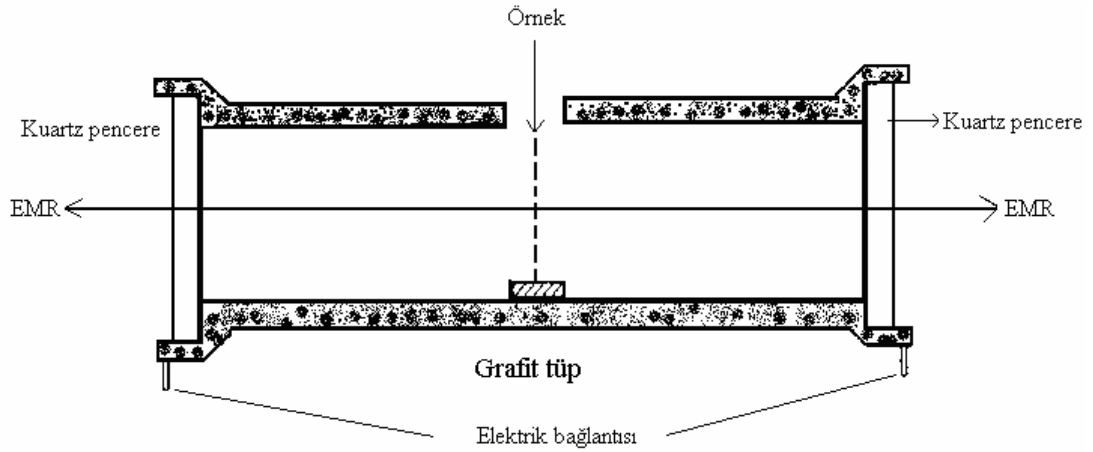
Şekil 2.6 Ön-karıştırmaz yakıcı



Şekil 2.7 Ön-karıştırmalı yakıcı

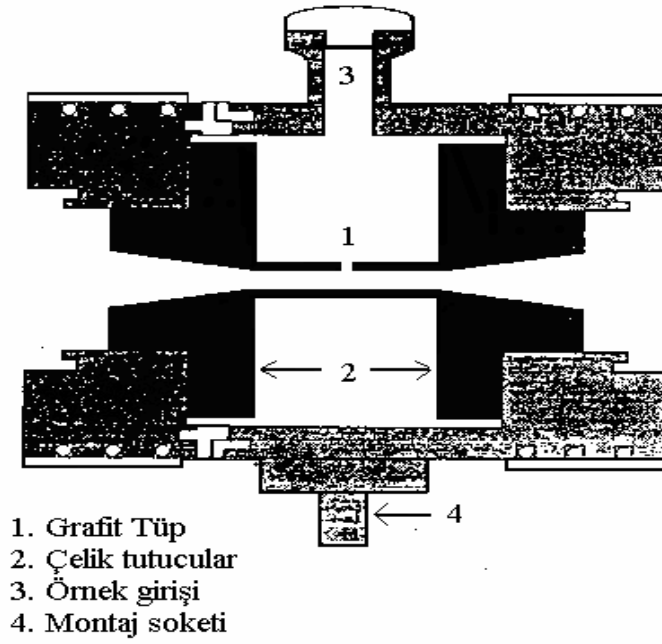
2.4.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar (ETAAS) [1,2,15-24]

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 bir şeması görülmektedir. 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 Ar veya N₂ ile korunur.



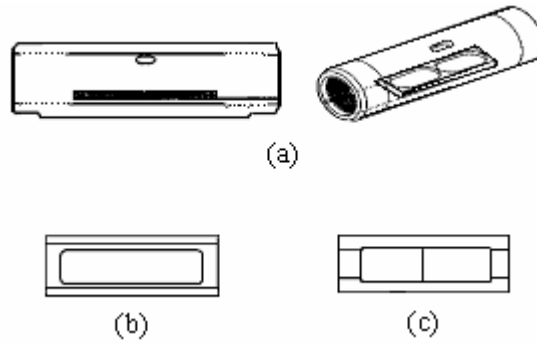
Şekil 2.8 Grafit tüplü bir fırının basit şeması

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 (Şekil 2.9). Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analat 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.



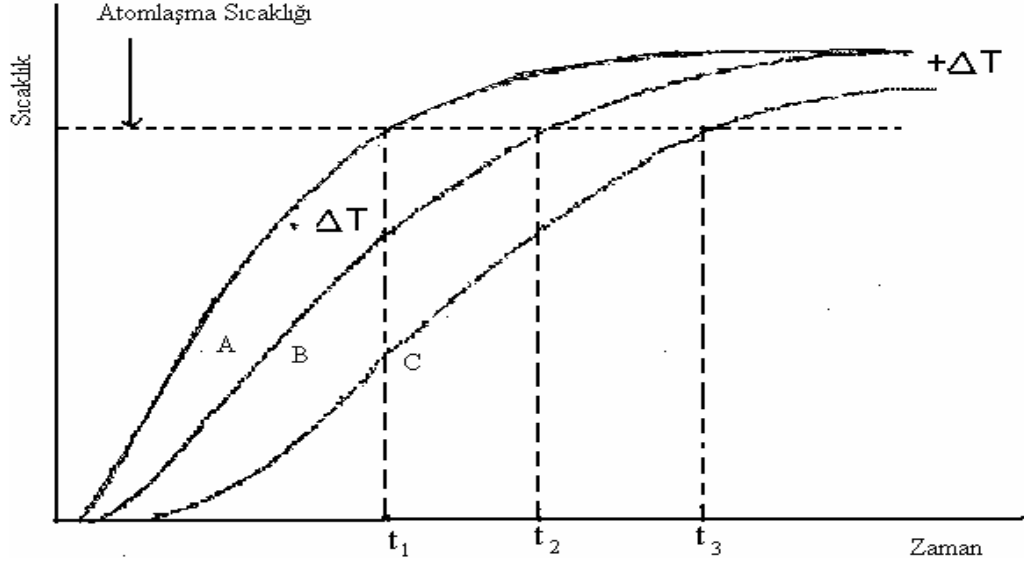
Şekil 2.9 Massman fırını

Bu problemleri ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 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 analat atomlaşma kararlı sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek daha yüksek ve kararlı bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 L'vov platformda sıcaklık-zaman grafiği

A: Tüp duvarının sıcaklığı

B: Gaz fazının sıcaklığı

C: L'vov platformunun sıcaklığı

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Furn (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.

Genellikle 10-50 µl arasındaki 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 (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Grafit fırın sıcaklık programı farklı amaçlar için düzenlenmiş çok sayıda basamak içermektedir:

- 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.

2.4.3. Monokromatörler [4]

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.

2.4.4. Dedektörler [4]

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

malzemeye 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.

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz [1,15]

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 absorpsiyonları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorpsiyon 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 absorpsiyonu 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 absorpsiyonlarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur.

Bu nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analatların 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 analatı 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 analatın 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 absorbansı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (ya farklı konsantrasyonlarda eşit hacimde veya eşit konsantrasyonda farklı hacimlerde) standart analat çözeltisi ilave edilir ve balonjoje hacmine tamamlanarak absorbanslar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analat konsantrasyonunu verir. Bu yöntemin başarısı analatın örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; örnekteki analat organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analat 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.

2.6. Girişimler [1, 9]

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 [4, 7, 25, 26]

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 absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir.

Alevli AAS’de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından 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 konsantrasyonda 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 şekilde sıralanabilir:

- (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 düzeltmesi 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

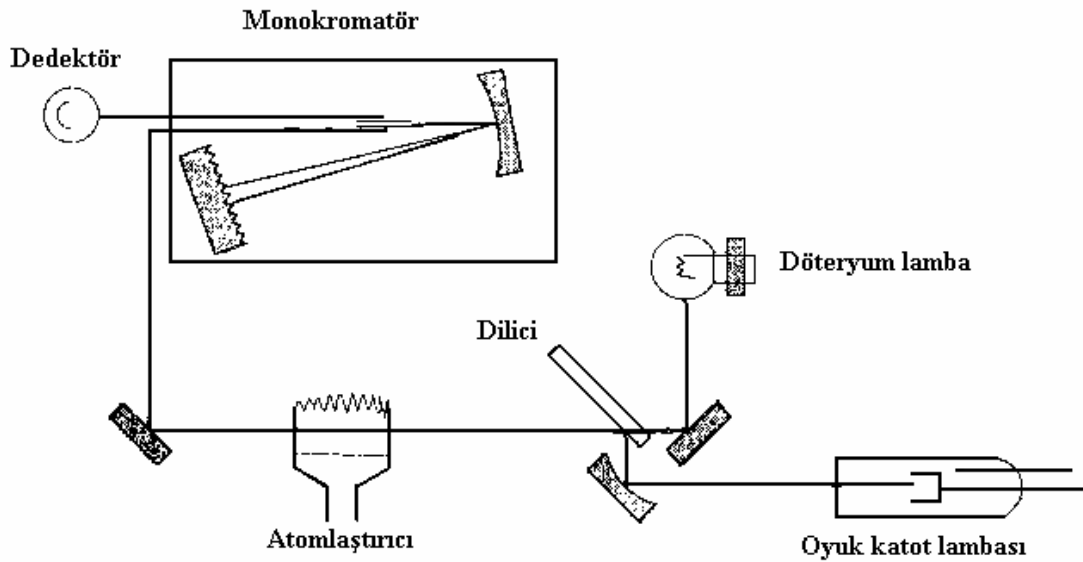
Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek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

2.6.1.3. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi [25]

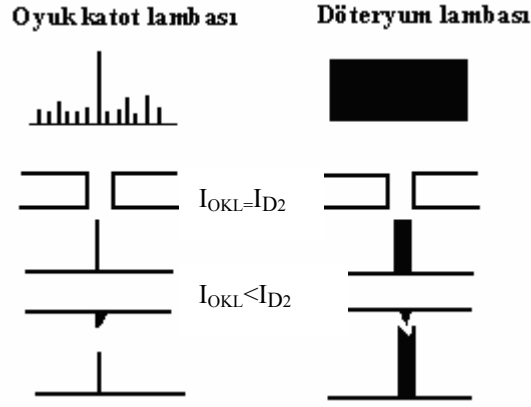
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışımaya yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0.2-0.7 nm) içinde 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 spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 2.13'de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. 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.



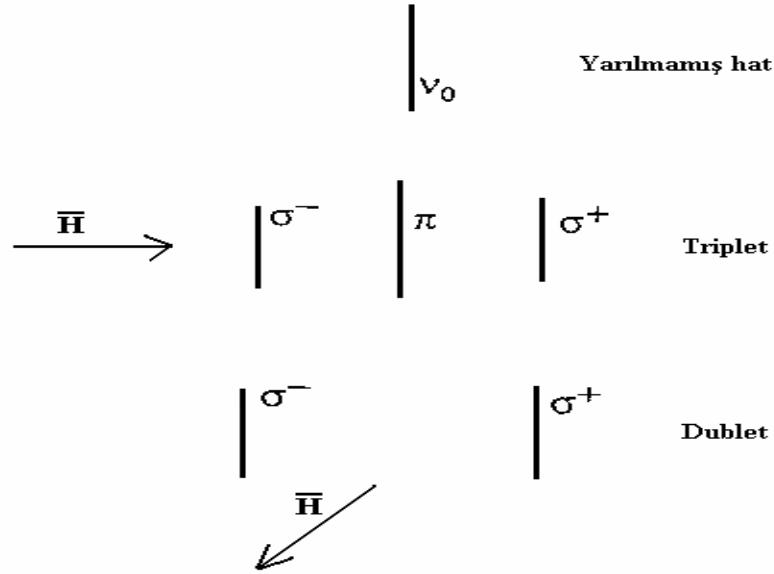
Şekil 2.13 Döteryum lambası (D_2) ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

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 ayrılması olayına “Zeeman etkisi” denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.

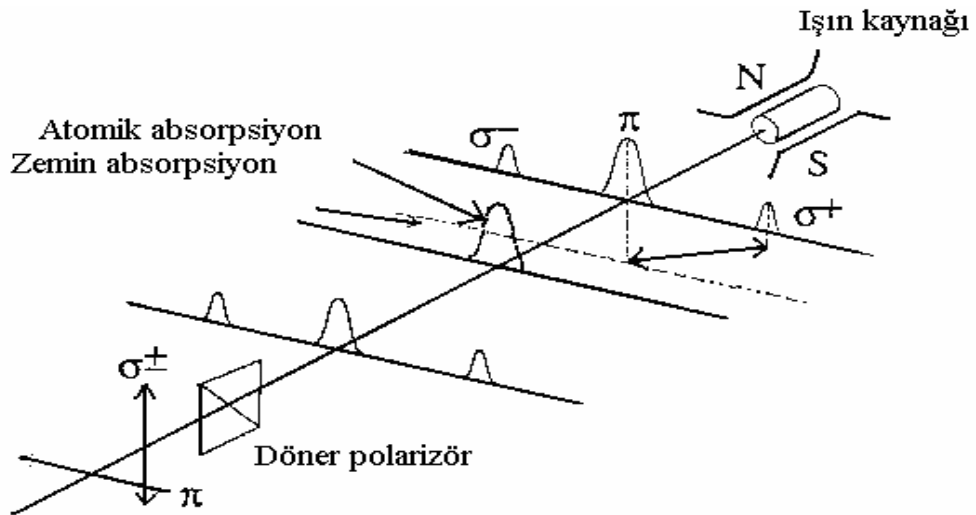
Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene ayrılır (Şekil 2.14). Merkez bileşen, π , manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit 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 ayrılması 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 ayrılır. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 2.14 Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması

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 absorbanslarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 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:

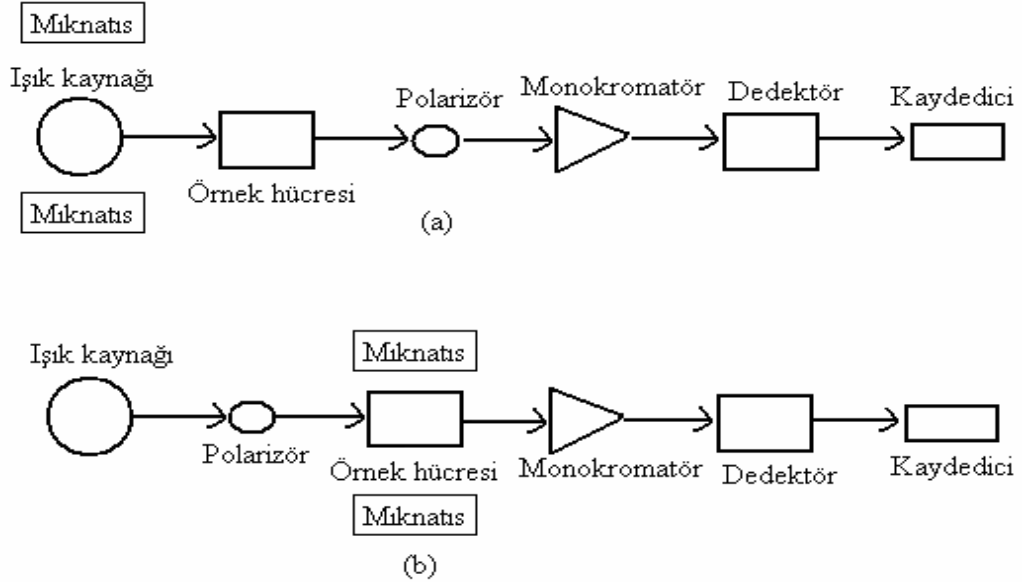
- (i) Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka hatlar olmamalıdır.
- (ii) Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.
- (iii) Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur. 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 absorbansların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla 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 2.16'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Zeeman etkili cihazların genel şematik gösterimi

(a) Işın kaynağına manyetik alanın uygulanışı

(b) Atomlaştırıcıya manyetik alanın uygulanışı

2.6.2. Spektral olmayan girişimler [15, 25]

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 (standart) 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, civanın 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 gözlemlenebilir.

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 analatin hangi kimyasal bileşiği olarak bulunduğu 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 yapılabilir. 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 bölüm 2.5.2 de 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 analatin iyonizasyon denge reaksiyonu bastırılarak daha az iyon oluşturması sağlanır. Diğer yöntem sıcaklığın düşürülmesidir ancak analiz içeren moleküllerin parçalanmasını engeller ve gazı fazı birleşme reaksiyon verimini arttırır. 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 ortamdan ayrılması sağlanır.

3. DENEYSEL KISIM

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

Işın kaynağı olarak bizmut oyuk lambası ve demir oyuk katot lambası kullanılmıştır. Aletsel parametreler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Aletsel parametreler

Element	λ ,nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA
Bi	223,1	0,7	8
Fe	248,3	0,2	10

Deneylerde platformsuz pirolitik kaplı grafit fırınlar ve çift oyuklu pirolitik kaplı özel platformlu (Rinsgdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0553/4) pirolitik kaplı grafit fırınlar (Rinsgdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0555/9-HD-Pyc) kullanılarak atomlaşma gerçekleştirilmiştir. Çift oyuklu platformlar normal grafit tüpten farklı olarak enjeksiyon deliği daha açık pirolitik kaplı grafit tüp içersine yerleştirilerek kullanılmıştır. Enjeksiyon deliğinin biraz daha büyük olması platformdaki sağ ve sol oyuklara örneklerin elle enjeksiyonuna olanak vermektedir. Ancak elde edilen eğrilerdeki sıcaklıklar enjeksiyon deliği daha küçük normal bir grafit tüpe oranla 100-200 °C daha düşüktür.

Farklı bir uygulama yapılmadığı takdirde genel olarak kullanılan grafit fırın programı Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Çalışmaların tümünde kurutma basamağı olarak 110 °C ve 150 °C olmak üzere iki adım seçilmiştir. Önatomlaşma basamağında amaca bağlı olarak sıcaklık ve süre değiştirilmiştir. Deneylerde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmıştır ve atomlaşma basamağında durumu bağlı olarak gaz akışı kesilmiştir.

Tablo 3.2. Bizmut ve demir tayini için grafit fırın programı

Basamak	Fırın sıcaklığı, °C	Süre, s		Gaz akışı, ml/dak	Okuma
		Ulaşma	Tutma		
Kurutma	110	10	15	300	-
Kurutma	150	10	15	300	-
Piroliz	Değişken	10	20	300	-
Atomlaşma	^a	0	^b	0	*
Temizleme	2600	1	5	300	-
Soğutma	20	2	6	300	-

^a Fe için 2400°C; Bi için 1400°C

^b Fe için 7s; Bi için 5s

Atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonlarının varlığını ispatlamak amacıyla tayin elementi tek başına ve matriks varlığında farklı atomlaşma hızlarında atomlaştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde, atomlaşma basamağına ulaşma hızı olarak 0 (hipotetik olarak), 1 ve 2 saniye seçilmiştir.

Bütün çözeltiler Eppendorf marka otomatik pipet kullanılarak elle 10µl olarak enjekte edilmiştir.

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. 1000ppm Fe ve Bi stok çözeltileri $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)'ın çözülmesi ile hazırlanmıştır. Matriks olarak kullanılan NaCl , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları analitik saflıktadır. Tüm çözeltilerin hazırlanması, seyreltilmesi işlemleri deneyden hemen önce destile-deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Modifier olarak $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve koloidal palladyum çözeltileri kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapılan analizlerde örnek ve standart içindeki analatın atomlaşma veriminin farklı olması sonuçların doğruluğunu etkiler. Örnek bileşenleri (matriks) ile tayin elementi (analat) arasındaki etkileşim mekanizmalarının (girişim mekanizmaları) aydınlatılması bunların ortadan kaldırılması bakımından gerekli deneysel şartların sağlanması için önemlidir. Bu nedenle girişim mekanizmaları ile ilgili olarak günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır [27-30]. Yapılan bu çalışmalarda (i) Platform kullanılarak yüksek ısıtma hızında atomlaşma yapılması, (ii) atomlaşma basamağı sırasında gaz akışının durdurulması, (iii) pik yüksekliği yerine pik alanı değerlerinin kullanılması, (iv) Zeeman düzeltme sistemiyle zemin değerlerinin etkin bir şekilde düzeltilmesi ve (v) matriks modifier kullanılması sonucu girişimlerin çoğunun azaltılmasına hatta yok edilmesine rağmen bazı girişimler halen gözlenmektedir. Grafit fırında girişim mekanizmaları ile ilgili olarak yapılan çok sayıda çalışmaya rağmen etkileşim mekanizmasının çok karmaşık olması, aletsel ve deneysel koşullara bağlı olarak değişmesi ve en önemlisi önerilen mekanizmayı kesin olarak kanıtlayacak delillerin olmaması aynı analat ve matriks için bile farklı mekanizmaların önerilmesine neden olmuştur. Dolayısıyla tam olarak açıklığa kavuşturulamayan ve spekülatif yorumlara açık olan mekanizma çalışmaları halen güncelliğini ve önemini sürdürmektedir. Önerilen mekanizmaların mümkün olduğunca farklı yöntem ve deneysel verilerle desteklenmesi gerekir. Grafit fırında analat ile girişim yapan türler arasında oluşabilecek muhtemel etkileşimleri beş grupta toplamak mümkündür:

- (i) Tayin elementinin matriks bileşenleri ile atomlaşma basamağından önce uçucu bir bileşik oluşturması ve oluşan bileşiğin piroliz veya atomlaşma basamağının başlangıcında parçalanmadan fırından uzaklaşması [31-34]
- (ii) Atomlaşma basamağında tayin elementinin hızlı bir şekilde oluşan matriks gazları ile birlikte sürüklenmesi (expulsion) [28, 29, 31]
- (iii) Tayin elementinin matriks mikrokristalleri içinde hapsolması ve bunların

piroliz ya da atomlaşma basamağında parçalanmadan tayin elementini fırın dışına taşımaları (occlusion) [28,35]

- (iv) Atomlaşma basamağında matriks parçalanma ürünleri ve tayin elementi arasında gaz faz reaksiyonu [29, 33, 36-38]
- (v) Tayin elementi ile kısmen atomlaşmamış matriks bileşenleri arasında yoğun fazda termal olarak kararlı bir bileşik oluşumu [29, 32, 39]

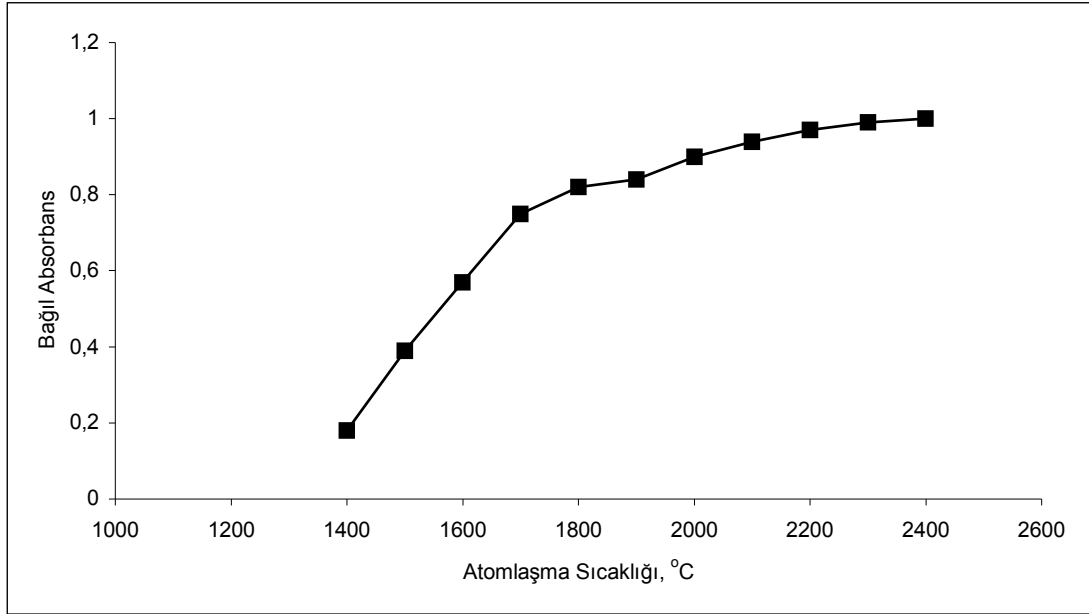
Bu çalışmada da grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde demir ve bizmut tayinlerine çeşitli klorür tuzlarının etkisi ve girişim mekanizmaları incelenmiştir.

4.1. Demir Tayininde Çeşitli İnorganik Tuzların Girişim Etkileri

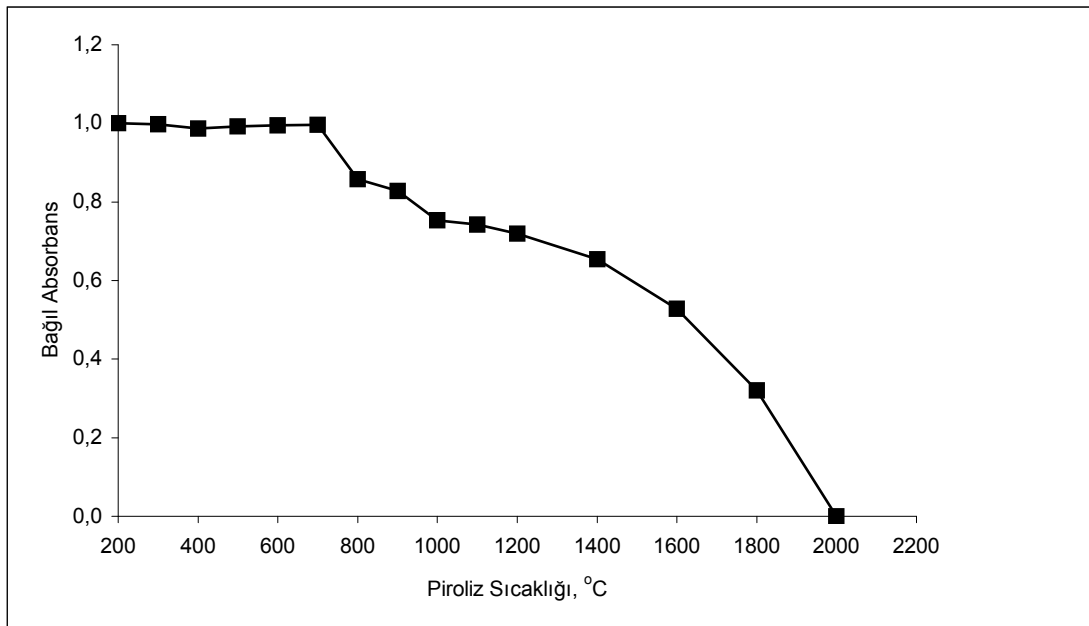
Öncelikle çalışılan dalga boyunda (248,8 nm) lineer çalışma aralığı saptandı. Tüm deneylerde bu çalışma aralığı içinde bulunan 0,5 ng demir kullanılarak lineer bölgede elde edilen absorbans değerlerinin dışına çıkmadı. Böylece tüm çalışma boyunca elde edilen absorbanslar grafit fırın içersindeki atom buhar konsantrasyonu ile orantılı olup gerçek interferans oranını göstermektedir. Daha sonra uygun grafit fırın programı seçimi yapıldı. Nitrat tuzundan hazırlanan 0,5 ng demirin atomik absorpsiyonuna piroliz sıcaklığı, piroliz basamağı süresi ve ısıtma hızı, atomlaşma basamağı sıcaklığı ve ısıtma hızının etkileri incelendi.

Şekil 4.1’de atomlaşma sıcaklığının demir absorbans değerlerine etkisi görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere 2400 °C atomlaşma sıcaklığında demir için en yüksek absorbans değerine ulaşılmıştır ve bu sıcaklıkta elde edilen eğrilerin şekilleri oldukça düzgün ve keskindir. Bu nedenle demir tayinine etki eden bazı inorganik tuzların girişim mekanizmalarının araştırılmasında 2400 °C atomlaşma sıcaklığı çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

Demirin piroliz basamağında çeşitli sıcaklıklarda muamele edildikten sonra atomlaşma basamağında elde edilen atomik absorpsiyon değerleri (piroliz eğrisi) Şekil 4.2’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi demir 700 °C kadar fırından uzaklaşmamaktadır.



Şekil 4.1 Atomlaşma sıcaklığının 0,5 ng demirin atomik absorpsiyon değerlerine etkisi ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$)



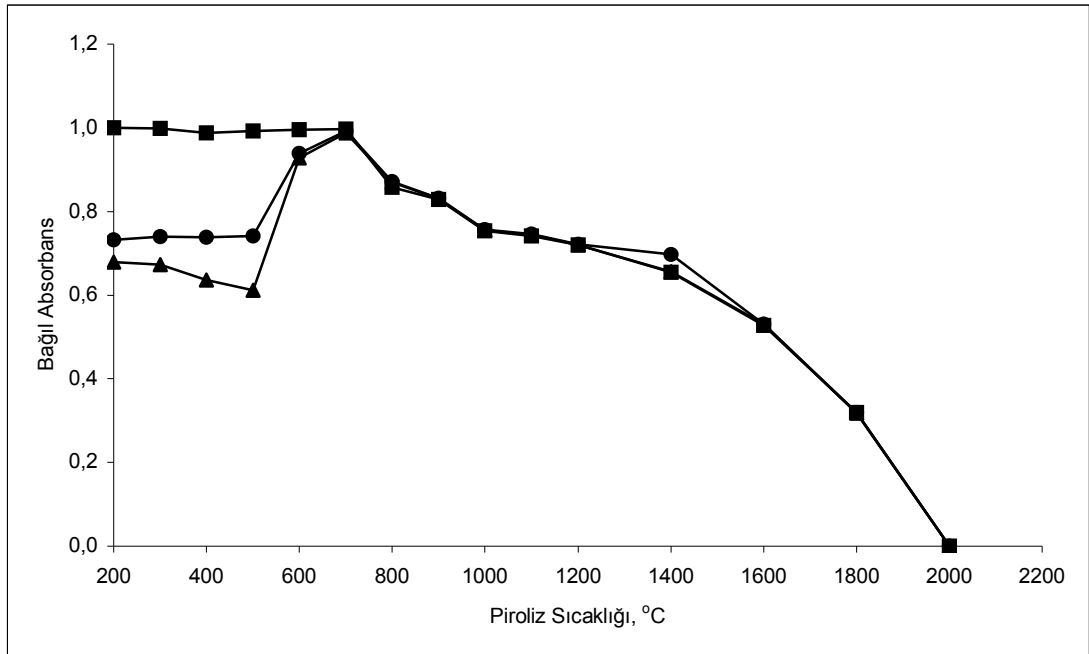
Şekil 4.2 Uygulanan çeşitli piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak 0,5 ng demirin 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorpsiyon değerleri

4.1.1. Demir üzerine nikel klorür etkisi

Şekil 4.3'de çift oyuklu platformda, 0,5 ng demirin matriksiz ortamda ve 10000 ng nikel klorür varlığında uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak atomlaşma basamağında elde edilen bağıl absorpsiyon değerleri (piroliz eğrisi) görülmektedir.

Demir ve nikel klorür çözeltileri platformun aynı oyuğuna enjekte edilerek karıştırıldıklarında piroliz sıcaklığı olarak 200 °C uygulandığı zaman %32 civarında

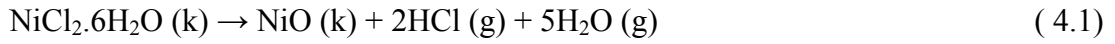
olan girişimler sıcaklıkla çok az artarak 600 °C’de ancak %39’a ulaşmıştır. Farklı oyuklara enjekte edilerek yoğun fazda ayrıldıklarında ise girişim oranı 600 °C’ye kadar sıcaklıktan bağımsız olup %26 civarındadır. Düşük piroliz sıcaklıkları uygulandığında (<600 °C) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (veya kısmen susuz NiCl_2) doğrudan atomlaşma basamağında uygulanan yüksek ısıtma hızı ile hızla ayrışarak ve termal olarak genişerek gaz fazındaki demir atomlarını veya henüz atomlaşmamış analat moleküllerini beraberinde hızla fırın dışına sürükleyebilir (ii expulsion). Bu girişimin etkisi hem platformun aynı oyuğuna hem de farklı oyuklarına enjeksiyonlarda beklenen bir durum olmakla beraber aynı oyuğa enjeksiyonlarda türlerin daha iyi karışması nedeniyle biraz daha etkili olması mümkündür.



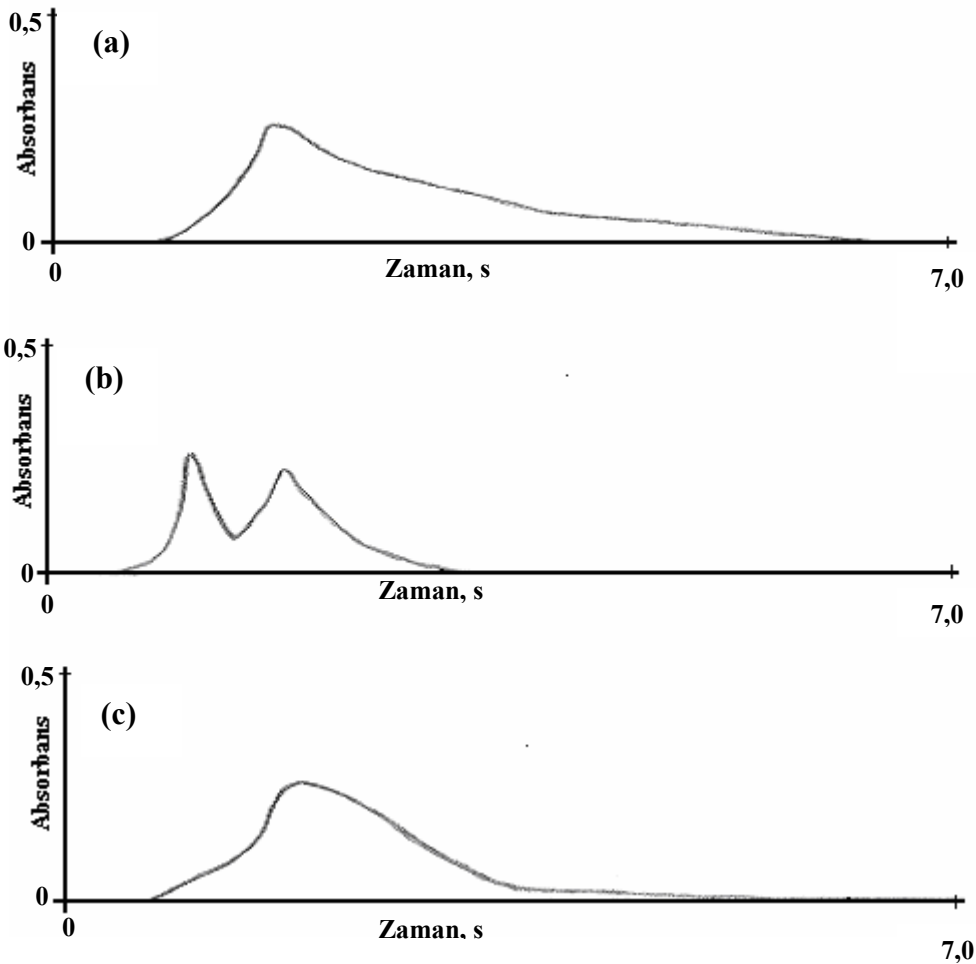
Şekil 4.3 0,5 ng demirin matriksiz ve 10000 ng nikel klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorban değerleri (■) matriksiz demir (▲) demir ile nikel klorür platformun aynı oyuğunda (●) demir ile nikel klorür platformun farklı oyuklarında

Düşük piroliz sıcaklıklarında (<600 °C) nikel klorürün demir üzerine yapmış olduğu diğer bir mümkün girişim mekanizması, atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri (muhtemel Cl) ile demir arasında gaz faz reaksiyonu olabilir (mekanizma iv). Bu iki mekanizmayı piroliz eğrilerine bakarak birbirinden ayırt etmek henüz mümkün değildir. Aynı oyuğa enjeksiyonda gözlenen ve çok az da olsa piroliz sıcaklığı ile artan girişimin nedeni analat ile matriks arasında uçucu bileşik oluşumu ve bu bileşiğin piroliz basamağında parçalanmadan fırından uzaklaşması ihtimali de

olabilir (mekanizma i). Sonuç olarak ileri sürülen bütün girişim mekanizmalarının aynı anda olması da mümkündür. 600 °C piroliz sıcaklığında hem aynı oyuğa hem de farklı oyuklara enjeksiyonlar için absorbanlarda ani bir artış gözlenmiştir ve girişim %6-7 civarına düşmüştür. 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda ise matriksiz standart demir absorbanına eşit absorbanlar elde edilmiştir. Girişimlerin ortadan kalkmasının nedeni 600 °C ve civarında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un termal hidrolizi sonucu herhangi bir gaz fazı reaksiyonuna ve/veya sürüklenme girişimine neden olmayan NiO 'e dönüşmesidir.



Bu durum 200 °C ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında kaydedilen demire ait atomik absorpsiyon (AA) sinyallerinin karşılaştırıldığı Şekil 4.4'de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.4 0,5 ng demirin AA sinyalleri (a) matriksiz ortamda ($T_{\text{piroliz}}=200$ °C); (b) nikel klorür varlığında ($T_{\text{piroliz}}=200$ °C) (c) nikel klorür varlığında ($T_{\text{piroliz}}=600$ °C)

Demirin tek başına enjeksiyonunda 200 °C piroliz sıcaklığı uygulandığında tek bir pik gözlenirken nikel klorür varlığında iki pik elde edilmiştir. Bu piklerden birincisi muhtemelen matriksiz demire ait pik olup diğer pik ise gaz fazında oluşan demir klorürün tekrar ayrışması sonucu açığa çıkan demir atomlarına ait olmalıdır. Piroliz sıcaklığı 600 °C'ye çıkarıldığında 200 °C piroliz sıcaklığında gözlenen ikili pik tek bir pik haline gelmektedir ki, bu da bize girişime neden olan NiCl₂'ün NiO'e dönüşerek demir üzerine herhangi bir girişim yapmadığını gösterebilir [31, 33].

4.1.1.1. Isısal olarak muamele edilen nikel klorürün demir ile etkileşimi

600 °C piroliz sıcaklığı civarında nikel klorürün NiO'e dönüştüğünü açıklamak amacıyla yapılan bir seri deneyde, önce nikel klorür platformun oyuklarından birine enjekte edilerek çeşitli piroliz sıcaklıklarında muamele edildi. Daha sonra program durdurularak nikel klorürün üzerine veya diğer oyuğa demir enjekte edildi ve 200°C piroliz sıcaklığı uygulanarak atomlaştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NiCl₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorptans değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C				
	200	400	600	800	900
Matriksiz Fe	1,00	1,00	1,00	0,87	0,83
NiCl ₂ (ön muamele)+Fe ^a	0,69	0,63	0,98	0,99	1,00
NiCl ₂ (ön muamele)+Fe ^b	0,74	0,74	0,99	1,00	1,00

^aFe ve NiCl₂ platformun aynı oyuğunda ^bFe ve NiCl₂ platformun farklı oyuklarında

600 °C piroliz sıcaklığına kadar demir ile nikel klorürün hem platformun aynı oyuğa hem de farklı oyuklarına enjeksiyonlarında Şekil 4.3'de elde edilen değerlerle tamamen uyumlu sonuçlar gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığı 600 °C ve üzeri olduğunda ise nikel klorür varlığında demirin tek başına enjeksiyonunda 200 °C piroliz sıcaklığı uygulandığında atomlaşma basamağında elde edilen absorptans değerleri bulunmuştur. Sonuç olarak atomlaşma basamağından önce klorür HCl(g)'ı olarak atomlaştırıcıdan uzaklaşması nedeniyle demir ile klor arasında herhangi bir gaz faz reaksiyonu beklenemez. Hidroliz sonucu oluşan NiO veya onun indirgenmesi sonucu oluşabilecek elementel Ni'in gaz faz reaksiyonu veya sürüklenme mekanizmasına neden olmayacağı görülmektedir. Nikelin nitrat tuzu kullanıldığında ise bütün piroliz sıcaklıklarında matriksiz demir ile aynı absorptans değerleri elde edildiğinden

girişimlerin nedeninin nikelin klorür formundan kaynaklandığı bir kez daha anlaşılmıştır.

4.1.1.2. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının nikel klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi

Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızının girişim mekanizmalarından gaz faz reaksiyonunun mu yoksa sürüklenmenin mi daha etkin olduğunu açıklamadaki rolü büyüktür. Düşük atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızlarında daha az analat sürüklenirken gaz faz reaksiyonu artar. Nikel klorürün demir üzerindeki girişiminde hangi mekanizmanın daha etkin olduğunu açıklamak amacıyla yapılan bir seri deneyde, atomlaşma sıcaklığındaki ve ısıtma hızlarındaki azalmanın nikel klorür varlığında demir absorpsiyon değerlerinde belirgin bir şekilde azalmaya (girişimin artmasına) neden olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.2 ve Tablo 4.3). Daha önce yapılan açıklamalara dayanılarak gaz faz reaksiyonunun varlığı açıkça görülmektedir. Her iki deney serisi en azından iki mekanizmadan gaz faz reaksiyonunun uygulanan parametreler açısından (atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızı) sürüklemekten daha etkin olduğunu göstermiştir. Böylece gaz fazı reaksiyonu mekanizmasının varlığı kesinlikle ispatlanmıştır. Ancak bu durum sürüklenme mekanizması hiç oluşmuyor demek değildir. Sürüklenme olsa bile bu deney serisinin değişkenleri gaz faz reaksiyonuna daha duyarlıdır.

Tablo 4.2. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorpsiyon değerleri (T_{piroliz}=200 °C)

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığı, °C		
	2300	2400	2500
Matriksiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve NiCl ₂ platformun aynı oyduğunda	0,58	0,67	0,72
Fe ve NiCl ₂ platformun farklı oyuklarında	0,65	0,74	0,80

^aBağıl absorpsiyonlar her atomlaşma sıcaklığında matriksiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

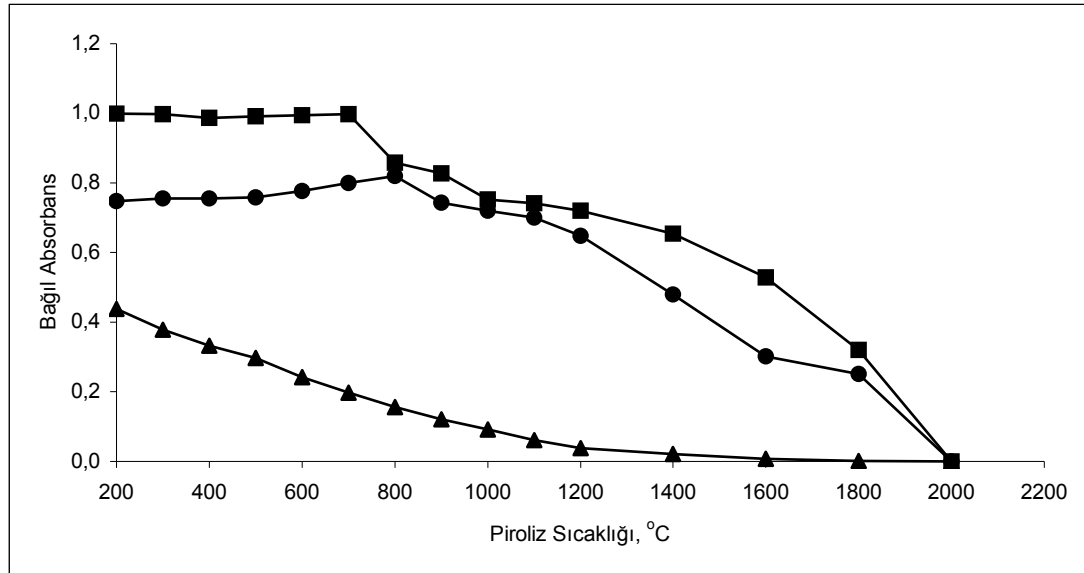
Tablo 4.3. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matrikssiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Süresi, s		
	0	1	2
Matrikssiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve NiCl ₂ platformun aynı oyduğunda	0,66	0,60	0,53
Fe ve NiCl ₂ platformun farklı oyuklarında	0,72	0,65	0,59

^aBağıl absorbanslar her atomlaşma sıcaklığına ulaşma süresi için matrikssiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.1.2. Demir üzerine bakır klorür etkisi

10000 ng bakır klorür varlığında 0,5 ng demirin çift oyuklu platform kullanılarak elde edilen piroliz eğrileri Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5 0,5 ng demirin matrikssiz ve 10000 ng bakır klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri (■) matrikssiz demir (▲) demir ile bakır klorür platformun aynı oyduğunda (●) demir ile bakır klorür platformun farklı oyuklarında

Demir ve bakır klorür çift oyuklu platformun aynı oyuğuna enjekte edildiklerinde kurutma basamağından itibaren önemli miktarda ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak gittikçe artan girişimler meydana gelmektedir. 200 °C piroliz sıcaklığında %60 civarındaki bu bastırıcı etki 800 °C piroliz sıcaklığında %85'e çıkmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda zemin değerine yakın değerlere inmektedir. Artan piroliz sıcaklığı ile bastırıcı etkinin artması piroliz basamağında bir girişimin olduğuna işaret etmektedir. Öte yandan demir ile bakır klorür çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjekte edildiklerinde 200 °C piroliz sıcaklığında gözlenen yaklaşık %25'lik girişim etkisi 600 °C piroliz sıcaklığına kadar sabit gitmektedir. Bu etki aynı oyuktaki enjeksiyonlarla kıyaslandığında oldukça düşük bir etkidir. Hatta 600–800 °C arasında bastırıcı etki biraz daha azalmakta ve bağlı absorbanslarda az da olsa bir artış gözlenmektedir. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında ise piroliz sıcaklığı ile absorbanslar tekrar azalmakta ancak aynı zamanda matriksiz demire ait absorbanslarda sıcaklıkla azalmaya başladığından düşük sıcaklıklara göre nispeten daha az bir bastırıcı etki görülmektedir.

Elde edilen piroliz eğrilerine göre analat ile interferantın platformun aynı oyuğuna enjeksiyonunda gözlenen ve piroliz sıcaklığı ile artan girişimin nedeni demir ile bakır klorür arasında uçucu bir bileşiğin oluşumu ve bu bileşiğin piroliz basamağında parçalanmadan fırından uzaklaşması olabilir. Kuşkusuz artan sıcaklıkla fırından buharlaşarak uzaklaşan uçucu analat bileşiği miktarı artacağından absorbans değerleri azalacaktır. Buna ilave olarak atomlaşma basamağında demir ile bakır klorürün parçalanma ürünleri arasında (özellikle Cl) gaz fazı birleşme reaksiyonları ve/veya genleşen matriksin parçalanma ürünleri tarafından analatın fırın dışına sürüklenmesi ihtimalleri de mümkündür. Ancak bu iki mekanizma (gaz faz reaksiyonu ve sürüklenme) analat ve matriksin karışık veya ayrı ayrı olmasından ve eğer matriks artan sıcaklıklarda farklı bir bileşiğine dönüşmüyorsa piroliz sıcaklığından bağımsızdır. Bu nedenle demir ile bakır klorürün platformun farklı oyuklarına enjeksiyonunda düşük piroliz sıcaklıklarında demiri daha az etkileyen ve piroliz sıcaklığı ile değişmeyen girişimin nedeni atomlaşma basamağında analat ile matriks bileşenleri arasındaki gaz fazı reaksiyonu ve/veya analat atomlarının atomlaşma basamağında hızla parçalanması ve genleşen matriks gaz bileşenleri tarafından fırın dışına sürüklenmesi olmalıdır. Sonuç olarak düşük piroliz sıcaklıklarında analat ile matriks platformun aynı oyuğuna enjekte edildiklerinde

hem yoğun fazda hem de gaz fazda girişimler gözlenirken farklı oyuklara enjekte edildiklerinde gaz faz reaksiyonu ve sürüklemeyen kaynaklanan girişimler gözlenmiştir (analit ve matrisin birbiri ile temas etmemesi, piroliz eğrisinin sıcaklıktan bağımsız gitmesi, girişim oranının aynı oyuktaki analit ve matrise göre çok farklı olması nedenleriyle). 600-800 °C arasında farklı enjeksiyonlarda gözlenen bağıl absorbanstaki artışın nedeni ise gaz faz reaksiyonu ve/veya sürüklenme mekanizmalarına neden olan bakır klorürün termal hidrolizi sonucu kısmen oksidine dönüşmesi olabilir. Aynı etkinin demir ile bakır klorürün karışım halinde bulunmaları durumunda da olması mümkündür. Ancak piroliz sıcaklığı arttıkça daha önce oluşan uçucu demir bileşiği fırından uzaklaşabilir (özellikle hızla oluşan termal hidroliz gaz ürünlerinin katkısıyla). Bunun sonucunda da piroliz sıcaklığı ile daha hızlı buharlaşan uçucu demir bileşiği bu arada daha çok oluşan ve daha hızlı genişleyen HCl(g) tarafından o kadar etkin bir şekilde fırın dışına sürüklenecektir ki, daha yüksek piroliz sıcaklıklarında fırın içerisinde çok daha az miktarda kalacaktır. Sonuç olarak bir taraftan demir absorbanısını artıran diğer taraftan da azaltan etkiler olduğundan aynı oyuğa enjeksiyonlar için bu tip girişimlerin gözlenmesi kaçınılmazdır. 900 °C piroliz sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda farklı oyuklara enjeksiyonlarda demir absorbanısından daha düşük absorbanların elde edilmesinin nedeni de termal hidroliz sonucu oluşan HCl(g)'nin diğer oyuktaki analit ile reaksiyona girerek onu klorürlerine dönüştürerek yine yüksek sıcaklıkta fırın dışına sürüklemesi olabilir. Bakır nitrat varlığında ise demir üzerinde herhangi bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bu sonuç açıkça göstermektedir ki, interferanslarda klorür önemli rol oynamaktadır.

4.1.2.1. Isısal olarak muamele edilen bakır klorürün demir ile etkileşimi

Yukarıda bahsedilen mekanizmaları desteklemek için matris platformun oyuklarından birine enjekte edildi ve farklı piroliz sıcaklıkları uygulandıktan sonra program durduruldu. Daha sonra da aynı oyuğa veya diğer oyuğa demir enjekte edilerek bakır klorür hangi sıcaklıkta muamele edilirse edilsin daima 200 °C'de piroliz basamağının kullanılarak ve tam grafit fırın programı uygulanarak atomlaştırıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Demir için elde edilen absorban değerleri 800 °C üzerinde saf demirin 200 °C'deki absorban değerlerine yakındır. Bu nedenle bakır klorürün önceden kısmen oksidine (veya

girişim yapmayan bir türüne) dönüştürülmesi girişimlerin azalmasına neden olmuştur.

Tablo 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng CuCl₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C				
	200	400	600	800	1000
Matriksiz Fe	1,00	1,00	0,99	0,85	0,76
CuCl ₂ (ön muamele)+Fe ^a	0,45	0,42	0,83	0,94	1,00
CuCl ₂ (ön muamele)+Fe ^b	0,77	0,76	0,92	0,96	1,00

^aFe ve CuCl₂ platformun aynı oyuğunda ^bFe ve CuCl₂ platformun farklı oyuklarında

4.1.2.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının bakır klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi

Demir ile bakır klorür arasında oluşan girişim mekanizmalarını daha ayrıntılı belirleyecek diğer bir deney serisinde piroliz basamağında kullanılan farklı ısıtma hızlarının ve piroliz sürelerinin girişimlere etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve farklı piroliz sürelerinde matriksiz ve 10000 ng CuCl₂ varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorbans değerleri (T_{piroliz}=400 °C)

Örnek	Piroliz Sıcaklığına Ulaşma Süresi+Piroliz Süresi, s					
	5+10	5+20	5+30	10+10	10+20	10+30
Matriksiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve CuCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0,28	0,23	0,20	0,36	0,32	0,29
Fe ve CuCl ₂ platformun farklı oyuklarında	0,73	0,72	0,70	0,74	0,72	0,70

^aBağıl absorbanslar her piroliz sıcaklığına ulaşma süresi ve süresi için matriksiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Tablodan da görüleceği üzere 400 °C piroliz sıcaklığında ayarlanan sıcaklığa ulaşma süresi (veya ısıtma hızı) sabit kalmak şartıyla piroliz süresindeki artış analat ile

matriksin karışım halinde bulunması durumunda girişimlerde azalmaya neden olurken farklı oyuklarda bulunmaları durumunda böyle bir durum gözlenmemektedir. Buna karşılık ısıtma hızı artırıldığında fakat ayarlanan sıcaklıktaki süre sabit tutulduğunda piroliz basamağındaki analatın ve matriksin platformun aynı oyuğunda olmaları durumunda girişimlerde az da olsa bir artış gözlenmiştir. Fakat analat ile matriks platformun farklı oyuklarına enjekte edilecek olursa piroliz süresinde olduğu gibi girişimler değişmemektedir. Bu sonuçlar da yoğun fazda oluşan uçucu bileşiğin piroliz basamağından itibaren fırından uzaklaşmaya başladığını kanıtlamaya yardımcı olmaktadır.

4.1.2.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının bakır klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi

Tablo 4.6'da atomlaşma sıcaklığının bakır klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi görülmektedir. Tablodan görüleceği üzere atomlaşma sıcaklığındaki artış bağıl demir absorbanlarında demirin matriks ile karışım halinde veya platformun farklı oyuklarında olmasından bağımsız olarak az da olsa bir artışa neden olmaktadır. Atomlaşma sıcaklığındaki azalmanın gaz faz reaksiyonunu artırdığını (sürüklemeyi azalttığını) düşünürsek atomlaşma sıcaklığı parametresine göre gaz faz reaksiyonunun sürüklenme mekanizmasından daha etkili olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.6. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matriksiz ve 10000 ng CuCl₂ varlığında 0,5 ng Fe'in bağıl absorban değerleri (T_{piroliz}=200 °C)

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığı, °C		
	2300	2400	2500
Matriksiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve CuCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0,38	0,42	0,46
Fe ve CuCl ₂ platformun farklı oyuklarında	0,71	0,74	0,78

^aBağıl absorbanlar her atomlaşma sıcaklığında matriksiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Isıtma hızının demir absorbands üzerine etkisi incelendiğinde de bu ihtimali destekleyen sonuçların elde edildiği görülmektedir (Tablo 4.7). Çünkü ısıtma hızındaki azalma gaz faz reaksiyonunu artırırken sürüklenmeyi azaltmaktadır. Sonuç olarak ısıtma hızındaki veya atomlaşma sıcaklığındaki artışa karşılık girişimdeki azalma sürüklemeyi tamamen göz ardı etmeden yine bir kez daha gaz fazı reaksiyonuna delil teşkil etmektedir.

Tablo 4.7. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matriksiz ve 10000 ng CuCl₂ varlığında 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbands değerleri

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Süresi, s		
	0	1	2
Matriksiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve CuCl ₂ platformun aynı oyduğunda	0,44	0,40	0,37
Fe ve CuCl ₂ platformun farklı oyuklarında	0,74	0,70	0,66

^aBağıl absorbandslar her atomlaşma sıcaklığına ulaşma süresi için matriksiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.1.3. Demir üzerine sodyum klorür etkisi

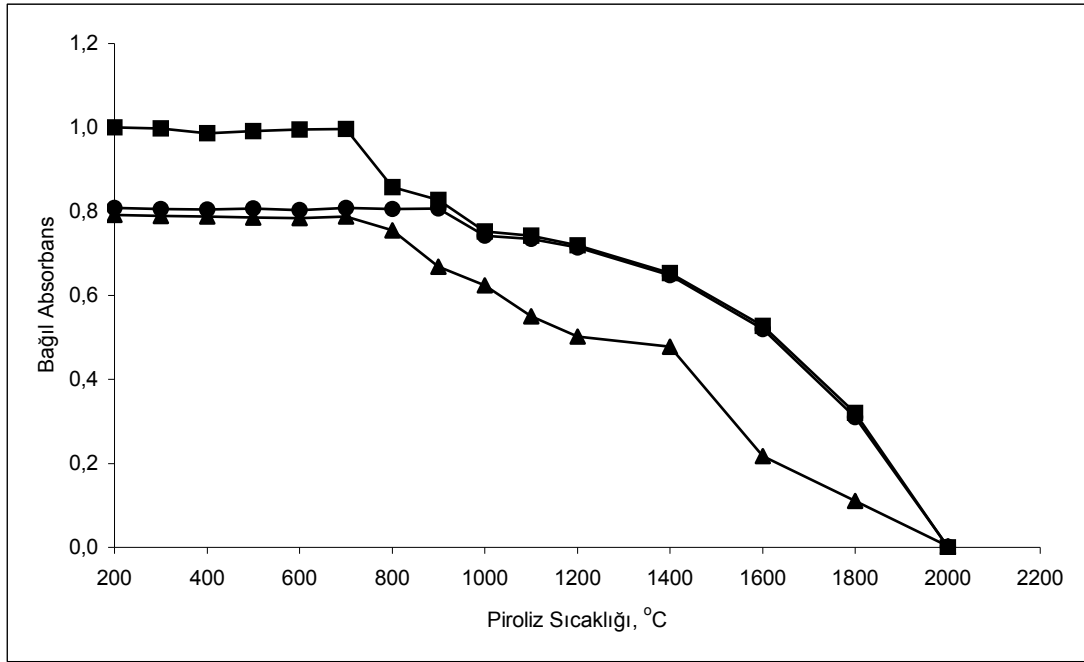
Şekil 4.6'da 0,5 ng demirin 10000 ng NaCl varlığında çift oyuklu platformda piroliz eğrileri görülmektedir.

Düşük piroliz sıcaklıklarında demir ile sodyum klorürün çift oyuklu platformun aynı oyduğuna enjekte edilmesi durumunda %20 civarında girişim etkisi gözlenmiştir ve bu etki 700 °C piroliz sıcaklığına kadar değişmemektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise girişim etkisinde bir artış gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda gözlenen sıcaklıktan bağımsız girişimin nedeni atomlaşma basamağında demir ile sodyum klorürün ayrışma ürünleri arasında oluşan gaz faz reaksiyonu ve/veya demirin hızla genişleyen matriks tarafından sürüklenmesi olabilir. Demir ile sodyum klorürün çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjeksiyonu sonucunda da hemen hemen aynı girişim oranının gözlenmesi ve bu oranın 1000 °C piroliz sıcaklığına kadar sabit gitmesi bu mekanizmaları desteklemektedir. Çünkü analat ve matriksin aynı ve farklı

oyuklara enjeksiyonu için elde edilen eğrilerin birbirine bu derece yakın olması diğer mekanizmalarda mümkün değildir. 900 °C'nin üzerinde piroliz sıcaklığı uygulandığında NaCl tamamen buharlaşmaktadır. Bu durum sodyum klorür moleküler absorpsiyon pikinin 900 °C üzerinde kaybolmasından kolayca görülebilir. demir ile sodyum klorürün aynı oyuğa enjeksiyonu sonucu 700 °C den daha yüksek piroliz sıcaklıkları uygulandığında absorbans değerinin demirin tek başına absorbans değerinden az çıkmasının nedeni demir ile matriks bileşenleri (Cl) arasında uçucu bir bileşik oluşumu ve bu bileşiğin yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak fırını terk etmesi olabilir. Aynı ihtimal düşük sıcaklıklarda da mümkündür fakat düşük sıcaklıklarda uçucu bileşik oluşsa bile buharlaşamayabilir. Dolayısıyla çok düşük sıcaklıklardan itibaren sıcaklıkla giderek artan bir girişim etkisi de gözlenmez. Bir başka ihtimal ise NaCl klorür kristalleri içersine hapsolan sıçrayan NaCl partikülleri ile birlikte fırın dışına taşınması ihtimali olabilir (mekanizma iii: occlusion). Artan sıcaklıkla daha çok NaCl partikülleri fırın dışına atıldığından demir kayıplarının sıcaklıkla artması mümkündür. Demirin mikrokristallar içersine hapsolması olayı ve uçucu bileşik oluşumu yalnızca yoğun fazda olabileceğinden demir ile sodyum klorürün aynı oyukta olması gerekir. Her iki mekanizma kayıpların atomlaşma öncesi olduğunu ve sıcaklıkla artabileceğini ortaya koymaktadır. Demir ile sodyum klorürün platformun farklı oyuklarına enjekte edilmesi durumunda ise 900 °C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında demirin tek başına enjeksiyonunda elde edilen bağıl absorbans değerlerine eşit değerler elde edilmiştir. Bu durumda her iki mekanizma ile uyumaktadır ve sodyum klorürün 900 °C'nin üzerinde tamamen buharlaşması sonucu girişimler ortadan kalkmaktadır. .

Özet olarak demir ile sodyum klorürün çift oyuklu platformun aynı veya farklı oyuklarına enjekte edilmesi durumunda düşük piroliz sıcaklıklarında gaz faz reaksiyonundan ve/veya sürüklenmeden kaynaklanan bir girişimin olduğunu söylemek mümkündür. Demir ve sodyum klorür aynı oyukta bulunuyorsa 700 °C'nin üzerinde absorbans değerinin düşmesinden yoğun faz girişimin (uçucu bileşik oluşumu) ve/veya matriks içine hapsetme (occlusion'un) sorumlu olduğu görülmektedir. Demir ve sodyum klorür farklı oyuklara enjekte edildiğinde ise 900 °C'de NaCl tamamen buharlaştığı için 900 °C ve üzeri sıcaklıklarda sodyum klorür herhangi bir girişim etkisi yapmamış ve demirin tek başına enjeksiyonunda elde edilen bağıl absorbans değerleri elde edilmiştir. NaCl yerine NaNO₃

kullanıldığında herhangi bir girişim gözlenmemiştir. Bu durum sodyum klorürün demir üzerindeki etkisinin klorürden kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 4.6 0,5 ng demirin matriksiz ve 10000 ng sodyum klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorptans değerleri (■) matriksiz demir (▲) demir ile sodyum klorür platformun aynı oyuğunda (●) demir ile sodyum klorür platformun farklı oyuklarında

4.1.3.1. Isısal olarak muamele edilen sodyum klorürün demir ile etkileşimi

Yukarıda bahsedilen girişim mekanizmalarını desteklemek amacıyla yapılan bir seri deneyde sodyum klorür platformun oyuklarından birine enjekte edilerek 200 °C ile 1200 °C arasında farklı sıcaklıklarda muamele edilmiştir. Sıcaklık programı atomlaşma basamağından önce durdurulup yine aynı oyuğa sodyum klorürün üzerine veya farklı oyuğa saf demir çözeltisi enjekte edilerek 200 °C piroliz sıcaklığı (Tablo 4.8) veya atomlaşma öncesinde uygulanan piroliz sıcaklığı ile aynı sıcaklık (Tablo 4.9) kullanılarak grafit fırın programı tamamlanmıştır. Atomlaşma öncesinde NaCl ve demir 200 °C, 400 °C ve 600 °C piroliz sıcaklıkları uygulandığında ister 200 °C isterse atomlaşma öncesinde kullanılan piroliz sıcaklıkları ile programa devam edilsin demir ile sodyum klorürün aynı veya farklı oyuklara enjeksiyonunda girişim etkilerinde herhangi bir azalma görülmemiştir. Yapılan bu deneylerle analat ile matriksin aynı veya farklı oyuklarda bulunmaları durumunda gaz faz reaksiyonu ve sürüklenme mekanizmalarının olmaması için bir neden olmadığından aynı girişim etkileri gözlenmiştir. Ancak NaCl 900 °C ve 1200 °C'de muamele edildikten sonra

üzerine enjekte edilen demir ile 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırıldığında demirin tek başına 200 °C piroliz sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NaCl üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C'de atomlaştırılması ile elde edilen bağıl absorbans değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C				
	200	400	600	900	1200
Matriksiz Fe	1,00	1,00	1,00	0,87	0,75
NaCl (ön muamele)+Fe ^a	0,77	0,76	0,78	0,94	1,00
NaCl (ön muamele)+Fe ^b	0,80	0,81	0,83	0,96	1,00

^aFe ve NaCl platformun aynı oyuğunda ^bFe ve NaCl platformun farklı oyuklarında

Buna karşılık NaCl 900 °C ve 1200 °C'de muamele edildikten sonra üzerine enjekte edilen demir aynı sıcaklıkta piroliz edilerek atomlaştırıldığında demirin uygulanan piroliz sıcaklığındaki yani 900 °C ve 1200 °C'lerdeki tek başına enjeksiyonu sırasında elde edilen bağıl absorbans değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar da sodyum klorürün 900 °C'de tamamen buharlaşarak herhangi bir girişime neden olmadığını açıkça göstermektedir. 700 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıkları uygulandığında gözlenen tüm girişimlerin nedeni atomlaşma öncesi kayıplar nedeniyle olmalıdır.

Tablo 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NaCl üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 0,5 ng Fe'in yine aynı piroliz sıcaklığı kullanıldıktan sonra atomlaştırılması ile elde edilen bağıl absorbans değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C				
	200	400	600	900	1200
Matriksiz Fe	1,00	1,00	1,00	0,87	0,75
NaCl (ön muamele)+Fe ^a	0,76	0,75	0,77	0,86	0,74
NaCl (ön muamele)+Fe ^b	0,82	0,80	0,80	0,88	0,74

^aFe ve NaCl platformun aynı oyuğunda ^bFe ve NaCl platformun farklı oyuklarında

4.1.3.2. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının sodyum klorürün demir üzerine yaptığı girişime etkisi

Düşük sıcaklıklarda sodyum klorürün demir üzerine yapmış olduğu girişimin gaz faz reaksiyonu ve/veya sürüklenmeden kaynaklandığı daha önce belirtilmişti. Bu iki girişim mekanizmalarından hangisinin daha etkin olduğunu belirlemek için yapılan

bir seri deneyde farklı atomlaşma sıcaklıkları ve farklı ısıtma hızları uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de gösterilmiştir. Tablo 4.10’dan da görüleceği üzere atomlaşma basamağı sıcaklığı 2300 °C’den 2500 °C’ye çıkarıldığında demir ve sodyum klorürün aynı veya farklı oyuklara enjekte edilmesi durumunda demir bağlı absorbanlarında bir miktar azalma görülmektedir. Diğer bir parametre olan ısıtma hızı azaldıkça sodyum klorür varlığında demir absorbanlarında da çok az bir artış vardır (Tablo 4.11). Bu durum demir ve sodyum klorür aynı veya farklı oyuklara enjekte edilmesi durumunda değişmemekte ve sodyum klorürün etkisi azalmaktadır. Bütün bu sonuçlara ve daha önceki bölümlerde yapılan açıklamalara dayanılarak sürüklenme mekanizması uygulanan deney serileri ile açıkça gösterilmektedir. Zaten her iki mekanizmayı bu deney serilerini aynı anda göstermek mümkün değildir. Uygulanan deney serilerine daha etkin cevap veren mekanizma ortaya çıkacaktır. Bu durumda sürüklenme mekanizmasının varlığı gözlenmekle birlikte bu gaz fazı reaksiyonu hiç gerçekleşmiyor değildir. Hiç gerçekleşmemiş olabildiği gibi uygulanan deney serilerine sürüklenmeye göre daha az demek cevap veriyor olabilir. Bütün bunlara ilaveten hapsolma (occlusion) ihtimaliyeti ve bunun uygulanan deney parametrelerine karmaşık şekilde bağlı olması nedenleriyle elde edilen sonuçlardan kesin bir yargıya varmak zor olmaktadır.

Tablo 4.10. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matriksiz ve 10000 ng NaCl varlığında 0,5 ng Fe’in bağlı absorban değerleri ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ °C}$)

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığı, °C		
	2300	2400	2500
Matriksiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve NaCl platformun aynı oyukunda	0,80	0,77	0,71
Fe ve NaCl platformun farklı oyuklarında	0,85	0,80	0,76

^aBağlı absorbanlar her atomlaşma sıcaklığında matriksiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Tablo 4.11. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matrikssiz ve 10000 ng NaCl varlığında 0,5 ng Fe'in 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında bağıl absorbans değerleri

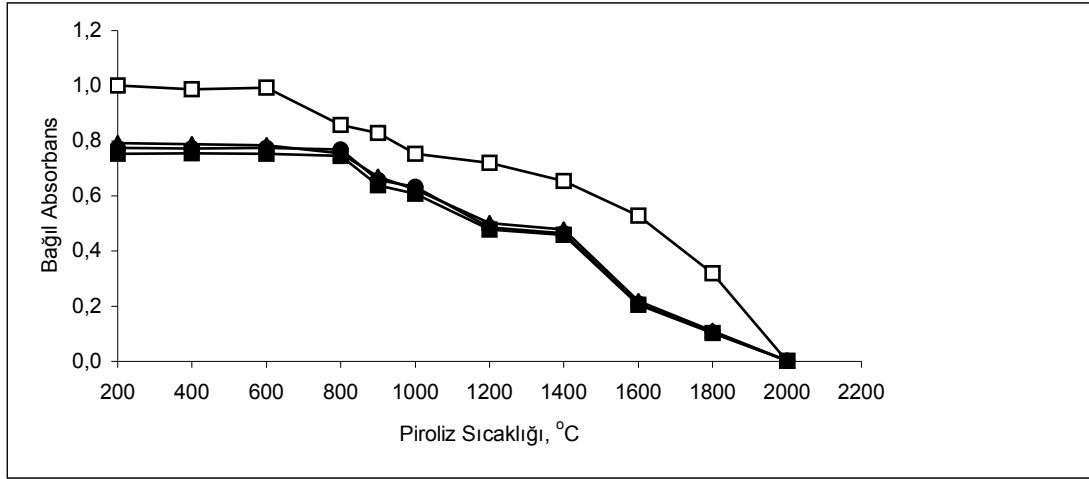
Örnek	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Süresi, s		
	0	1	2
Matrikssiz Fe	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Fe ve NaCl platformun aynı oyduğunda	0,74	0,78	0,82
Fe ve NaCl platformun farklı oyuklarında	0,77	0,81	0,83

^aBağıl absorbanslar her atomlaşma sıcaklığına ulaşma süresi için matrikssiz demir değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.1.3.3. Sodyum klorür konsantrasyonunun demir üzerine yapılan girişime etkisi

Sodyum klorür miktarını parametre olarak ele aldığımızda, Şekil 4.7'den görüleceği üzere sodyum klorür miktarı artırıldığında demir bağıl absorbanslarında çok azda olsa bir azalma söz konusudur. Matriks analatin en az 20000 katı olduğundan miktarının artırılması yoğun fazda uçucu bileşik oluşumu mekanizmalarını etkilemez. Matriksin artması gaz fazı reaksiyonunu arttırması düşünülebilirdi ancak deneylerde L'vov platformu kullanıldığı için demir ve klorür atomları arasında gaz faz reaksiyonunun oluşma ihtimali de daha azdır. Dolayısıyla matriks miktarındaki artış sadece sürüklenme mekanizmasında etkili olmaktadır. Bu durum 4.1.3.2 deki sonuçla uyusmaktadır.

Sonuç olarak demir ile sodyum klorürün çift oyuklu platformun aynı veya farklı oyuklarına enjekte edilmesi durumunda düşük piroliz sıcaklıklarında en azından sürüklenmeden kaynaklanan bir girişimin olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.7 Sodyum klorür miktarının 0,5 ng demirin uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri üzerine etkisi (□) matriksiz demir (▲) demir ve 10000 ng sodyum klorür (●) demir ve 20000 ng sodyum klorür (■) demir ve 30000 ng sodyum klorür

4.1.4. Platformsuz fırın kullanımının demir üzerine yapılan girişimler üzerine etkisi

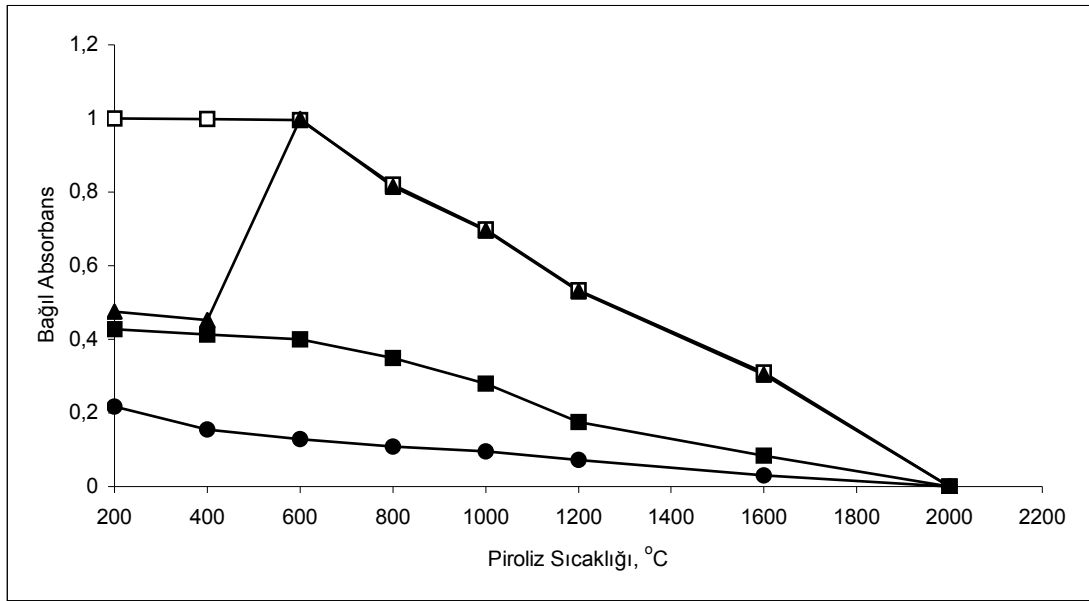
Analat ve interferantlar platforma değil de doğrudan tüpün içersine enjekte edilirse analat üzerinde gaz faz reaksiyonundan ve/veya sürüklenmeden kaynaklanan bir girişim varsa bu girişimin daha da belirginleşmesi beklenir. STPF kabullerine göre, platformdan atomlaşmanın rolü, gaz faz birleşme reaksiyonlarını bastırarak gaz fazı sıcaklığı dengeye gelinceye kadar analatın buharlaşmasını geciktirmektir. Dolayısıyla gaz fazı girişimleri azalmaktadır. Buna karşılık, platformun ısınma hızı duvarın ısınma hızından daha yavaştır. Bu durumda matriksin buharlaşma ve gaz fazında genleşme hızının azalmasına neden olur. Daha yavaş genleşen matriks daha az analatı fırın dışına sürükler. Bütün bunlar dikkate alınarak demir ile klorür tuzları platformsuz fırına enjekte edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Sodyum klorürün demir üzerindeki girişim etkisinde beklenildiği gibi platforma göre belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu sonuca dayanılarak sodyum klorür varlığında gözlenen girişimin nedeni sürüklenme mekanizması ve/veya gaz fazı reaksiyonu olabilir.

Nikel klorür veya bakır klorür varlığında ise platform kullanılmaması durumunda 600 °C piroliz sıcaklığına kadar platforma göre demir üzerindeki bastırıcı etki daha fazladır. 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda nikel klorür varlığında aynen platform kullanımında olduğu gibi matriksiz demir absorbans değerlerine ulaşılmıştır. Bunun nedeni muhtemelen nikel klorürün termal hidroliz sonucu girişim yapmayan NiO’e

dönüşmesidir. Bakır klorür varlığında ise demir absorbansına eşit değerler elde edilmemesinin nedeni bir kısmı hidroliz olmadan ortamda kalan bakır klorürün girişim etkisinin devam etmesi olabilir.

Sonuç olarak platform kullanıldığı zaman her üç tuz varlığında girişimlerdeki genel artış daha önce önerilmiş olan gaz fazı reaksiyonu ve/veya sürüklenme mekanizmasının varlığını tekrar doğrulamakta ancak bunlar arasında bir ayırım yapılamamaktadır. Çünkü her iki mekanizma platformsuz durumda girişimleri aynı yönde etkilemektedir.



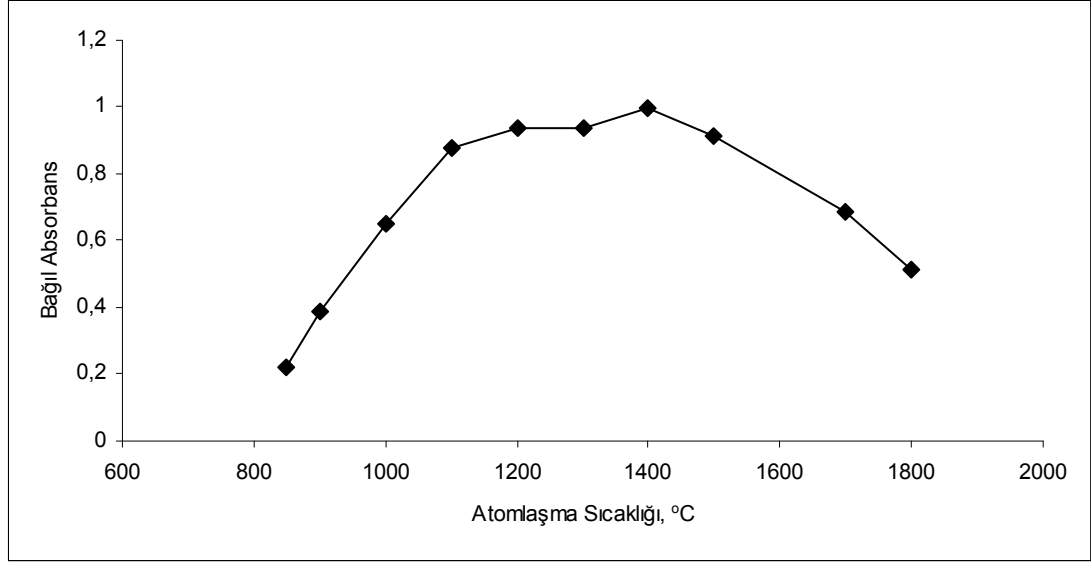
Şekil 4.8 10000 ng çeşitli klorür tuzlarının varlığında platformsuz grafit tüpte 0,5 ng demirin uygulanan piroliz atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak 2400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri (□) matrikssiz demir (▲) demir ve 10000 ng nikel klorür (●) demir ve 10000 ng bakır klorür (■) demir ve 10000 ng sodyum klorür

4.2. Bizmut Tayininde Çeşitli İnorganik Tuzların Girişim Etkileri

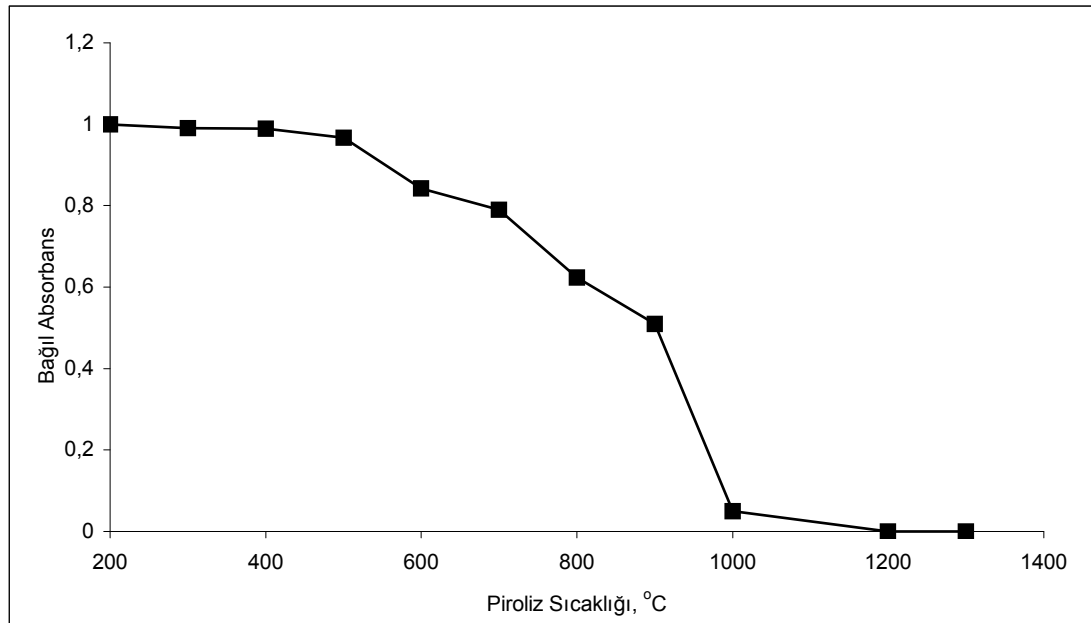
İlk olarak çalışılan dalga boyunda (223,1 nm) bizmutun lineer kalibrasyon grafiği çıkartılarak deneylerde uygulanılacak olan bizmut miktarı tespit edildi. Deneylerde lineer bölge sınırları içerisinde olan 1,5 ng bizmut miktarı çalışma miktarı olarak seçildi. Daha sonra çalışma boyunca uygulanacak olan uygun atomlaşma sıcaklığının seçimi yapıldı.

Şekil 4.9'da atomlaşma sıcaklığının nitrat tuzundan hazırlanan 1,5 ng bizmutun atomik absorpsiyon değerleri üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere 1400 °C atomlaşma sıcaklığında en yüksek absorbans değerine ulaşılmıştır. Ayrıca

bu sıcaklıkta elde edilen eğrilerin şekilleri oldukça düzgün ve keskin olduğundan dolayı bizmut tayinine etki eden bazı inorganik tuzların girişim mekanizmalarının araştırılmasında 1400 °C atomlaşma sıcaklığı çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir. Bu atomlaşma sıcaklığı kullanılarak bizmuta ait piroliz eğrisi (Şekil 4.10) çizildiğinde ise 500 °C piroliz sıcaklığına kadar herhangi bir kaybın olmadığı; daha yüksek sıcaklıklarda kayıpların başladığı ve 1000 °C den sonra fırında hiç bizmut kalmadığı görülmektedir.



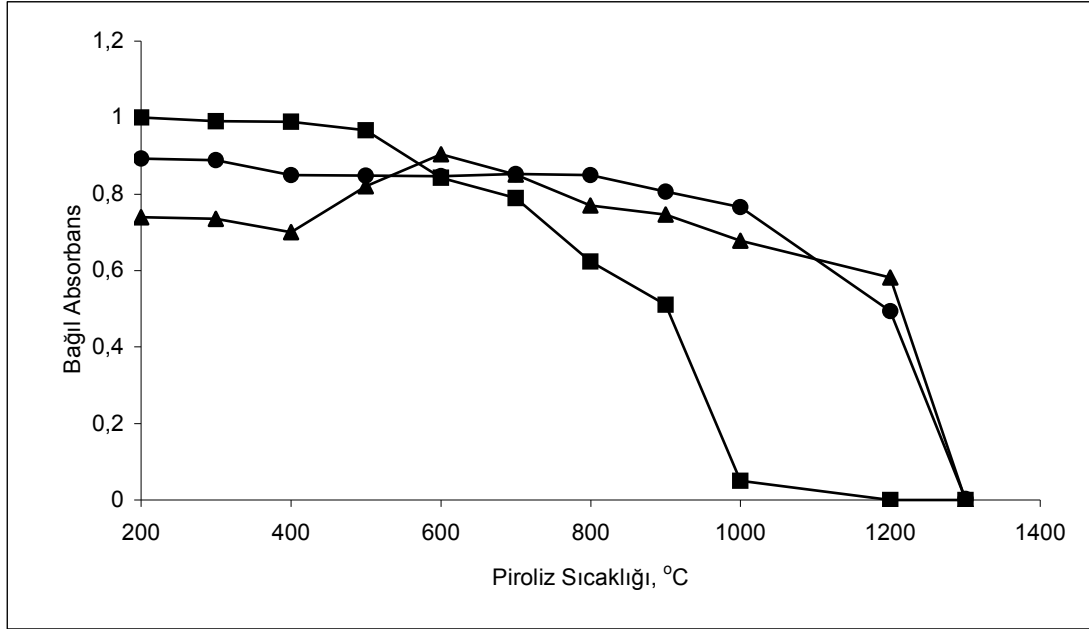
Şekil 4.9 Atomlaşma sıcaklığının 1,5 ng bizmutun atomik absorpsiyon değerlerine etkisi ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ °C}$)



Şekil 4.10 Uygulanan çeşitli piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak 1,5 ng bizmutun 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri

4.2.1. Bizmut üzerine nikel klorür etkisi

1,5 ng bizmutun 10000 ng nikel klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak atomlaşma basamağında elde edilen bağlı absorbens değerleri Şekil 4.11’de görülmektedir.



Şekil 4.11 1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng nikel klorür çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağlı absorbens değerleri (■) matriksiz bizmut (▲) bizmut ile nikel klorür platformunun aynı oyukunda (●) bizmut ile nikel klorür platformunun farklı oyuklarında

Bizmut ve nikel klorür çözeltileri çift oyuklu platformun aynı oyukuna enjekte edildiklerinde 400 °C piroliz sıcaklığına kadar sıcaklıktan bağımsız %30 civarında olan girişimler 400-600 °C arasında sıcaklıkla azalmakta ve hatta 600-1300°C arasında matriksiz bizmuttan daha büyük absorbens değerleri elde edilmektedir. Standart bizmut için 1000 °C piroliz sıcaklığı uygulandığında hemen hemen zemin değere yakın absorbenslar elde edildiği halde NiCl₂ varlığında ancak 1400 °C’de zemin değere inilmektedir. Başka bir deyişle NiCl₂ özellikle 600 °C’den sonra koruyucu etki yapan bir türe dönüşmektedir. Literatürlerde başka elementler için NiCl₂ tuzunun etkisinin incelendiği çalışmalarda nikel klorürün termal hidrolizle 600 °C’de oksidine dönüştüğü ileri sürüldüğü gibi [31, 33] Majidi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da NiCl₂.6H₂O’nun ısıtılmasıyla sadece oksidine değil bir kısmının suyunu kaybetmesi sonucu susuz NiCl₂’e dönüştüğü ve gaz fazında NiO,

NiH ve NiCl tespit edildiği, NiCl₂ gözlenmediği halde bunun da gaz fazında bulunabilecek mümkün türler arasında yer aldığı bildirilmiştir [40, 41].

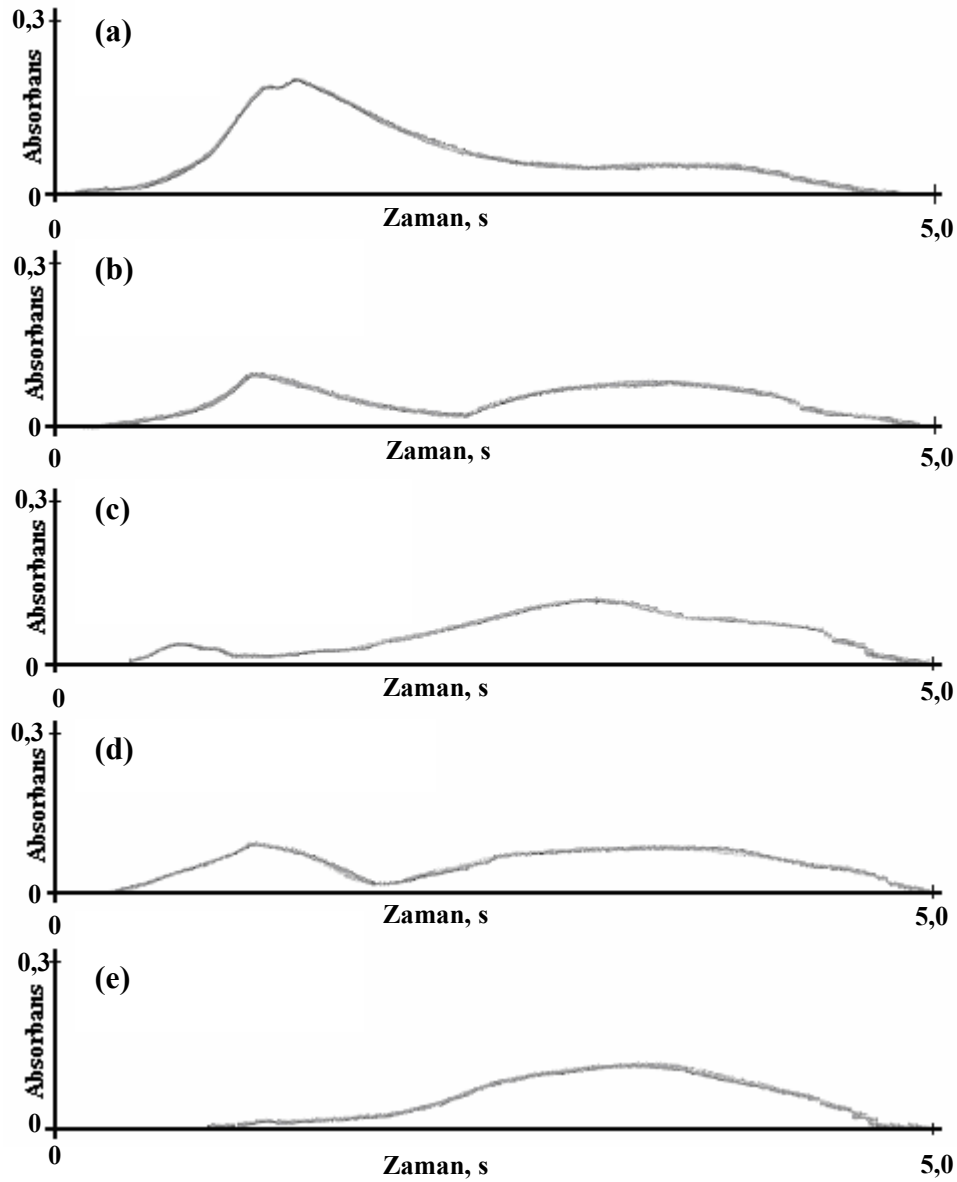
Diğer taraftan bizmut ve nikel klorür çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjekte edildiklerinde ise 600 °C'ye kadar sıcaklıkla değişmeyen %10-15 civarındaki bastırıcı etki daha yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır. 600-700 °C aralığında NiCl₂ varlığındaki bizmut absorbens değeri standart (matriksiz) bizmut için elde edilen absorbens değeri ile aynıdır. 800-1300 °C piroliz sıcaklıklarında ise NiCl₂ varlığındaki bizmut absorbens değerleri tek başına bizmut için elde edilen absorbens değerlerinden büyüktür.

Bütün bu çıkarımlara dayanılarak 600 °C piroliz sıcaklığının altında gözlenen girişimlerin nedeni gaz faz reaksiyonları olabilir. Analat ile girişim yapan tür (interferant) farklı oyuklara enjekte edildiklerinde buharlaşmadan önce birbirleriyle temas etmezler. Ancak gaz fazına geçtiklerinde birbirleriyle karşılaştıklarından dolayı oluşan girişimlerin nedeni atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonları ve/veya interferant ve onun ayrışması sonucu oluşan ürünlerinin tayin elementi atomlarını sürüklemesidir. Başka deyişle düşük sıcaklıklarda piroliz basamağında heksahidratı veya kısmen susuz NiCl₂ olarak bulunan nikel klorür tuzunun atomlaşma basamağında hızla parçalanmasıyla oluşan ürünler bizmut ile gaz fazı birleşme reaksiyonları vermekte ve/veya bizmut atomları matriksin parçalanması ile oluşan ve hızla genleşen gaz ürünler tarafından fırın dışına sürüklenmektedir. Ayrıca Welz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gaz/yoğun faz reaksiyonlarının (matriksin buharlaşan türleri veya özellikle termal ayrışması sırasında oluşan gaz ürünlerle tayin elementi arasında) ayrı enjeksiyonlar için bile analatı etkilediği belirtilmiştir [31, 32].

Bu tür bir reaksiyonun verimi ve oluşacak ürünün uçuculuğu sıcaklığa bağlı olacağından ayrı enjeksiyonlar için gözlenen sabit girişim oranı bastırıcı etkinin nedeninin daha çok atomlaşma basamağındaki gaz fazı reaksiyonları ve sürükleme etkisine bağlanabileceğini; piroliz basamağındaki olası bir gaz-yoğun faz reaksiyonunu oluşabilecek uçucu bileşiklerin bastırıcı etki yaratmadığını göstermektedir. Farklı enjeksiyonlar için sabit giden ancak 600 °C'den itibaren matriksiz bizmuta göre relatif olarak artan absorbenslar (matriksiz bizmut absorbenslarının azalması nedeniyle) 600 °C'de oyuklardan birinde bulunan NiCl₂.6H₂O'nin termal hidrolizle girişim yapmayan NiO veya onun karbonla

indirgenmesi sonucu elementel Ni'e dönüşmesi şeklinde yorumlanabilir. Bunun sonucu atomlaşma basamağında gaz fazında Cl atomları ile birleşme reaksiyonu ve sürüklenme etkisi gözlenmemektedir. Ayrıca girişim yapabilecek bir miktar NiCl_2 'nin uçması (Cl'nin azalması) aynı şekilde atomlaşma basamağındaki girişimleri azaltacaktır. Ancak 600 °C'den sonra diğer oyukta bulunmasına rağmen nikel klorürün (veya onun bozunma ürünlerinin) karışık enjeksiyonlara benzer şekilde bizmut için koruyucu etki yapması bizmutun matriks veya onunla ilgili türlerle herhangi bir şekilde etkileştiğini göstermektedir. Bunun için en uygun açıklamalardan biri moleküler olarak buharlaşan veya atomlaşan bizmutun piroliz basamağında veya atomlaşma basamağının başında interferant ve onun ayrışma ürünleri ile (örneğin Ni ile) reaksiyona girerek termal kararlı bir bileşik oluşturması ve bunun daha geç atomlaşması şeklinde olabilir. Bu reaksiyon doğrudan bir gaz fazı reaksiyonunu veya yoğun faz/gaz fazı reaksiyonunu gerektirir. Bunu ispatlamak için bizmutun NiCl_2 ile aynı oyukta ve farklı oyukta olması halinde çeşitli piroliz sıcaklıkları kullanılarak atomlaşma basamağındaki atomik absorpsiyon sinyalleri kaydedilmiştir (Şekil 4.12).

Şekilden görüleceği üzere bizmut ve NiCl_2 çift oyuklu platformun aynı oyuklarına enjekte edildiğinde ve 200 °C piroliz sıcaklığı kullanıldığında iki ayrı AA piki görülmektedir. Bunlardan birincisi matriksiz bizmut ile aynı görünme anına (atomlaşma sıcaklığına) sahip olup diğeri epeyce gecikmiştir. Birinci pik NiCl_2 ile herhangi bir bileşik oluşturmamış veya fiziksel olarak korunmamış analatın atomlaşmasıyla ortaya çıkmış olmalıdır ve NiCl_2 'nin gaz fazı girişimlerinden etkilenmelidir. İkinci gecikmiş yayvan pik ya analat ile matriks arasında kuruma sırasında yoğun fazda ya da gaz fazındaki bizmut atomları ile yoğun fazda bulunan NiO veya onun indirgenmesinden oluşan elementel Ni arasında meydana gelen bir kararlı bileşiğin nispeten daha yüksek sıcaklıklarda ayrışması ile ortaya çıkmış olabilir. Bizmut ve nikel klorürün farklı oyuklara enjeksiyonu için de bu pikin görülmesi ikinci öneriyi kuvvetlendirmektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça (örneğin 800 °C) başlangıçtaki pik gittikçe küçülmektedir ve ikinci pik daha keskinleşmektedir. Yüksek piroliz sıcaklıklarında (i) kararlı bileşik oluşumu daha tam olabilir (ii) NiCl_2 'nin tamamının ayrışarak NiO (veya Ni) dönüşmesi bizmut için koruyucu etki oluşturmuş olabilir.



Şekil 4.12 1,5 ng demirin AA sinyalleri (a) matriksiz ortamda ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (b) bizmut ve nikel klorür platformun aynı oyuğunda ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (c) bizmut ve nikel klorür platformun aynı oyuğunda ($T_{\text{piroliz}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$) (d) bizmut ve nikel klorür platformun farklı oyuklarında ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (e) bizmut ve nikel klorür platformun farklı oyuklarında ($T_{\text{piroliz}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$)

NiCl_2 yerine $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ varlığında sadece bir tane düzgün bizmut atomik absorpsiyon sinyali elde edilmiştir ve bu NiCl_2 varlığındaki gecikmiş yayvan pik ile örtüşmektedir. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 'ın en mümkün ayrışma ürünü olan NiO (veya yüksek sıcaklıklarda indirgenme ile oluşan Ni) bu geç pikten sorumludur. Dolayısıyla bu gözlem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gibi NiCl_2 'nin ayrışma ürününün NiO olduğunu ve bunun gecikmiş bizmut atomik absorpsiyon sinyallerinden sorumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2.1.1. Isısal olarak muamele edilen nikel klorürün bizmut ile etkileşimi

Yukarıda belirtilen nikel klorür tuzunun bizmut üzerine yapmış olduğu girişim mekanizmalarını aydınlatmak ve aynı zamanda 600 °C piroliz sıcaklığı civarında nikel klorürün NiO'e dönüştüğünü açıklamak amacıyla bir seri deney yapıldı. Bunlardan bir tanesinde önce nikel klorür platformun oyuklarından birine enjekte edildi, daha sonra grafit fırın programı çalıştırılarak çeşitli piroliz sıcaklıklarında muamele edildikten sonra atomlaşma basamağına geçmeden sıcaklık programı durduruldu. Isısal olarak muamele edilen NiCl₂ ile aynı oyuğa veya başka bir deney serisinde diğer oyuğa bizmut enjekte edildi ve 200 °C piroliz sıcaklığı uygulanarak atomlaştırıldı (Tablo 4.12).

Tablo 4.12. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NiCl₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbands değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Matriksiz Bi	1,00	0,99	0,83	0,64
NiCl ₂ (ön muamele)+Bi ^a	0,74	0,70	1,02	1,04
NiCl ₂ (ön muamele)+Bi ^b	0,87	0,88	1,05	1,01

^aBi ve NiCl₂ platformun aynı oyuğunda ^bBi ve NiCl₂ platformun farklı oyuklarında

600 °C piroliz sıcaklığına kadar demir ile nikel klorürün hem platformun aynı oyuğa hem de farklı oyuklarına enjeksiyonlarında Şekil 4.11'deki değerlerle tamamen uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 600 °C ve üzeri olduğunda ise nikel klorür varlığında demirin tek başına enjeksiyonunda 200 °C piroliz sıcaklığı uygulandığında atomlaşma basamağında elde edilen absorbands değerleri bulunmuştur. Bu bulunan sonuçlar NiCl₂'nin artan sıcaklıkla ve özellikle 600 °C'nin üzerinde girişim yapmayan bir türüne dönüştüğünü ve/veya girişim yapan türünün ortamdan uzaklaştığını açıkça göstermektedir. Hatta 600 °C'nin üzerinde muamele edildikten sonra bizmut ile aynı oyukta bulunması halinde NiCl₂ (daha doğrusu NiCl₂'nin ısısal olarak oluşturduğu NiO veya metalik Ni) atomlaşma verimini artıran etki yapmaktadır. Çünkü aynı sıcaklıkta (200 °C'de) piroliz edilen standart bizmuta göre biraz daha yüksek (%5 den az) absorbandslar elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler önerilen mekanizmayı destekler mahiyettedir. Buna göre 600 °C ve üzerinde ısısal olarak muamele edilen nikel klorür üzerine enjekte edilen ve

200 °C’de piroliz edilen bizmut bu kademedede uzaklaşmaz ve doğrudan atomlaşma basamağında atomlaştığında ya gaz fazında nikel ile reaksiyona girerek kararlı bileşik oluşturur veya matriks yüzeyinde tutulur. Diğer bir ihtimal susuz NiCl₂’nin 600 °C ve üzerinde kısmen buharlaştıktan sonra diğer oyukta indirgenerek tekrar yoğun faza geçmesidir. Böylece diğer oyuğa daha sonra enjekte edilen bizmut için koruyucu rol oynar. Bu durum aynı zamanda farklı oyuklara enjeksiyonlar için piroliz basamağında 600 °C’den daha yüksek sıcaklıklar kullanıldığında niçin başlangıçta erken pikin ortadan kalktığını ve tek gecikmiş pik elde edildiğini; diğer oyuktan atomlaşan bizmut için en azından küçük bir pikin dahi gözlenememesini açıklayabilmektedir. Diğer oyukta yoğunlaşan interferant türleri bizmut ile etkileşerek atomlaşmasının gecikmesi sağlanmaktadır. Böylece bizmut kayıpları engellenmiş olur. Kısaca farklı oyuklara enjeksiyonlar için gözlenen gecikmiş pikler atomlaşma basamağında oluşan kararlı bileşik oluşumuna veya bizmut atomlarının matriks yüzeyinde fiziksel olarak alıkonmasına bağlanabilir. Ancak 200 °C’de bile matriks ile aynı veya farklı oyuklarda bulunması halinde matriksiz bizmut ile aynı görünme süresindeki normal piklerin yanında gecikmiş piklerin elde edilmesi bizmut ile NiCl₂ arasında etkileşimin en azından bir kısmının atomlaşma basamağında cereyan ettiğini ortaya koymaktadır.

4.2.1.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının nikel klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

Bu aşamada piroliz basamağında kullanılan farklı ısıtma hızlarının ve piroliz sürelerinin etkisi incelenmiştir. Tablo 4.13’den de görüleceği üzere 200 °C piroliz sıcaklığında sabit piroliz süresinde ısıtma hızı artırıldığında bağıl absorbans değerlerinde herhangi bir değişime neden olmamıştır. Ayrıca ısıtma süresi (veya hızı) sabit kalmak şartıyla piroliz süresi artırıldığında girişimlerde büyük bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuçlar da girişimlerin nedeninin gaz faz reaksiyonları olduğunu ve oluşan uçucu bileşiğin fırından uzaklaşmasının daha çok atomlaşma basamağında olduğunu açıklamaya yardımcı olmaktadır.

Tablo 4.13. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matrikssiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1,5 ng bağıl absorbans değerleri (T_{piroliz}=200 °C)

Örnek	Piroliz Sıcaklığına Ulaşma Süresi+Piroliz Süresi, s				
	5+10	5+30	5+50	20+10	20+50
Matrikssiz Bi	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Bi ve NiCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0,68	0,65	0,61	0,69	0,63

^aBağıl absorbanslar her piroliz sıcaklığına ulaşma süresi ve süresi için matrikssiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.2.1.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının nikel klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

NiCl₂ tuzunun Bi üzerine yapmış olduğu girişimde gaz fazı ve sürüklenme mekanizmalarından bir tanesinin varlığını belirlemek amacıyla yapılan deneyde, atomlaşma sıcaklığındaki ve ısıtma hızındaki artışın nikel klorür varlığında bizmut absorbans değerlerinde belirgin bir şekilde artmaya neden olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.14 ve Tablo 4.15).

Tablo 4.14. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matrikssiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1,5 ng Bi'un piroliz elde edilen bağıl absorbans değerleri (T_{piroliz}=200 °C)

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığı, °C		
	1400	1800	2000
Matrikssiz Bi	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Bi ve NiCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0,74	0,94	1,00

^aBağıl absorbanslar her atomlaşma sıcaklığında matrikssiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Bu sonuçlara dayanılarak ve daha önce aynı tür deney serileri için yapılan açıklamaları göz önüne alarak atomlaşma basamağında en azından gaz faz reaksiyonunun varlığı kanıtlanmaktadır. Bu çıkarım sürüklemenin olmadığı anlamına gelmez. Sadece sürüklenme olsa bile bu deney serisinin değişkenleri gaz faz

reaksiyonuna daha duyarlıdır. Çünkü söz konusu iki mekanizma incelenen deney parametrelerine karşı birbirine zıt davranışlarda bulunacağından daha önce bahsedildiği gibi bu deney serisi ile sadece bir tanesinin varlığı gösterilebilir.

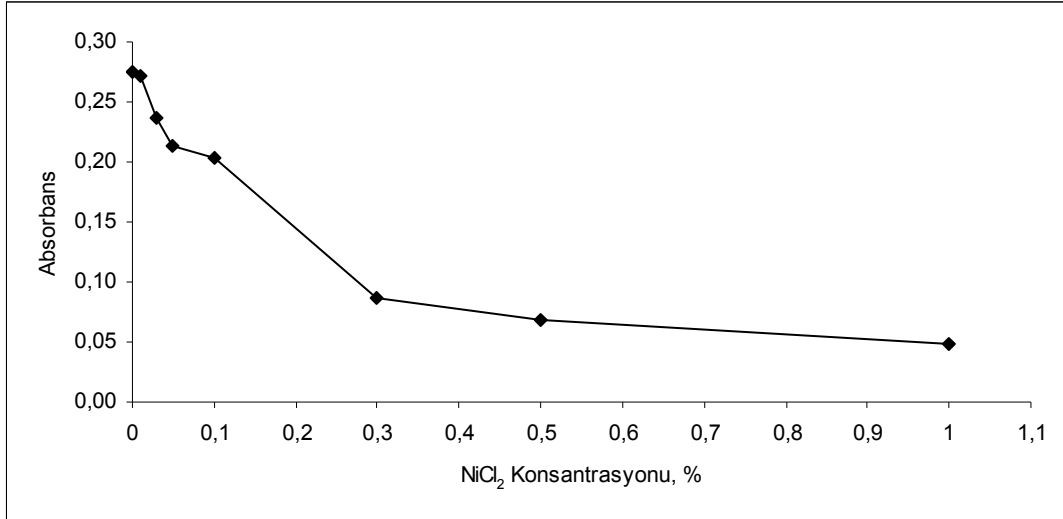
Table 4.15. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1,5 ng Bi'un 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında bağıl absorbans değerleri

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Süresi, s		
	0	1	2
Matriksiz Bi	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Bi ve NiCl ₂ platformun aynı oyduğunda	1,00	0,52	0,42

^aBağıl absorbanslar her atomlaşma sıcaklığına ulaşma süresinde matriksiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.2.1.4. Nikel klorür konsantrasyonunun bizmut üzerine yapılan girişime etkisi

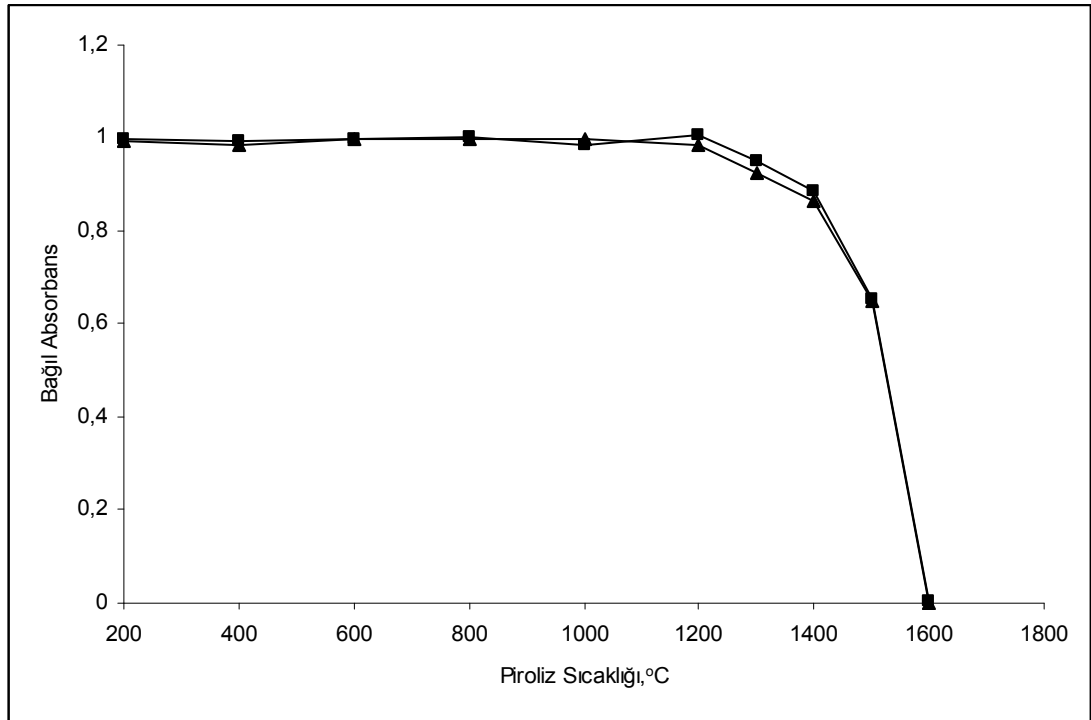
Şekil 4.13'de farklı konsantrasyonlardaki NiCl₂ tuzunun bizmut üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden anlaşılabacağı üzere nikel klorür konsantrasyonu arttıkça girişim etkisi de artmakta %1 NiCl₂ varlığında bizmut için hiçbir atomik absorpsiyon değeri elde edilmemektedir. Eğer girişimin nedeni sadece yoğun faz uçucu (veya bunun tersine hiç ayrılmayan) bir bileşik oluşumu olsaydı artan NiCl₂ konsantrasyonu ile girişim belirli bir yere kadar artar daha yüksek konsantrasyonlarda sabit kalması gerekirdi. Oysaki şekilden görüleceği üzere girişimin NiCl₂ konsantrasyonu ile orantılı olarak artması atomlaşma basamağında gaz fazı birleşme reaksiyonu ve/veya sürüklenme etkisini varlığını açıkça ortaya koymaktadır.



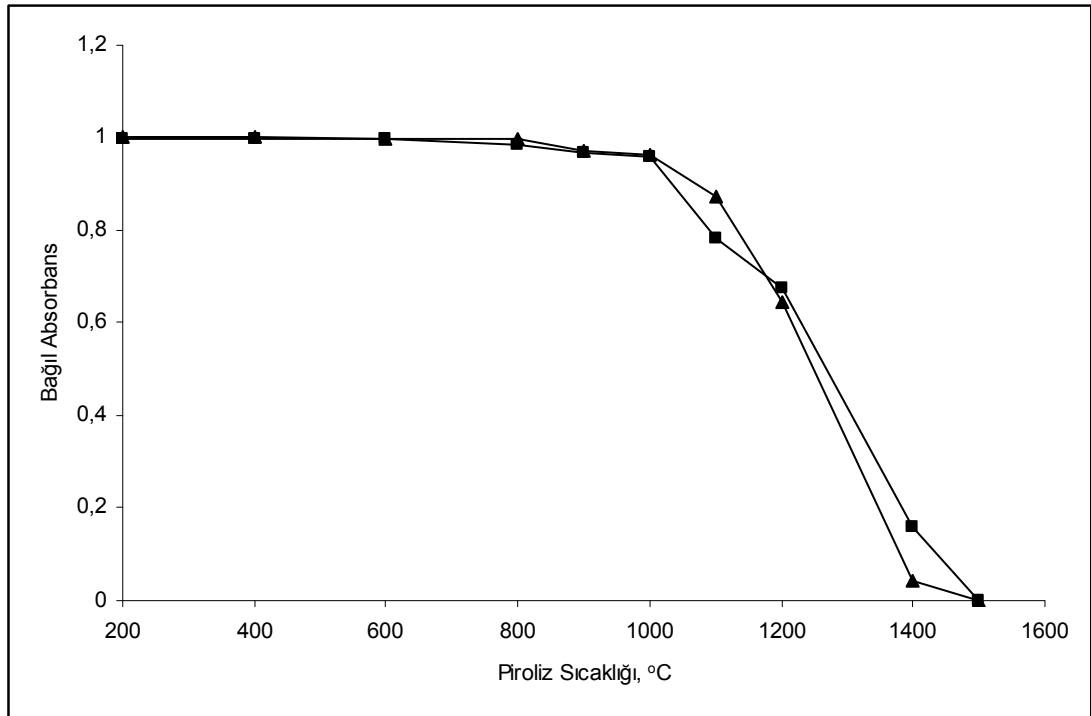
Şekil 4.13 Nikel klorür konsantrasyonunun 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bizmut absorbans değerleri üzerine etkisi

4.2.1.5. Modifier etkisi

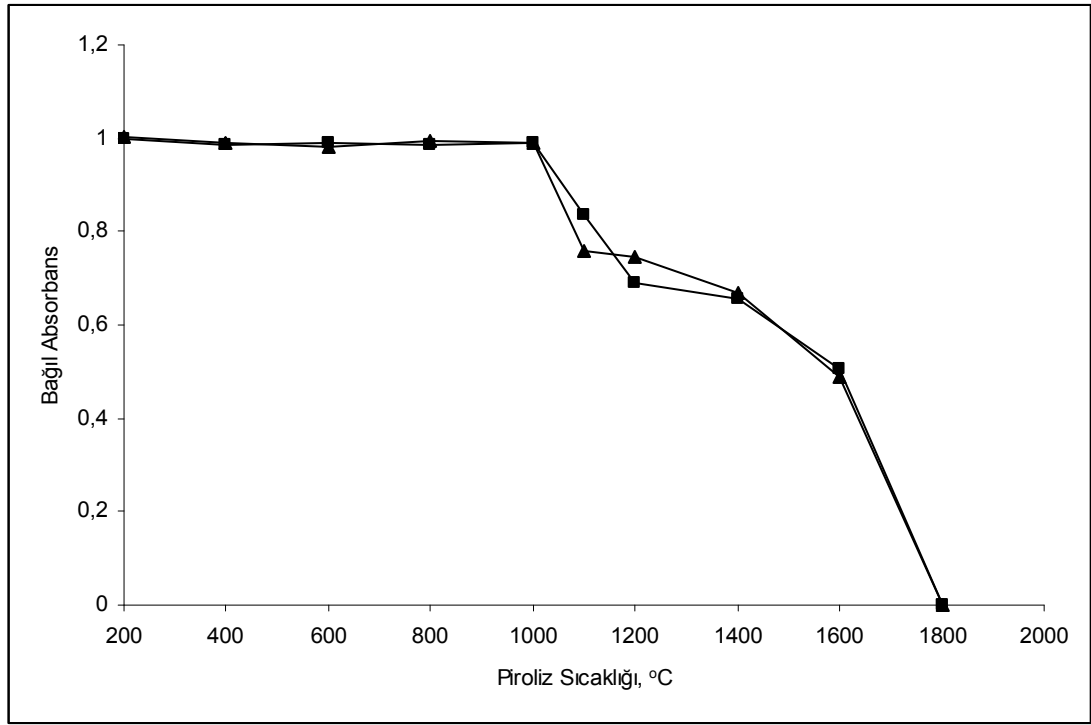
Daha önce belirtildiği gibi modifier kullanılması sonucu girişimlerin çoğu azaltılmakta hatta yok edilebilmektedir. Bizmut tayininde nikel klorür, bakır klorür ve kobalt klorürün neden olduğu girişimlerin azaltılmasında/yokedilmesinde modifier olarak seçilen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve kolloidal palladyumun etkisi incelenmiştir. Modifierlerin etkisi kullanılan modifier miktarına ve grafit fırın programındaki atomlaşma sıcaklığına bağlıdır. Bu nedenle modifierlerin etki mekanizmalarının araştırılmasında grafit fırın programı tekrar optimize edilmiştir ve bu optimizasyon sonucunda 2000 °C atomlaşma basamağı sıcaklığının en uygun sıcaklık olduğu bulunmuştur. Diğer bir parametre olan uygun modifier miktarı araştırıldığında ise 5000 ng metal içeren modifierin çalışma miktarı olarak optimum bir değer olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.14 (a-d)'de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve kolloidal palladyum modifierleri kullanılarak 1,5 ng bizmutun tek başına ve 10000 ng nikel klorür varlığında uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak atomlaşma basamağında elde edilen bağıl absorbans değerleri görülmektedir. Şekillerden de görüleceği üzere modifier olarak $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ kullanıldığında bizmut 900 °C piroliz sıcaklığına kadar hiçbir kayıp olmadan ısıtılabilirken modifier olarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanıldığında bu sıcaklık 1000 °C'ye çıkmaktadır. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve kolloidal Pd kullanıldığında ise bu sıcaklık 1200 °C'ye kadar yükselmektedir.



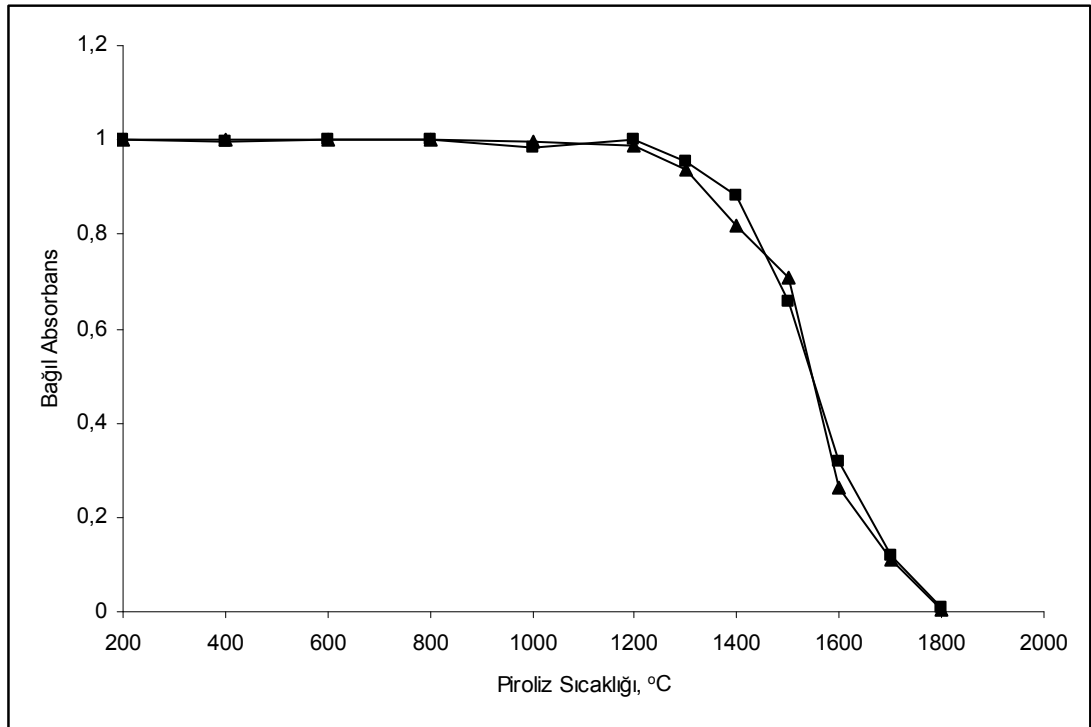
Şekil 4.14a NiCl₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Ni(NO₃)₂'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Ni (Ni(NO₃)₂ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng NiCl₂+5000 ng Ni (Ni(NO₃)₂ olarak)



Şekil 4.14b NiCl₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Zr(NO₃)₄'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Zr (Zr(NO₃)₄ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng NiCl₂+5000 ng Zr (Zr(NO₃)₄ olarak)



Şekil 4.14c NiCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Pd ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng NiCl_2 +5000 ng Pd ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ olarak)



Şekil 4.14d NiCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine kolloidal Pd'un etkisi (■) 1,5 ng Bi+5000 ng kolloidal Pd (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng NiCl_2 + 5000 ng kolloidal Pd

Modifier etki mekanizmasını daha detaylı olarak incelemek için modifier olarak kolloidal palladyum seçilerek yapılan bir seri deneyde,

- (i) Platformun aynı oyuğuna (Bi+kolloidal Pd)
- (ii) Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna kolloidal Pd
- (iii) Platformun oyuklarından birine (Bi+NiCl₂), diğer oyuğuna kolloidal Pd
- (iv) Platformun oyuklarından birine (Bi+kolloidal Pd), diğer oyuğuna NiCl₂
- (v) Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna (NiCl₂+kolloidal Pd)
- (vi) Platformun oyuğuna (Bi+NiCl₂+kolloidal Pd) enjekte edilmiş ve 200 °C piroliz sıcaklıkları uygulanarak grafit fırın programı çalıştırılmıştır. (iii) hariç diğer bütün durumlarda herhangi bir girişim etkisine rastlanmamıştır. Bu sonuca dayanılarak kolloidal palladyumun hem analat için modifier hem de matriks için modifier olduğu söylenebilir. Platformun bir oyuğuna bizmut, diğer oyuğuna ise kolloidal Pd enjekte edildiğinde herhangi bir şekilde analat ile modifier etkileşmekte ve analat korunmaktadır. Burada modifier yoğun fazda iken analat gaz fazındadır. Analat ile modifier arasında bu tip etkileşimlerin olabildiğine literatürlerde rastlanmaktadır [33]. Fakat NiCl₂ ile Bi aynı platformda olduğunda bu durum sözkonusu değildir. Çünkü diğer oyukta bulunan kolloidal Pd bizmut ile nikel klorür arasında oluşan uçucu bileşik oluşumunu engelleyememektedir. Bu nedenle de girişimler devam etmektedir.

Diğer bir deney serisinde ise bizmut ve nikel klorür platformun oyuklarından birine enjekte edilerek farklı piroliz sıcaklıklarında ısısal olarak muamele edildi ve grafit fırın programı durduruldu. Bu sayede ön atomlaşma sırasında oluşabilecek termal olarak kararlı bir bileşik oluşumuna, uçucu bileşik oluşumuna ve/veya tayin elementinin mikrokristaller içerisinde hapsolmasına ve aynı zamanda oluşan bu ürünlerin piroliz basamağında fırından uzaklaşmasına izin verilmiş oldu. Daha sonra ısısal muamele edilen (Bi+NiCl₂) karışımının üzerine kolloidal Pd enjekte edilerek ve 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırılma yapıldı. Böylece piroliz basmağında yoğun faz girişimlerine izin verilirken atomlaşma basamağında oluşan gaz faz girişimleri elimine edilmiş oldu. Deneyden elde edilen sonuçlar Tablo 4.16’da görülmektedir. Tablodan görüleceği gibi modifier olarak kolloidal palladyum kullanıldığında NiCl₂ varlığında elde edilen bizmut bağıl absorpsiyon değerleri matriksiz bizmut için elde edilen değerlere oldukça yakındır. Bu sonuç bize açıkça yoğun faz girişimlerinin olmadığını ve oluşan uçucu bileşiğin yalnızca atomlaşma basamağında fırını terk ettiğini göstermektedir.

Tablo 4.16. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1,5 ng Bi üzerine koloidal Pd'un enjeksiyonu sonucu 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağlı absorbans değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Bi+Koloidal Pd	1,00	1,00	0,99	1,00
Bi (ön muamele)+ Koloidal Pd	1,00	0,98	0,85	0,60
Bi+NiCl ₂ (ön muamele)+ Koloidal Pd	1,00	0,97	0,97	0,95

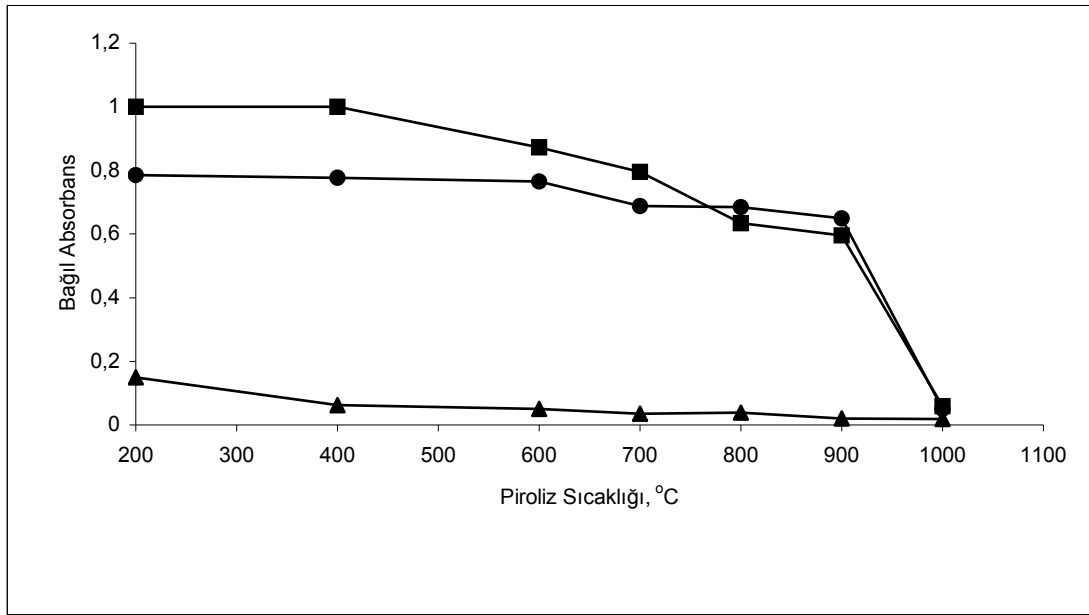
4.2.2. Bizmut üzerine bakır klorür etkisi

10000 ng CuCl₂ varlığında 1,5 ng bizmutun çift oyuklu platform kullanılarak elde edilen piroliz eğrileri Şekil 4.15'de görülmektedir.

CuCl₂ ve Bi platformun aynı oyuklarına enjekte edildiklerinde kurutma basamağından itibaren çok önemli miktarda piroliz sıcaklığı ile artan girişimler meydana gelmektedir. 200 °C'de %85 civarında olan bastırıcı etki daha yüksek sıcaklıklarda zemin değerine yaklaşmaktadır. Artan piroliz sıcaklığı ile bastırıcı etkinin artması girişimin piroliz basamağında olduğunu göstermektedir. Sıcaklıkla artan girişimlerin nedeni analat ile matriks arasında uçucu bir bileşik oluşumu (örneğin BiCl₃ KN:441 °C, EN:231 °C) ve bu bileşiğin piroliz basamağında veya atomlaşma basamağının hemen başında parçalanmadan fırından uzaklaşması olabilir. Buna ilaveten atomlaşma basamağında bizmut ile CuCl₂'nin parçalanma ürünleri arasında (örneğin Cl) gaz fazı birleşme reaksiyonları veya analatın hızla genişleyen matriksin parçalanma ürünleri tarafından fırın dışına sürüklenmesi ayrıca göz önüne alınabilecek diğer mekanizmalardır. Öne sürülen bu mekanizmaların piroliz sıcaklığına bağlılığı ancak piroliz basamağında fırında mevcut bileşik türlerinin veya miktarlarının değişmesi ile mümkündür.

Öte yandan analat ve matriks çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjekte edildiklerinde yine düşük piroliz sıcaklıklarından itibaren bastırıcı bir etki gözlenmektedir ancak bastırıcı etki karışık enjeksiyona göre çok daha az olup ayrıca sıcaklıkla arttıkça bizmut değerlerine yaklaşmakta (matriks varlığındaki bizmut absorbanslarının artmasından ziyade standart bizmut absorbanslarındaki azalma nedeniyle) ve 800 °C'den sonra ortadan kalkmaktadır. Farklı oyuklara enjeksiyonlarda düşük piroliz sıcaklıklarında bizmutu karışık enjeksiyonlara oranla

daha az etkileyen ve artan sıcaklıkla etkisi azalan girişimin en muhtemel nedeni atomlaşma basamağında analat ile matriks bileşenleri arasındaki gaz fazı reaksiyonu ve/veya analat atomlarının atomlaşma basamağında hızla parçalanması ve genişleyen matriks gaz bileşenleri tarafından fırın dışına sürüklenmesidir. Çünkü analat ve matriks ayrıldığı zaman birbiriyle katı fazda kuruma ve piroliz sırasında temas etmediklerinden gözlenen girişimler ancak gaz fazında oluşmalıdır. Artan sıcaklıkla girişim yapmayan bir türüne dönüşen (CuO veya CuCl) veya fırından uzaklaşan matriksin etkisi azalarak 800 °C’de tamamen kaybolmaktadır.



Şekil 4.15 1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng bakır klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorban değerleri (■) matriksiz bizmut (▲) bizmut ile bakır klorür platformun aynı oyukunda (●) bizmut ile bakır klorür platformun farklı oyuklarında

Kuşkusuz farklı oyuklara enjeksiyonlar için önerilen gaz fazı girişimlerinin analat ve matriksin karıştırılması halinde ortaya çıkmaması için hiçbir neden yoktur. Başka bir deyişle analat ve matriksin ayrılmaları halinde mümkün olabilecek hem gaz fazı hem yoğun faz girişimleri gözlenmelidir. Eğer girişimler sadece atomlaşma basamağında ortaya çıkan gaz fazı reaksiyonu ve sürüklenme etkisi gibi gaz faz girişimleri olsaydı analat ve matriksin aynı veya farklı oyuklarda olması halinde tam birbirinin aynı sonuçlar elde edilmese bile piroliz eğrilerinin genel şekli yani girişimlerin sıcaklıkla değişim eğilimi en azından paralel olacaktı.

Bu durumda analat ve matriksin karıştırılması halinde yoğun fazda meydana gelen girişimlere ek olarak aynı zamanda düşün sıcaklıklardan itibaren başlayarak gaz fazı

reaksiyonu ve sürüklenme mekanizması da katkıda bulunmalıdır. Farklı oyuklara enjeksiyonlarda artan piroliz sıcaklıklarında girişimlerin azalmasının ve özellikle 800°C civarında tamamen kaybolmasının nedeni CuCl_2 'nin veya onun piroliz ürününün (örneğin CuCl) fırından uzaklaşması veya daha mümkün olarak CuCl_2 girişim yapmayan hatta bizmut kayıplarını önleyen bir türüne dönüşmesi olabilir. Örneğin kuruma sırasında oluşan $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ artan piroliz sıcaklıklarında termal hidrolizle kısmen veya tamamen oksidine dönüşebilir ve oluşan bakır oksit herhangi bir girişime neden olmayabilir. Fırında kalan matriksin bir kısmı halen gaz fazı girişimlerine katkıda bulunmaya devam ederken değişime uğrayan kısmı bizmut kayıplarına herhangi bir şekilde engel olabilir. Ancak bu öneri Şekil 4.11'deki piroliz eğrisine göre ortaya atılmış bir spekülasyondur. Hidratize tuzların oksidine dönüştüğüne ait birçok makale mevcuttur [31, 33, 35-37, 39, 42]. Diğer taraftan literatürde hidratize tuzların varlığında farklı oyuklara enjeksiyonlar için sıcaklıkla girişimlerin azaldığı değil arttığı durumlar rapor edilmiştir [31-33]. Bu durum termal hidroliz sırasında oyuklardan birinde meydana gelen $\text{HCl}(\text{g})$ 'nin diğer oyuktaki analat ile reaksiyona girerek onu uçucu klorürlerine dönüştürmesi şeklinde açıklanmıştır. Aynı reaksiyon kuşkusuz analat ve matriksin karıştırılması sırasında da oluşabilir. Ancak CuCl_2 ve Bi'un farklı oyuklara enjeksiyonu halinde piroliz basamağında sıcaklıkla artan bir girişim gözlenmediği için bu tür bir etkinin varlığı ispatlanamamıştır.

4.2.2.1. Isısal olarak muamele edilen bakır klorürün bizmut ile etkileşimi

Bakır klorürün artan sıcaklıklarda girişim yapmayan bir türüne dönüştüğünü ispatlamak için yapılan bir seri deneyde önce oyuklardan birine sadece CuCl_2 enjekte edildi, daha sonra grafit fırın programı çalıştırılarak farklı piroliz sıcaklıklarında muamele edildikten sonra atomlaşma basamağına geçmeden sıcaklık programı durduruldu. Isısal olarak muamele edilen CuCl_2 ile aynı oyuğa veya başka bir seri deneyde diğer oyuğa Bi enjekte edildi. CuCl_2 'nin 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak tam grafit fırın programının çalıştırılmasıyla bizmut atomlaştırıldığında Tablo 4.17'deki sonuçlar bulunmuştur.

Tablodan görüleceği üzere CuCl_2 'nin artan sıcaklıkla ve özellikle 600 °C'nin üzerinde girişim yapmayan bir türüne dönüştüğünü açıkça göstermektedir. CuCl_2 'nin 600 °C'nin üzerinde muamele edilmesi halinde girişim etkisi ortadan kalkarak her

seferinde 200 °C'deki matriksiz bizmut absorbands değerine eşit değerler elde edilmiştir. Bu durum CuCl₂'nin ısısal muamelesi sırasında CuCl'den çok CuO oluşuma daha uygundur. Ancak bizmut ve CuCl₂'nin karıştırılması halinde artan sıcaklıkta bu tür bir dönüşüme rağmen bastırıcı etkinin devam etmesi yine yoğun fazda kuruma veya piroliz sırasında oluşan uçucu bileşiğin artan sıcaklıkla etkin bir şekilde fırından uzaklaştırılmasıdır. Bulunan bu sonuçlar da önerilen mekanizmayı destekler niteliktedir.

Tablo 4.17. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng CuCl₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbands değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Matriksiz Bi	1,00	0,99	0,84	0,63
CuCl ₂ (ön muamele)+ Bi ^a	0,17	0,20	0,99	1,01
CuCl ₂ (ön muamele)+ Bi ^b	0,78	0,80	0,98	1,00

^aBi ve CuCl₂ platformun aynı oyuğunda ^bBi ve CuCl₂ platformun farklı oyuklarında

4.2.2.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının bakır klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

Bizmut ile aynı oyukta bulunan CuCl₂ varlığında meydana gelen girişimlerin bir kısmı yoğun fazda piroliz basamağında oluştuğunu desteklemek amacıyla yapılan bir deney serisinde piroliz basamağında kullanılan farklı ısıtma hızlarının ve piroliz sürelerinin girişim üzerine etkisi incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 4.18'de gösterilmiştir.

Tablodan görüleceği üzere, 400 °C piroliz sıcaklığında piroliz süresi artıkça girişimlerde bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki, oluşan yoğun fazda oluşan uçucu bileşik piroliz basamağında fırını terk etmektedir.

Tablo 4.18. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matrikssiz ve 10000 ng CuCl₂ varlığında 1,5 ng Bi'un bağıl absorbans değerleri (T_{piroliz}= 400 °C)

Örnek	Piroliz Sıcaklığına Ulaşma Süresi+Piroliz Süresi, s						
	1+5	1+10	1+20	5+5	10+5	10+10	10+20
Matrikssiz Bi	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a	1,00 ^a
Bi ve CuCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0,27	0,12	0,07	0,24	0,19	0,17	0,15

^aBağıl absorbanslar her piroliz sıcaklığına ulaşma süresi ve süresi için matrikssiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.2.2.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının bakır klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

Bakır klorür varlığında oluşan girişim mekanizmalarından gaz faz reaksiyonunun mu yoksa sürüklenmenin mi daha etkin olduğunu açıklamak amacıyla atomlaşma sıcaklığının ve ısıtma hızının girişimlere etkisi araştırılmıştır ve sonuçlar Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.19. Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızının matrikssiz ve 10000 ng CuCl₂ varlığında 1,5 ng Bi'un absorbans değerlerine etkisi (T_{piroliz}=200 °C)

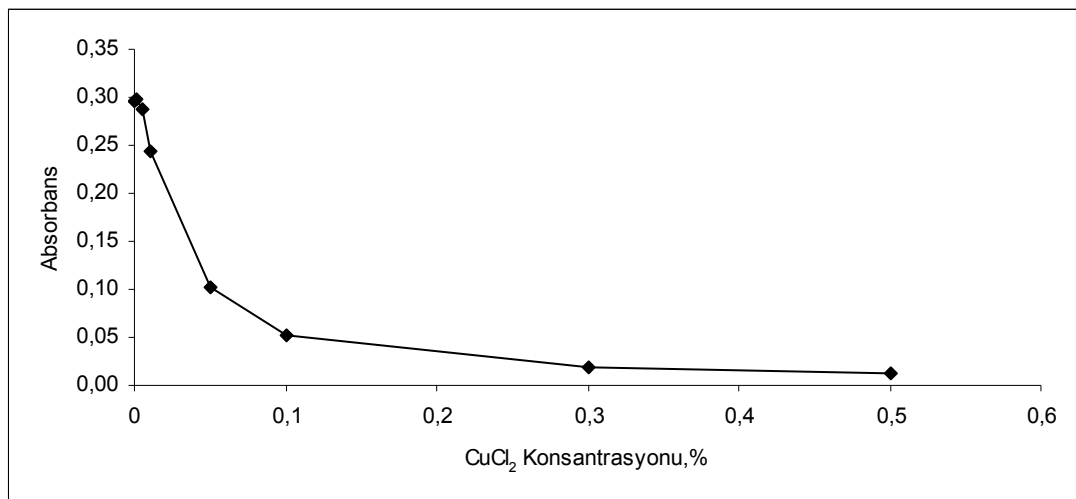
Atomlaşma Sıcaklığı, °C	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Süresi + Atomlaşma Süresi, s	Bağıl Absorbans	
		Matrikssiz Bi	Bi ve CuCl ₂ platformun aynı oyuğunda
1400	0+5	0,278	0,050
1800	0+5	0,208	0,127
2000	0+5	0,182	0,115
2000	1+5	0,244	0,065
2000	2+5	0,256	0,052

Tablodan açıkça görüleceği üzere maksimum ısıtma hızında yani atomlaşma sıcaklığına ulaşma hızı t=0 ise 1400 °C atomlaşma sıcaklığında matrikssiz bizmut için en yüksek absorbansa elde edilirken CuCl₂ varlığında 1800 °C'de en yüksek absorbansa ulaşılmakta ve 2000 °C'de girişim etkisinde bir azalma gözlenmektedir. Bunun nedenleri bizmut ve CuCl₂ arasında piroliz basamağında oluşan ve atomlaşma

kademesine kadar taşınan bileşiğin parçalanma veriminin artması ve/veya atomlaşma basamağında gaz fazı birleşme reaksiyonları ihtimalinin azalmasıdır. Öte yandan ısıtma hızı azaldıkça girişimler artmaktadır. Bunun nedeni yine bizmut ile CuCl_2 arasında piroliz basamağında oluşan bileşiğin atomlaşma basamağındaki düşük ısıtma hızında yeteri kadar etkin ayrışmaması ve/veya gaz fazı birleşme reaksiyonunun etkinliğinin artmasıdır. Bu sonuç daha önce atomlaşma sıcaklığının etkisini değerlendirirken yapılan açıklamalarla uyumaktadır. Hem atomlaşma basamağındaki sıcaklığın hem de ısıtma hızının bakır klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi gaz fazı reaksiyonlarını ve/veya piroliz basamağında matriks ile termal olarak kararlı bileşik oluşumunu desteklemektedir. Yine daha önce belirtildiği gibi uygulanan deney serisindeki parametreler gaz fazı reaksiyonu ve sürüklenme mekanizmalarından sadece bir tanesini ortaya koyduğundan gaz fazı reaksiyonunun (ve/veya piroliz basamağında matriks ile termal olarak kararlı bileşik oluşumunun) varlığı gözlenmiştir ama bu sürüklenme hiç olmuyor demek değildir. Sadece bu parametrelere sürüklenme mekanizması daha az hassastır.

4.2.2.4. Bakır klorür konsantrasyonunun bizmut üzerine yapılan girişime etkisi

CuCl_2 varlığında oluşan girişimlerin gaz fazı birleşme reaksiyonundan ve/veya sürüklenmeden kaynaklandığını açıklamak amacıyla yapılan bir seri deneyde, bakır klorür konsantrasyonunun girişimleri ne ölçüde etkilediği araştırılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.16'de gösterilmiştir.



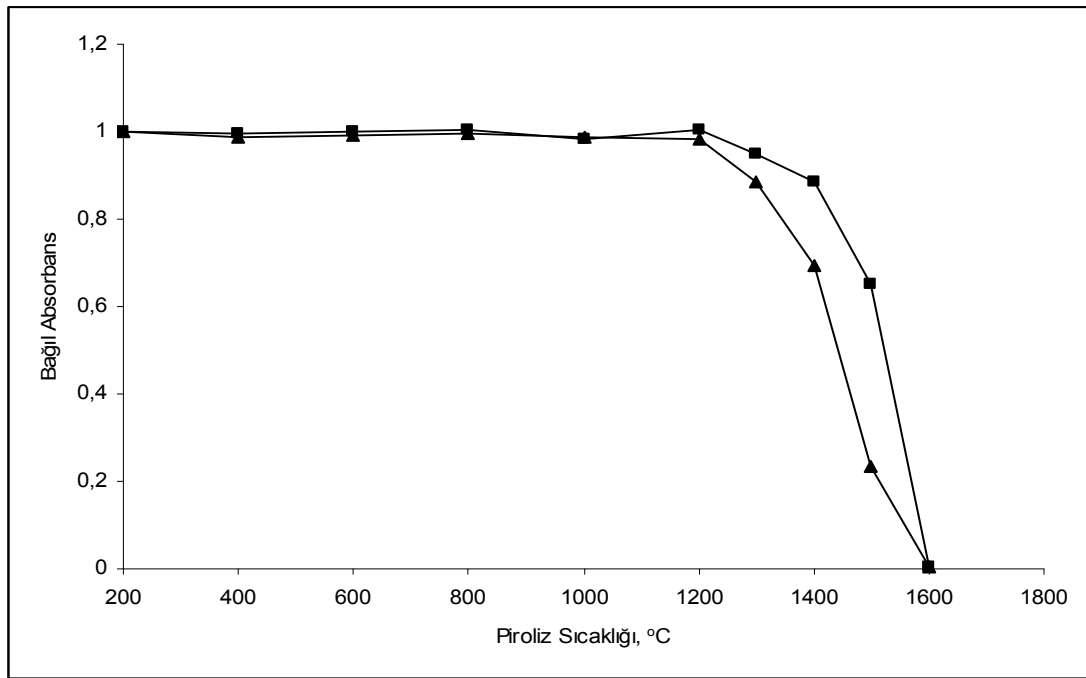
Şekil 4.16 Bakır klorür konsantrasyonunun 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bizmut absorptans değerleri üzerine etkisi

Şekilden görüleceği üzere bakır klorür konsantrasyonu arttıkça girişim etkisi de artmakta %0,5 CuCl_2 varlığında bizmut için atomik absorpsiyon değeri zemin değere ulaşmıştır. Sonuç olarak girişimin CuCl_2 konsantrasyonu ile orantılı olarak artması gaz fazı birleşme reaksiyonu ve/veya sürüklenme etkisini varlığını açıkça ortaya koymaktadır.

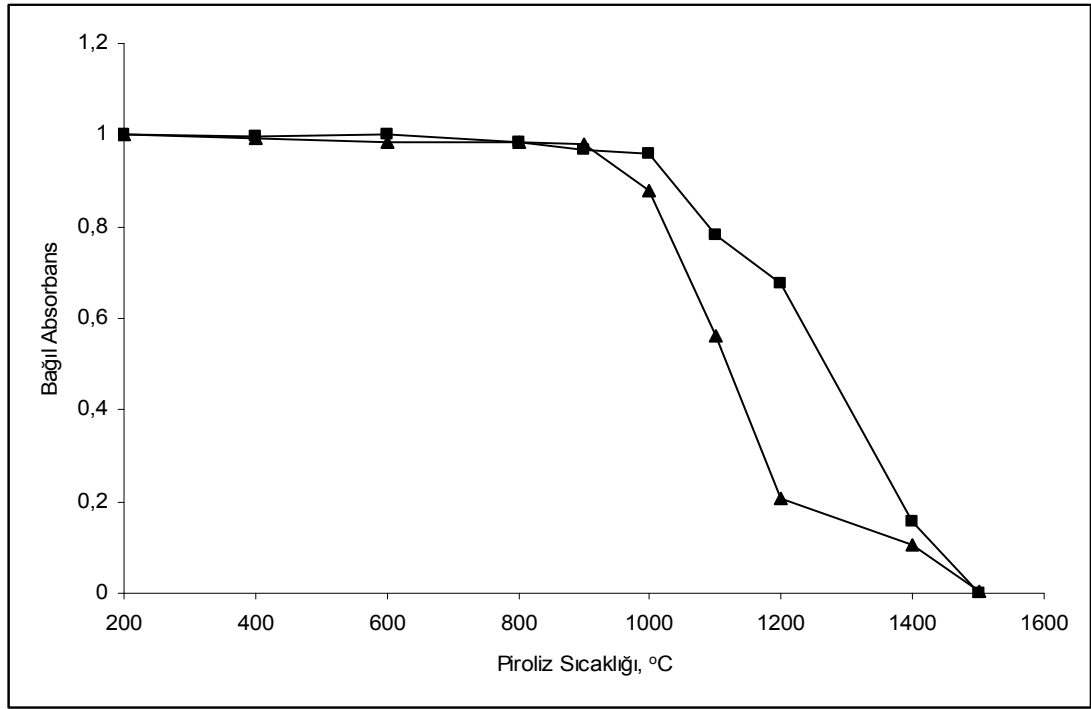
4.2.2.5. Modifier etkisi

Bakır klorür varlığında bizmut tayininde gözlenen girişimlere $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve koloidal palladyumun etkisi Şekil 4.17(a-d)'de gösterilmiştir.

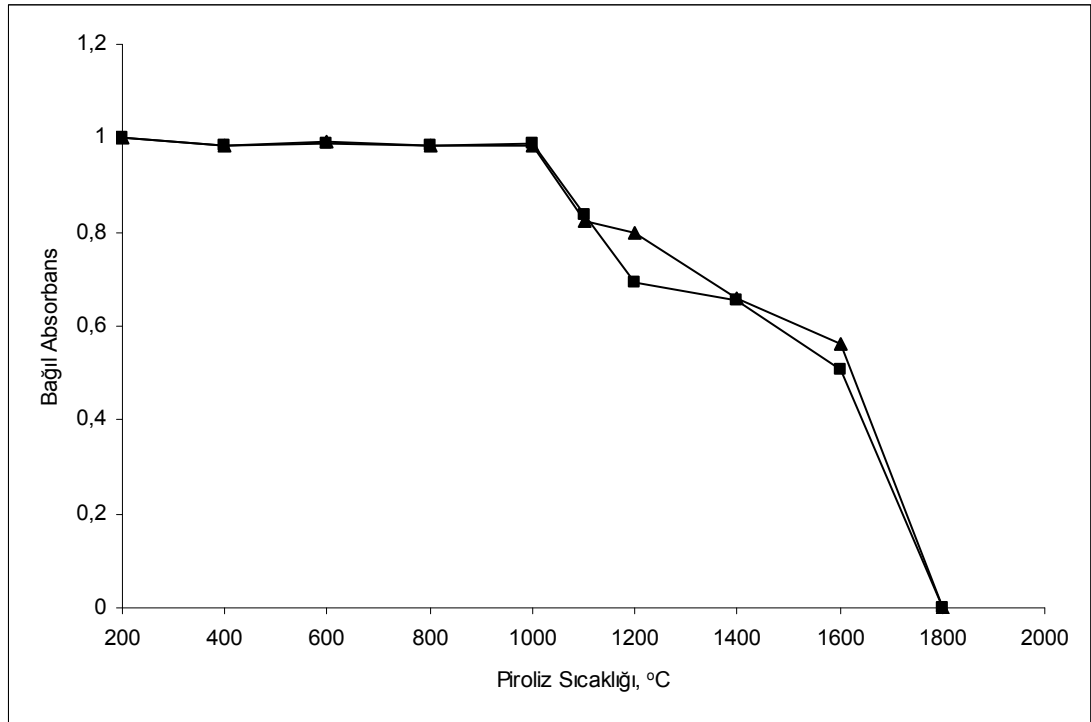
Şekillerden de görüleceği üzere modifier olarak $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ kullanıldığında nikel klorür varlığında olduğu gibi bakır klorür varlığında da bizmut 900 °C piroliz sıcaklığına korumaktadır. Modifier olarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanıldığında bu sıcaklık 1000 °C'ye çıkmakta $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve koloidal Pd kullanıldığında ise 1200 °C'ye kadar yükselmektedir.



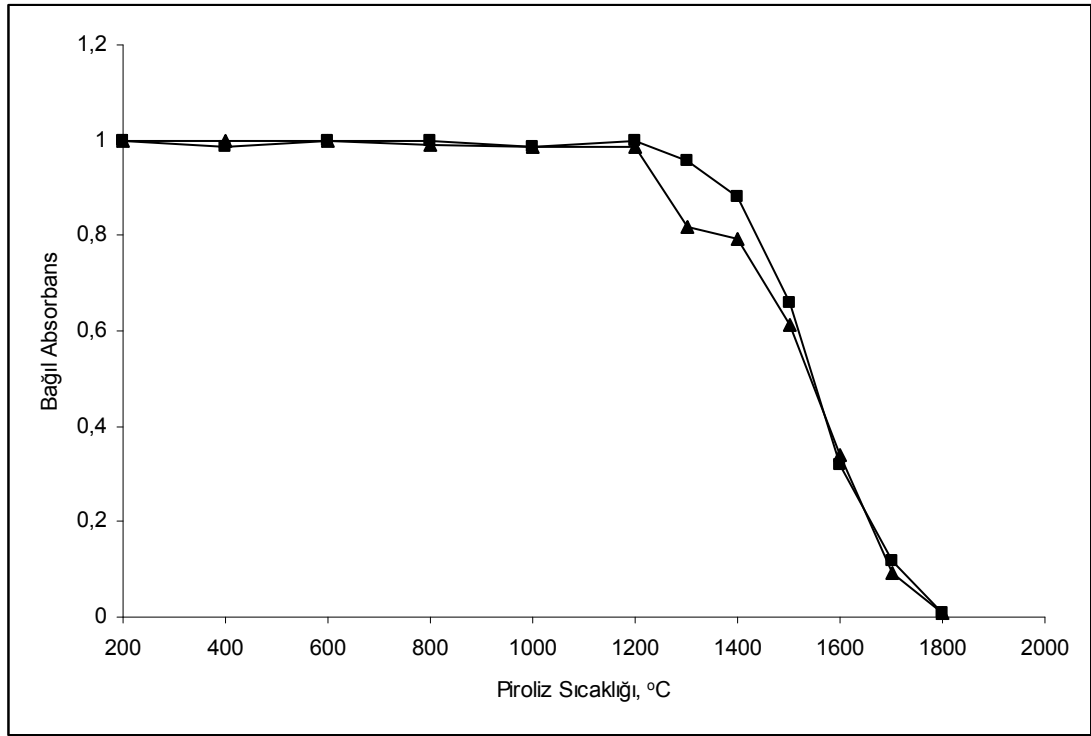
Şekil 4.17a CuCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 'in etkisi (■) 1,5 ng Bi + 5000 ng Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ olarak) (▲) 1,5 ng Bi + 10000 ng CuCl_2 + 5000 ng Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ olarak)



Şekil 4.17b CuCl₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Zr(NO₃)₄'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Zr (Zr(NO₃)₄ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CuCl₂+5000 ng Zr (Zr(NO₃)₄ olarak)



Şekil 4.17c CuCl₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Pd(NO₃)₂'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Pd (Pd(NO₃)₂ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CuCl₂+5000 ng Pd (Pd(NO₃)₂ olarak)



Şekil 4.17d CuCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine kolloidal Pd'un etkisi (■) 1,5 ng Bi+5000 ng kolloidal Pd (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CuCl_2 + 5000 ng kolloidal Pd

Modifierin kullanımının bakır klorür varlığında oluşan girişimleri nasıl etkilediği daha detaylı olarak incelemek amacıyla bir seri deney yapıldı. Bu deneylerde modifier olarak kolloidal palladyum seçilerek;

- (i) Platformun aynı oyuğuna (Bi+kolloidal Pd)
- (ii) Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna kolloidal Pd
- (iii) Platformun oyuklarından birine (Bi+ CuCl_2), diğer oyuğuna kolloidal Pd
- (iv) Platformun oyuklarından birine (Bi+kolloidal Pd), diğer oyuğuna CuCl_2
- (v) Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna (CuCl_2 +kolloidal Pd)
- (vi) Platformun oyuğuna (Bi+ CuCl_2 +kolloidal Pd) enjekte edildi ve 200 °C piroliz sıcaklıkları uygulanarak atomlaştırıldı. Yapılan deneylerin sonucunda (iii) hariç diğer bütün durumlarda herhangi bir girişim etkisine rastlanmamıştır. Bunun nedeni platformun diğer oyuğunda bulunan kolloidal palladyumun bizmutun bakır klorür ile uçucu bileşik oluşturmasını engelleyememe olabilir. Buna karşılık modifier daha önceki tuzlarda olduğu gibi analat ve matriks ile aynı anda bir arada olmadığı zaman bile girişimleri engellemektedir. Modifier etki mekanizmasını ve bakır klorür girişim etkisini daha detaylı olarak incelemek amacıyla yapılan bir diğer deney serisinde ise

bizmut ve bakır klorür platformun oyuklarından birine enjekte edilerek farklı piroliz sıcaklıklarında ısısal olarak muamele edildi. Bu sayede piroliz basamağında oluşabilecek her türlü girişime müsaade edildi. Daha sonra üzerine koloidal Pd enjekte edilerek 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırıldı. Bu durumda sadece atomlaşma basamağındaki girişimler engellenmiş oldu. Elde edilen Bi bağlı absorbans değerleri Tablo 4.20’de gösterilmiştir.

Tablodan görüleceği üzere CuCl_2 varlığında elde edilen bizmut bağlı absorbans değerleri matriksiz elde edilen Bi absorbans değerlerinden daima düşüktür. Bu sonuçlar piroliz basamağında yoğun fazda oluşan uçucu bir bileşiğin piroliz basamağından itibaren fırını terk etmeye başladığını açıkça göstermektedir.

Tablo 4.20. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matriksiz ve 10000 ng CuCl_2 varlığında 1,5 ng Bi üzerine koloidal Pd’un enjeksiyonu sonucu 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağlı absorbans değerleri

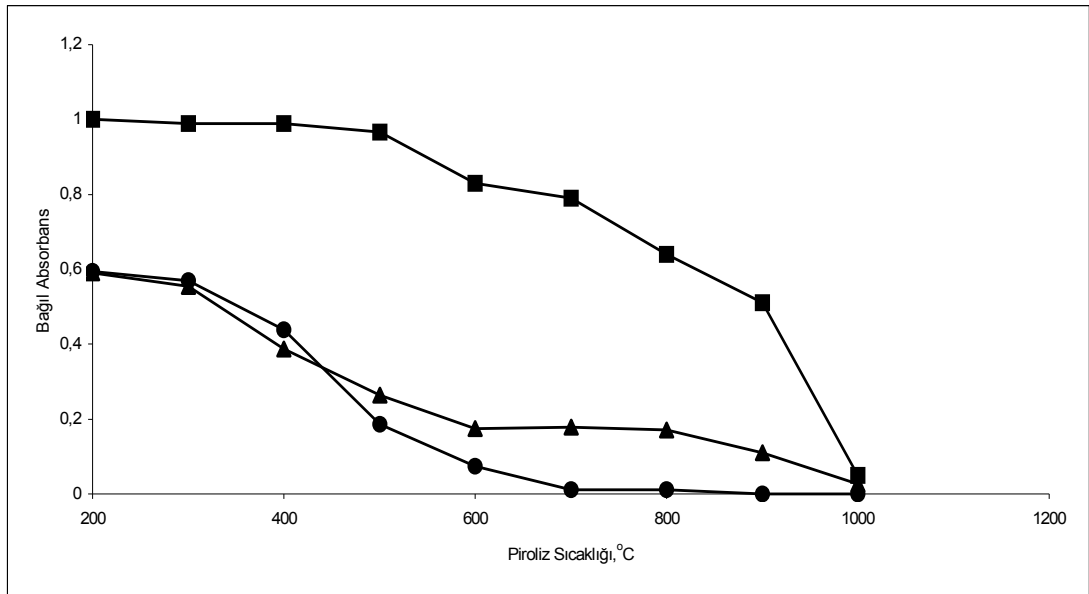
Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Bi+Koloidal Pd	1,00	1,00	0,99	1,00
Bi (ön muamele)+ Koloidal Pd	1,00	0,98	0,85	0,60
(Bi+ CuCl_2) (ön muamele)+ Koloidal Pd	0,31	0,29	0,25	0,22

4.2.3. Bizmut üzerine kobalt klorür etkisi

10000 ng CoCl_2 varlığında ve tek başına 1,5 ng bizmutun çift oyuklu platform kullanılarak elde edilen piroliz eğrileri Şekil 4.18’de görülmektedir.

Şekilden görüleceği üzere Bi ve CoCl_2 platformun aynı oyuklarına enjekte edildiğinde 300 °C’den daha düşük sıcaklıklarda %40 civarında olan bastırıcı etki sıcaklığa bağlı olarak artmakta ve 700 °C ve üzerinde hemen hemen hiç absorbans gözlenememektedir. Bi ve CoCl_2 çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjekte edildiğinde karışma benzer şekilde 200-300 °C’de yine %40 civarındaki girişim artan sıcaklıkla karışma göre daha yavaş bir şekilde artmakta ve ancak matriksiz Bi gibi 1000 °C’de absorbans değerleri zemin değere inmektedir. Düşük sıcaklıklarda ayrı ve karışık enjeksiyonlar için gözlenen yaklaşık aynı orandaki girişimin en önemli nedeni atomlaşma basamağında ortaya çıkan tayin elementi ile matriks parçalanma ürünleri arasındaki gaz fazı birleşme reaksiyonu ve/veya tayin elementinin hızla genişleyen matriks ile fırın dışına sürüklenmesidir. Her iki mekanizmada matriks ve

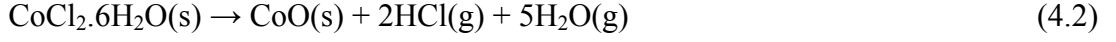
analatin yoğun fazda temas etmelerini gerektirmez ve karışık veya ayrı ayrı olmalarından bağımsız olarak yaklaşık aynı oranda girişime neden olmaları beklenir. Ayrıca piroliz basamağında analat kaybı yoksa veya matriks artan sıcaklıkla büyük oranda daha az girişim yapan bir türüne dönüşmediği veya buharlaşarak ortamdan uzaklaşmadığı takdirde piroliz sıcaklığının artması girişim oranında önemli bir değişiklik yapmayacaktır. Bütün bu öngörüler Şekil 4.18’de düşük sıcaklıklarda (<300 °C) gözlenen ve sıcaklıkla değişmeyen bastırıcı etkinin gaz fazı birleşme reaksiyonu ve/veya sürüklenme mekanizmasından kaynaklandığını ortaya koymaktadır. 300 °C’nin üzerinde sıcaklığa bağlı olarak gözlenen bastırıcı etkinin en muhtemel nedeni ise atomlaşma basamağı öncesinde analat ile matriks arasında uçucu bir bileşik oluşumu ve bu bileşiğin grafit fırını buharlaşarak terk etmesidir. CoCl_2 varlığında oluşabilecek en muhtemel uçucu bileşik BiCl_3 (EN:231 °C, KN:441 °C)’tür ve bu bileşik düşük piroliz sıcaklıklarında grafit tüpte kalırken 300 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda buharlaşarak grafit fırını terk etmektedir. Kayıpların yüksek piroliz sıcaklıklarında özellikle hızla artması bunu destekler niteliktedir.



Şekil 4.18 1,5 ng bizmutun matriksiz ve 10000 ng kobalt klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri (■) matriksiz bizmut (●) bizmut ile kobalt klorür platformunun aynı oyukunda (▲) bizmut ile kobalt klorür platformunun farklı oyuklarında

Bi ve CoCl_2 karışık halde iken BiCl_3 ’ün oluşması kolayca açıklanabileceği halde ayrı enjeksiyonlar için uçucu bileşik oluşumu CoCl_2 ’nin düşük piroliz sıcaklıklarından

itibaren (157 °C) termal hidrolizle oksidine dönüşü sırasında açığa çıkan HCl'nin diğer oyuktaki analat ile etkileşimi sonucu gaz/yoğun faz reaksiyonu ile açıklanabilir [43, 44].



Ayrıca bizmutun klorürü gibi uçucu bir bileşiği oluşsa bile bu düşük sıcaklıklarda piroliz basamağında değil atomlaşma basamağının hemen başında en azından bir kısmı moleküler olarak uzaklaşmalıdır. Benzer durumlar literatürlerde de bulunmaktadır [28]. Bi ile CoCl_2 farklı oyuklara enjekte edildiğinde analatın sadece bir kısmı yoğun faz veya gaz faz reaksiyonu ile uçucu bileşik formuna geçmiş olabilir çünkü 300 °C'nin üzerindeki bağıl absorbanslar karışık enjeksiyonlara oranla daha yüksektir. Ayrıca farklı oyuklara enjeksiyonlarda 1000 °C piroliz sıcaklığında aynı tek başına bizmutta olduğu gibi zemin değerine ulaşmaktadır. Bu da bize bizmutun bir kısmının uçucu bileşik haline dönüşmediğini göstermektedir.

4.2.3.1. Isısal olarak muamele edilen kobalt klorürün bizmut ile etkileşimi

CoCl_2 'nin artan piroliz sıcaklıklarında girişim yapmayan bir türüne dönüştüğünü ispatlamak için yapılan bir seri deneyde önce platformun oyuklarından birine sadece CoCl_2 enjekte edildi, daha sonra grafit fırın programı çalıştırılarak değişik piroliz sıcaklıklarında muamele edildikten sonra atomlaşma basamağına geçmeden sıcaklık programı durduruldu. Fırın soğuduktan sonra ısısal olarak muamele edilen CoCl_2 ile aynı oyuğa veya başka bir seri deneyde diğer oyuğa Bi enjekte edildi. 200°C piroliz sıcaklığı kullanılarak tam grafit fırın programının çalıştırılmasıyla bizmut atomlaştırıldığında Tablo 4.21'deki sonuçlar elde edilmiştir. Tablodan açıkça görüleceği gibi CoCl_2 200 °C veya 400 °C'de muamele edildikten sonra üzerine veya diğer oyuğa Bi enjekte edilip 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırıldığında Bi ve CoCl_2 'nin aynı veya farklı oyuklarda bulunmaları durumunda Şekil 4.16'da elde edilen girişim değerlerine oldukça yakın bastırıcı etki gözlemlendi. CoCl_2 600 °C üzerinde muamele edildiğinde ise bastırıcı etki artmadığı gibi tersine analat ve matriksin aynı veya farklı oyuklarda olduğu durumlar için girişim etkisinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bütün bu sonuçlar düşük piroliz sıcaklıklarındaki girişimlerin atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonu ve/veya analatın interferant tarafından sürüklenmesi nedeniyle olduğunu göstermektedir. Piroliz basamağında herhangi bir analat kaybı söz konusu değildir. Bu hiç uçucu bileşik oluşmuyor anlamına gelmez;

uçucu bileşik oluşsa bile bu bileşiğin oluşmasından sonra uygulanan 200 °C’de fırından uzaklaşmıyor olabilir veya atomlaşma basamağının başında moleküler olarak uzaklaşıyor olabilir.

CoCl₂’nin yüksek sıcaklıklarda ısısal muamele sonucunda üzerine bizmut enjekte edilerek 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırılması sonucunda girişimlerde gözlenen azalma ise CoCl₂’nin girişim yapmayan bir türüne en azından kısmen dönüştüğünü göstermektedir. Bu termal hidroliz sonucu oluşabilecek olan CoO’dur. CoCl₂’nin yüksek sıcaklıklarda örneğin 800 °C’de muamelesi sonucu halen girişimlerin devam etmesi CoCl₂’nin tamamen oksidine dönüşmediğini ve bir kısmının Majidi ve arkadaşları tarafından önerildiği gibi girişime neden olabilecek klorürü olarak bulunduğunu göstermektedir [41]. Bütün bu sonuçlar girişimlerin yalnızca analat ile matriks arasındaki gaz faz reaksiyonu sonucu oluşmadığını aynı zamanda yoğun faz ve/veya yoğun/gaz faz reaksiyonundan dolayı bizmutun uçucu bileşik formuna dönüşmesinden ve bu bileşiğin kısmen fırını terk etmesinden de girişimlerin meydana geldiğini göstermektedir. CoCl₂ yerine Co(NO₃)₂ kullanıldığında hiçbir girişim gözlenmemiştir. Bilindiği gibi ısıtma sonucunda Co(NO₃)₂ CoO formuna dönüşmektedir. Bu da açıkça göstermektedir ki, klorür ortamda bulunmadığında girişimler yok olmakta ve termal hidroliz sonucu CoCl₂’nin bir kısmı girişim yapmayan CoO formuna dönüşmektedir.

Tablo 4.21. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng CoCl₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi’un bağıl absorpsiyon değerleri (T_{piroliz}=200 °C)

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Matriksiz Bi	1,00	1,00	0,85	0,64
CoCl ₂ (ön muamele)+ Bi ^a	0,62	0,62	0,71	0,71
CoCl ₂ (ön muamele)+ Bi ^b	0,61	0,58	0,72	0,75

^aBi ve CoCl₂ platformun aynı oyuğunda ^bBi ve CoCl₂ platformun farklı oyuklarında

Bizmut ile gaz fazında etkileşime giren matriks bileşenleri hakkında bir fikir elde etmek üzere bizmut atomlaşma koşullarında çeşitli konsantrasyonlarda CoCl₂ atomlaştırıldığında hiçbir atomik sinyal gözlenmemiştir. O halde gaz fazında reaksiyona giren ürün CoCl₂ veya bunun CoCl₂’nin CoCl+Cl şeklinde ayrışmasıyla oluşan türlerdir.

4.2.3.2. Piroliz süresi ve ısıtma hızının kobalt klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

Bizmutun özellikle yüksek sıcaklıklarda yoğun fazda uçucu bileşik formuna dönüşmesi sonucu kayıpların meydana geldiğini desteklemek amacıyla yapılan bir seri deneyde farklı piroliz sıcaklıkları ve farklı ısıtma hızları kullanılarak kobalt klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.22’de gösterilmiştir.

Tablodan görüleceği üzere, 200 °C piroliz sıcaklığında piroliz süresi artıkça girişimlerde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Buna karşın 400 °C piroliz sıcaklığında girişimlerde gözlenen çok yavaş bir artış 600 °C daha da belirgin bir hal almıştır.

Bu sonuçlar da yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz basamağında buharlaşma sonucu kayıpları açıklamaktadır. Bunun yanında girişimler piroliz süresi ile değişirken toplam süreden etkilenmemektedir. Bunun manası piroliz basamağındaki ısıtma hızının önemli bir parametre olmamasıdır.

Bütün bu sonuçlar daha önce ileri sürülen mekanizmayı destekler niteliktedir.

Tablo 4.22. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matrikssiz ve 10000 ng CoCl₂ varlığında 1,5 ng Bi'un farklı piroliz sıcaklıkları kullanılarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri

Piroliz Sıcaklığı, °C	Piroliz Sıcaklığına Ulaşma Süresi+Piroliz Süresi, s	Matrikssiz Bi	Bi ve CoCl ₂ platformun aynı oyuğunda
200	5+10	1,00 ^a	0,62
	5+30	1,00 ^a	0,62
	5+50	1,00 ^a	0,60
	20+10	1,00 ^a	0,59
	20+50	1,00 ^a	0,58
400	5+10	1,00 ^a	0,50
	5+30	1,00 ^a	0,45
	5+50	1,00 ^a	0,43
	20+10	1,00 ^a	0,47
	20+50	1,00 ^a	0,38
600	5+10	1,00 ^a	0,26
	5+30	1,00 ^a	0,20
	5+50	1,00 ^a	0,13
	20+10	1,00 ^a	0,21
	20+50	1,00 ^a	0,10

^aBağıl absorbanslar her piroliz sıcaklığına ulaşma süresi ve süresi için matrikssiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

4.2.3.3. Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının kobalt klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

Bütün yukarıda anlatılan öngörüler özellikle düşük sıcaklıklarda (<400 °C) gözlenen ve sıcaklıkla fazla değişmeyen bastırıcı etkinin gaz fazı birleşme reaksiyonu ve/veya sürüklenme mekanizmasından kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Bu iki mekanizmadan birinin varlığını belirlemek için atomlaşma basamağı sıcaklığı ve ısıtma hızı parametreleri değiştirilerek bir seri deney yapılmıştır (Tablo 4.23). Daha önce açıklandığı gibi atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızı arttıkça gaz fazı birleşme reaksiyonu ihtimali azalır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda ve hızlı fırın ısıtma hızlarında atomlaşma sırasında ulaşılacak gaz fazı sıcaklıkları arttığı için birleşme reaksiyonunun veriminin azalacağı öngörülmektedir. Buna karşılık her iki parametre arttıkça termal genleşme ve analatin fırın dışına sürüklenmesi ve bunlardan kaynaklanan girişimin bastırıcı etkisi artmaktadır. Tablodan görüldüğü gibi atomlaşma basamağı sıcaklığı arttırıldığında standart bizmut absorbands değerlerinin 1400 °C'den itibaren azalmasına karşılık CoCl_2 varlığında Bi absorbands değerleri 2000 °C'ye kadar az da olsa artmaktadır. Bunun nedeni mümkün gaz fazı birleşme reaksiyonlarının yüksek sıcaklıklarda daha az ilerlemesidir. Dolayısıyla bu deney bir gaz fazı birleşme reaksiyonu varlığını akla getirmektedir. Diğer deney serisinde ısıtma hızının girişimler üzerine etkisi araştırılmıştır. Standart Bi için en yüksek absorbandsın elde edildiği atomlaşma sıcaklığı olan 1400 °C'de ısıtma hızı ile ilgili deneyler kolay bir ayırım yapmayı mümkün kılmamaktadır. Çünkü bunları teşhis etmek için atomlaşma basamağında ısıtma hızını (1400 °C) azalttığımızda matriksiz bizmut ve CoCl_2 varlığındaki bizmut için atomik absorpsiyon sinyalleri hemen hemen zemin değere yaklaşmaktadır ve sağlıklı bir yorum yapmak imkansızdır. Buna karşılık 2000 °C atomlaşma sıcaklığında ısıtma hızı azaldıkça standart Bi absorbands değerleri arttığı halde CoCl_2 varlığında Bi için absorbands değerleri azalmaktadır. Bu sonuçlar bir gaz fazı birleşme reaksiyonunu açıkça ortaya koymaktadır. STPF kavramından bilindiği gibi ısıtma hızının arttırılması gaz fazının daha hızlı olarak ısınmasına ve denge sıcaklığına ulaşmasına neden olduğu için gaz fazı birleşme reaksiyonlarının edilmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla burada aynı etkinin gözlenmesi (ısıtma hızı azaldıkça girişimlerin artması) gaz fazı birleşme reaksiyonunun varlığını ispatlamaktadır. Bu sonuçlar yine daha önce diğer tuzlar için yapılan bu tür deney serisinde açıklandığı gibi sürüklenme mekanizması hiç olmuyor

demek değildir ancak olsa bile yapılan deneyler her iki mekanizmadan gaz fazı reaksiyonunun varlığını ispatlamaktadır. Zaten uygulanan deney serileri için bu iki mekanizma zıt yönde etkiye neden olacağından bunlardan sadece baskın olan bir tanesini gözleyebilmek mümkündür. Tabloda 1800 °C ve maksimum ısıtma hızında Bi absorpsiyon değerleri ister tek başına isterse CoCl₂ ortamda olsun eşittir. Bu sonuç girişimlerin yok edildiği anlamına gelmez. Bunun nedeni atomlaşma sıcaklığı arttırıldıkça Bi absorpsiyon değerlerinin azalması ve tesadüfen CoCl₂ varlığında elde edilen Bi absorpsiyon değerlerinin tek başına elde edilen absorpsiyon değerine eşit olmasıdır. Bu elde edilen eşitlik CoCl₂ konsantrasyonu bağlı olarak değişebilir.

Tablo 4.23. Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızının matriksiz ve 10000 ng CoCl₂ varlığında 1,5 ng Bi'un absorpsiyon değerlerine etkisi (T_{piroliz}=200 °C)

Atomlaşma Sıcaklığı, °C	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Süresi + Atomlaşma Süresi, s	Bağıl Absorpsiyon	
		Matriksiz Bi	Bi ve CoCl ₂ platformun aynı oyuğunda
1400	0+5	0,278	0,172
1800	0+5	0,208	0,208
2000	0+5	0,182	0,200
2000	1+5	0,244	0,070
2000	2+5	0,256	0,062
2200	0+5	0,165	0,189

4.2.3.4. Modifier etkisi

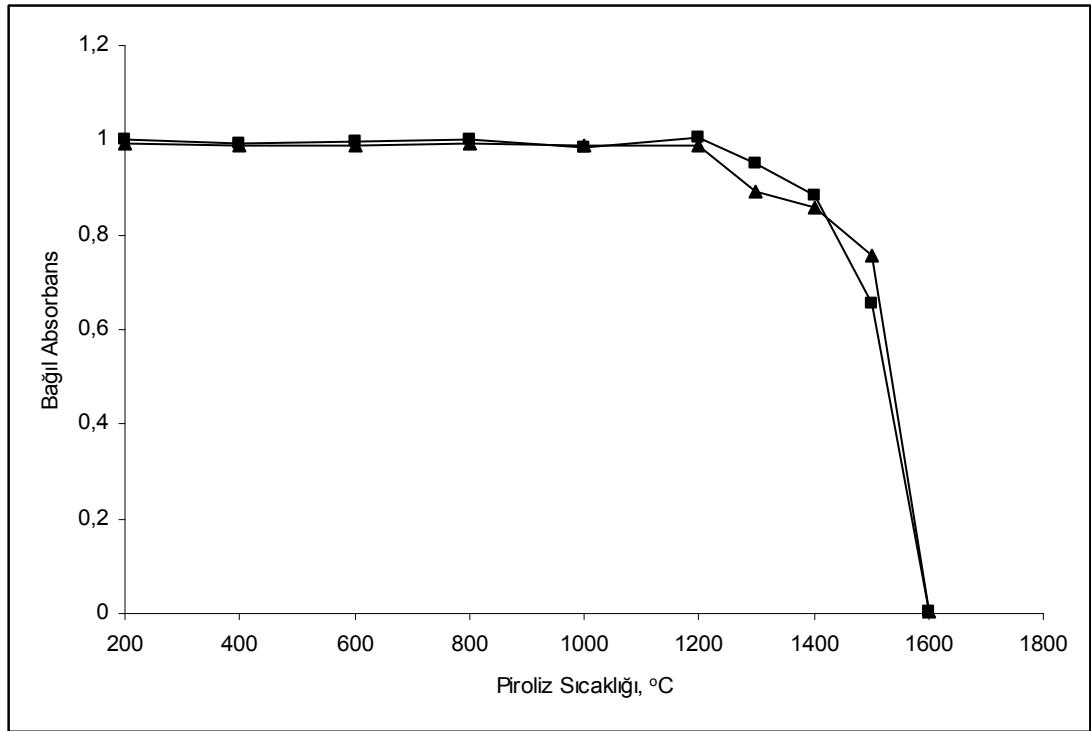
Şekil 4.19(a-d)'de kobalt klorür varlığında bizmut tayininde gözlenen girişimlerin azaltılmasında/yokedilmesinde modifier olarak kullanılan Ni(NO₃)₂, Zr(NO₃)₄, Pd(NO₃)₂ ve koloidal palladyumun etkisi görülmektedir.

Şekillerden de görüleceği üzere modifier olarak Zr(NO₃)₄ kullanıldığında kobalt klorür varlığında bizmut 900 °C piroliz sıcaklığına kadar hiçbir kayıp olmadan ısıtılabilirken modifier olarak Pd(NO₃)₂ kullanıldığında 1000 °C'ye, Ni(NO₃)₂ ve koloidal Pd kullanıldığında ise 1200 °C'ye kadar ısıtılabilir.

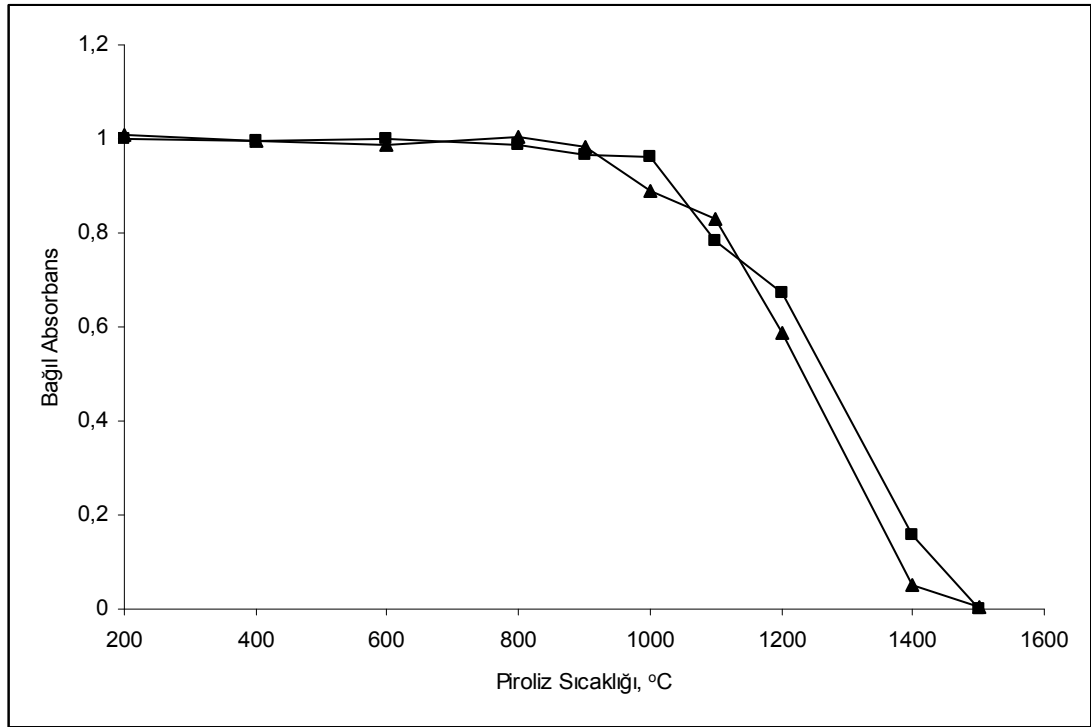
Modifier olarak koloidal palladyum seçilerek yapılan bir seri deneyde modifierin etki mekanizması incelenmiştir. Bu amaçla;

(i) Platformun aynı oyuğuna (Bi+koloidal Pd)

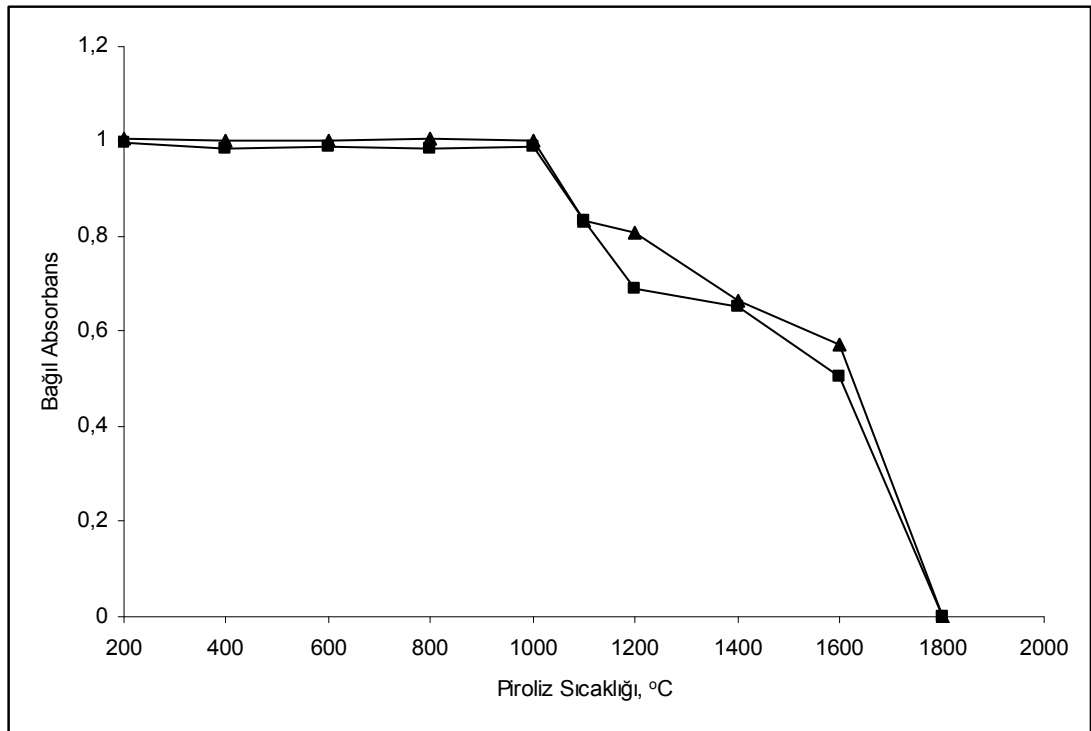
- (ii) Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna kolloidal Pd
- (iii) Platformun oyuklarından birine (Bi+CoCl₂), diğer oyuğuna kolloidal Pd
- (iv) Platformun oyuklarından birine (Bi+kolloidal Pd), diğer oyuğuna CoCl₂
- (v) Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna (CoCl₂+kolloidal Pd)
- (vi) Platformun oyuğuna (Bi+CoCl₂+kolloidal Pd) enjekte edildi. 200 °C piroliz sıcaklıkları uygulanarak atomlaştırıldı. Uygulanan bütün şartlarda ((iii) hariç) herhangi bir girişim etkisine rastlanılmadığından kolloidal palladyumun hem analat için hem de matriks için modifier olarak davrandığını olduğu söylemek mümkündür. Platformun oyuklarından birinde Bi+CoCl₂, diğer oyuğunda ise kolloidal Pd bulunması durumunda girişimlerin devam etmesinin nedeni ise kolloidal palladyumun bizmut ile kobalt klorür arasında oluşan uçucu bileşik oluşumunu engel olamamasıdır.



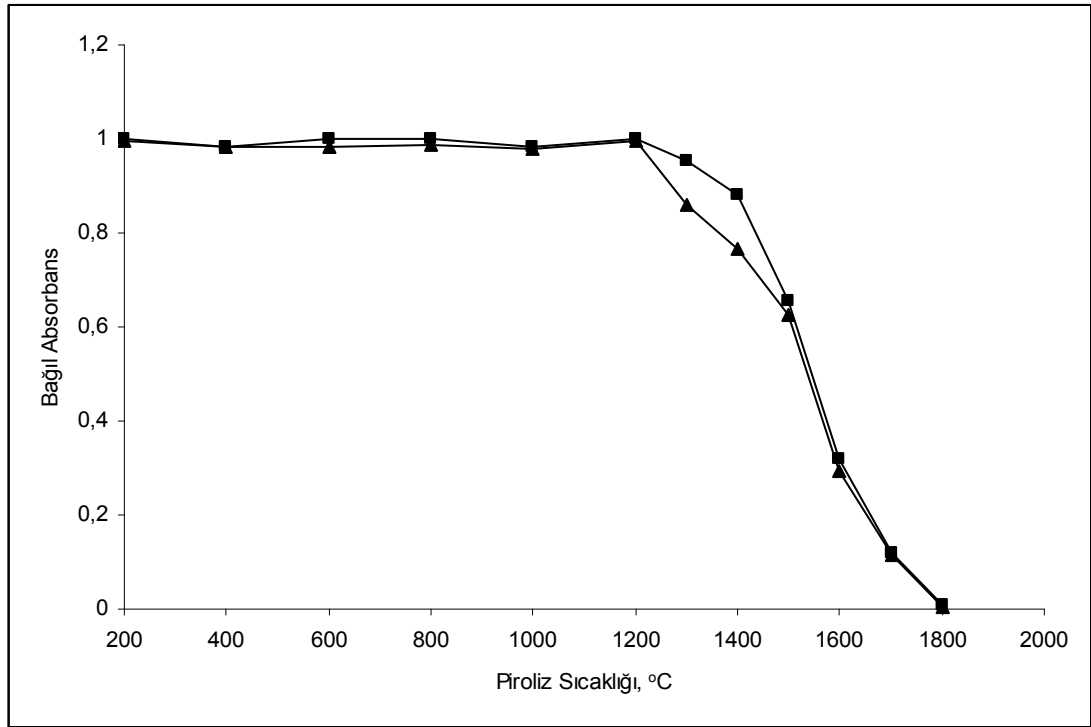
Şekil 4.19a CoCl₂ varlığında Bi piroliz eğrilerine Ni(NO₃)₂'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Ni (Ni(NO₃)₂ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CoCl₂+5000 ng Ni (Ni(NO₃)₂ olarak)



Şekil 4.19b CoCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Zr ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CoCl_2 +5000 ng Zr ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ olarak)



Şekil 4.19c CoCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 'ın etkisi (■) 1,5 ng Bi+ 5000 ng Pd ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ olarak) (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CoCl_2 +5000 ng Pd ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ olarak)



Şekil 4.19d CoCl_2 varlığında Bi piroliz eğrilerine koloidal Pd'un etkisi (■) 1,5 ng Bi+5000 ng koloidal Pd (▲) 1,5 ng Bi+10000 ng CoCl_2 + 5000 ng koloidal Pd

Modifier etki mekanizmasını daha detaylı incelemek amacıyla yapılan diğer bir seri deneyde, bizmut ve nikel klorür platformun oyuklarından birine enjekte edildi ve farklı piroliz sıcaklıklarında ısısal olarak muamele edildi. Daha sonra fırın programı durdurularak fırın soğutuldu ve üzerine koloidal palladyum enjekte edilerek 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırıldı. Tablo 4.24'den görüleceği üzere eğer Bi+ CoCl_2 400 °C'nin altında ısısal olarak muamele edilip daha sonra üzerine koloidal Pd enjekte edilerek 200 °C piroliz sıcaklığı uygulanarak atomlaştırma yapılırsa elde edilen Bi bağıl absorbans değerleri Bi+koloidal Pd için elde edilen bağıl absorbans değerleri ile aynıdır. Bu da düşük piroliz sıcaklıklarında piroliz basamağında herhangi bir analat kaybının olmadığını ve bütün girişimlerin atomlaşma basamağında olduğunu bir kanıttır. Diğer taraftan daha yüksek piroliz sıcaklıklarında bizmut ile kobalt klorürün aynı oyukta yüksek piroliz sıcaklıklarında (600 °C ve 800 °C) muamele edildikten sonra fırın programının durdurulup üzerine koloidal Pd'un enjeksiyonu ve 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırılmasından sonra elde edilen Bi bağıl absorbans değerleri matriksiz Bi için elde edilen değerlerden düşüktür. Bu sonuçlar da yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz basamağında buharlaşma sonucu oluşan kayıpları açıklamaktadır.

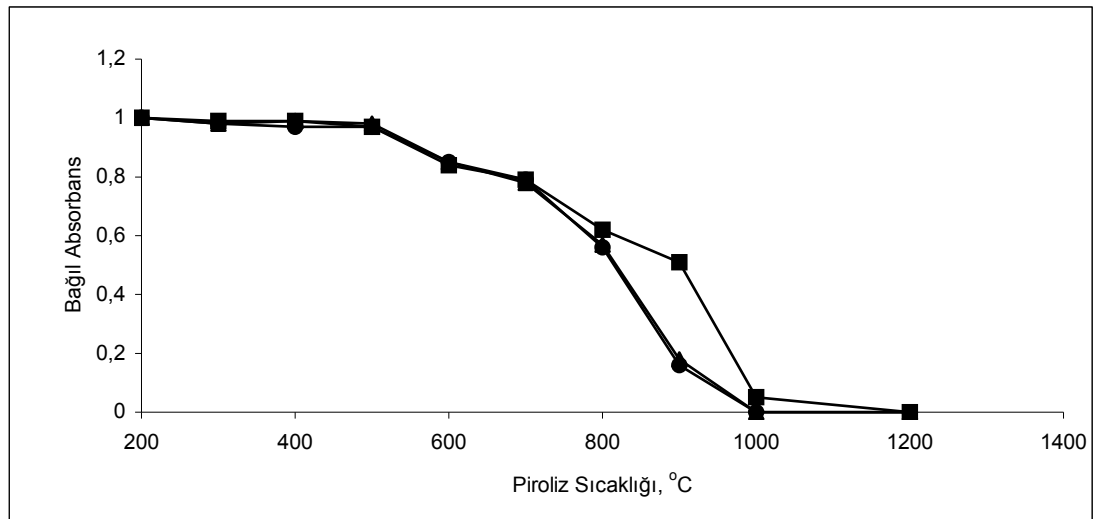
Tablo 4.24. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matrikssiz ve 10000 ng CoCl₂ varlığında 1,5 ng Bi üzerine koloidal Pd'un enjeksiyonu sonucu 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağlı absorbans değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Bi+Koloidal Pd	1,00	1,00	0,99	1,00
Bi (ön muamele)+ Koloidal Pd	1,00	0,99	0,84	0,59
Bi+CoCl ₂ (ön muamele)+ Koloidal Pd	1,00	0,98	0,51	0,23

4.2.4. Bizmut üzerine sodyum klorür etkisi

Çeşitli piroliz sıcaklıklarında 10000 ng NaCl'ün 1,5 ng Bi atomik absorpsiyonuna etkisi Şekil 4.20'de görülmektedir. Düşük piroliz sıcaklıklarında Bi üzerine NaCl'ün çift oyuklu platformun aynı veya farklı oyuklarına enjekte edilmelerinden bağımsız olarak herhangi bir girişim etkisi görülmemektedir.

800 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında bizmut ve NaCl aynı veya farklı oyukta iken sıcaklıkla artan girişim ortaya çıkmaktadır. Özellikle 900 °C'de bastırıcı etki daha belirgin olarak gözlenmektedir. Yüksek piroliz sıcaklıklarında ortaya çıkan bu durumun nedenlerinden biri 800 °C'den itibaren buharlaşarak fırını terk etmeye başlayan NaCl'ün beraberinde bizmutu sürüklemesi olabilir. Bu sıcaklık aynı zamanda Bi'nin atomlaşma sıcaklığıdır.



Şekil 4.20 1,5 ng bizmutun matrikssiz ve 10000 ng sodyum klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağlı absorbans değerleri (■) matrikssiz bizmut (▲) bizmut ile sodyum klorür platformun aynı oyukunda (●) bizmut ile sodyum klorür platformun farklı oyuklarında

NaCl'ün piroliz basamağında bizmutu beraberinde taşıması iki yolla olabilir: Kuruma sırasında NaCl mikro kristalleri içinde hapsedilen bizmut, yüksek piroliz sıcaklıklarında sıçrayarak veya parçalanmadan fırından atılan NaCl partiküllerinin içinde taşınır. Ancak farklı oyuklara enjeksiyon için çok benzer etkinin görülmesi bu mekanizma ile açıklanamaz. Çünkü analat ve tuz ayrıldığı zaman bizmutun NaCl içinde hapsedilmesi mümkün değildir. Diğer mümkün mekanizma bizmut ile tuzun bileşenleri arasında kurutma sırasında oluşan bileşiğin yüksek piroliz sıcaklıklarında, özellikle kayıpların hızla arttığı 900 °C'de büyük oranda buharlaşması olabilir. Deneysel verilerin çoğu bu ihtimali desteklemekle birlikte Bi ve NaCl'ün farklı oyuklara enjeksiyonunun karışıma benzer davranış göstermesi bu mekanizmayı yine kuşkulu hale getirmektedir. Burada akla gelen soru acaba farklı enjeksiyonların ne kadar başarılı olduğu, analat ve tuzun birbirinden tam olarak ayrılıp ayrılmadığıdır. Bunun başarılı bir şekilde yapıldığında dair çeşitli kanıtlar vardır:

- (i) Öncelikle her iki oyuk birbirinden aradaki engelle ayrılmıştır.
- (ii) Farklı oyuklara enjekte edilen çözelti damlalarının birbirine değmediği ve karışmadan kuruduğu kuruma işleminin sonuna kadar özel ayna ile takip edilmektedir.
- (iii) Burada tuzlarla veya başka koşullarda çift oyuklu platform ile yapılan birçok deneyde analat ve tuzun aynı veya farklı oyuklara enjekte edilmesi durumunda birçok defa çok farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Bütün bu bilgiler farklı oyuklara enjekte edilen analat ve NaCl veya çalışılan diğer matriks çözeltilerinin enjeksiyon sonucu ve yoğun faz girişimleri ile gaz fazı girişimlerinin ayrılmasında çift oyuklu platformun önemini vurgulamaktadır.

Bu durumda önerilebilecek daha muhtemel mekanizma 800 °C'de buharlaşmaya başlayan bizmutun aynı sıcaklıklarda buharlaşan NaCl akısıyla birlikte fırın dışına sürüklenmesi olabilir. Sürüklenme piroliz basamağında buharlaşmakta olan NaCl'ün aynı sıcaklıklarda buharlaşmaya başlayan bizmutu beraberinde fırın dışına itmesi-taşınması şeklinde veya benzer durumun atomlaşma basamağında gerçekleşmesi şeklinde olabilir. Piroliz basamağında <800 °C'de buharlaşmaya başlayan bizmut atomlaşma basamağında NaCl ile daha kolay ve etkin bir şekilde fırın dışına itilir.

400 °C piroliz sıcaklığında sürenin veya ısıtma hızının değişmesi girişimler üzerinde hiçbir etki yapmamaktadır. Ayrıca 200 °C piroliz sıcaklığında çeşitli atomlaşma

sıcaklıklarında ve ısıtma hızlarında NaCl'ün bizmut üzerine hiçbir girişim etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Herhangi bir girişimlerde değişme gözlenmediğinden sonuçlar tablo olarak gösterilmemiştir.

Sonuç olarak düşük piroliz sıcaklıklarında piroliz ve atomlaşma basamaklarında hiçbir şekilde deneysel şartta kayda değer bir etkileşim ve girişim olmadığı gözlenirken 800 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında ise NaCl'ün buharlaşması sonucu Bi'un NaCl ile fırın dışına atılmakta ve dolayısıyla ani bir bastırıcı etki gözlenmektedir.

4.2.4.1. Isısal olarak muamele edilen sodyum klorürün bizmut ile etkileşimi

NaCl'ün yüksek piroliz sıcaklıklarında (>800 °C) NaCl'ün buharlaşması sonucu Bi'un NaCl ile fırın dışına atılması yani sürüklenmesi sonucu ani bir bastırıcı etki gerçekleştiğini ispatlamak için yapılan bir seri deneyde, önce platformun oyuklarından birine sadece NaCl enjekte edildi. Daha sonra grafit fırın programı çalıştırılarak değişik piroliz sıcaklıklarında muamele edildikten sonra atomlaşma basamağına geçmeden sıcaklık programı durduruldu. Fırın soğuduktan sonra ısısal olarak muamele edilen NaCl ile aynı oyuğa veya başka bir seri deneyde diğer oyuğa Bi enjekte edildi. 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak tam grafit fırın programının çalıştırılmasıyla bizmut atomlaştırıldığında Tablo 4.25'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.25. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NaCl üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1,5 ng Bi'un bağıl absorpsiyon değerleri ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

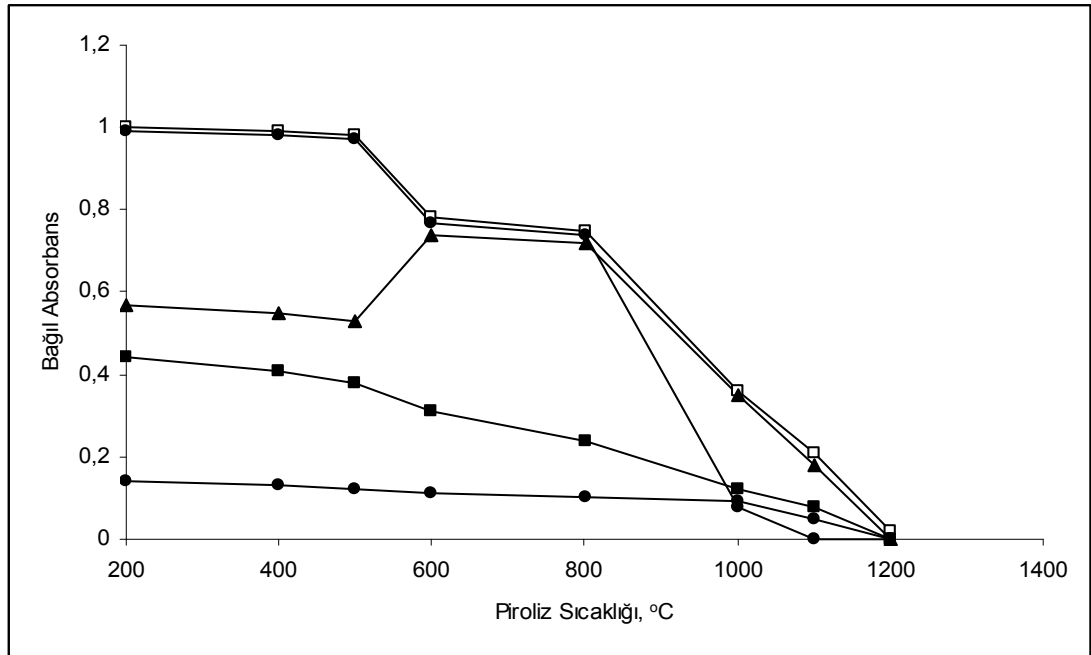
Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C					
	200	400	600	800	900	1000
Matriksiz Bi	1,00	0,99	0,85	0,62	0,51	0,05
NaCl (ön muamele)+Bi ^a	1,01	0,99	1,00	1,00	0,99	0,98
NaCl (ön muamele)+Bi ^b	1,00	0,98	1,00	0,99	1,00	0,99

^aBi ve NaCl platformun aynı oyuğunda ^bBi ve NaCl platformun farklı oyuklarında

Tablodan açıkça görüleceği gibi NaCl muamele edildikten sonra üzerine veya diğer oyuğa Bi enjekte edilip 200 °C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırıldığında Bi ve NaCl'ün aynı veya farklı oyuklarda bulunmaları durumunda herhangi bir bastırıcı bastırıcı etki olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar da sodyum klorürün 900 °C'de tamamen buharlaşarak herhangi bir girişime neden olmadığını açıkça göstermektedir.

4.2.5. Platformsuz fırın kullanımının bizmut üzerine yapılan girişimler üzerine etkisi

Bizmut ile klorür tuzlarının platformsuz tüpteki piroliz eğrileri Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Analat ve interferantlar platforma değil doğrudan tüpün içersine enjekte edilirse analat üzerinde gaz faz reaksiyonundan ve/veya sürüklenmeden kaynaklanan girişimlerin daha da belirginleşecektir. Platform kullanıldığında gaz fazı girişimleri azalmaktadır. Bunun nedeni gaz fazı sıcaklığı dengeye gelinceye kadar analatın buharlaşmasının geciktirilmesidir. Ayrıca platformun ısınma hızı duvarın ısınma hızından daha yavaş olduğundan matriksin buharlaşma ve gaz fazında genişleme hızı azaldığından daha az analatı fırın dışına sürüklemelidir.



Şekil 4.21 10000 ng çeşitli klorür tuzlarının varlığında platformsuz grafit tüpte 1,5 ng bizmutun uygulanan piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak 1400 °C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbans değerleri (□) matriksiz bizmut (▲) bizmut ve 10000 ng nikel klorür (●) bizmut ve 10000 ng bakır klorür (■) bizmut ve 10000 ng kobalt klorür (○) bizmut ve 10000 ng sodyum klorür

Şekilden görüleceği üzere nikel klorür varlığında ~~ve~~ platform kullanılmaması durumunda 600 °C piroliz sıcaklığına kadar göre bizmut absorbands değerlerinden daha düşük absorbands değerleri elde edilmiştir. Ayrıca girişim oranı platformlu fırına oranla daha yüksektir 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda ise aynen platform kullanımında olduğu gibi matriksiz bizmut absorbands değerlerine ulaşılmıştır. Bunun nedeni muhtemelen nikel klorürün termal hidroliz sonucu girişim yapmayan NiO'e dönüşmesi ve böylece gaz fazı reaksiyonu ve sürüklenme etkilerinin ortadan kalkmasıdır.

Bakır klorür ve kobalt klorür varlığında ise sıcaklıkla artan bir girişim etkisi gözlenmiştir. Bu etki platformlu fırına oranla daha yüksektir.

Sonuç olarak platform kullanıldığı zaman her üç tuz varlığında girişimlerdeki genel artış daha önce önerilmiş olan gaz fazı reaksiyonu ve/veya sürüklenme mekanizmasının varlığını tekrar doğrulamakta ancak bunlar arasında bir ayırım yapılamamaktadır. Çünkü her iki mekanizma platformsuz durumda girişimleri aynı yönde etkilemektedir. Platform varlığında her iki mekanizmanın önerildiği deneysel şartlarda platformsuz tüp kullanılması halinde girişimlerin beklendiği gibi arttığı gözlenmiştir.

Sodyum klorür varlığında ve platformsuz fırın kullanılması durumunda 800 °C piroliz sıcaklığına kadar aynı platformlu fırında olduğu gibi matriksiz bizmut absorbands değerleri ile aynı değerler elde edilirken daha yüksek piroliz sıcaklıklarında NaCl'ün buharlaşması sonucu Bi'un NaCl ile fırın dışına atılmakta ve dolayısıyla ani bir bastırıcı etki gözlenmektedir.

5. YORUMLAR

GFAAS’de tayin elementinin ortamda bulunan matriks bileşenleri ile gaz ve/veya yoğun fazda etkileşmesi sonucu ortaya çıkan çeşitli girişim mekanizmalarının aydınlatılması genellikle çok zor ve yoruma açıktır. Bunun en önemli nedeni farklı girişimlerin genellikle benzer etkilere neden olması ve birbirlerinden ayrılamamasıdır. Özellikle aynı anda birden fazla mekanizmanın oluşumu bu durumu daha da karmaşık hale getirmektedir. Bu mekanizmalar matriks ve tayin maddesinin cinsine, konsantrasyonuna ve grafit fırın programına bağlıdır. Bu çalışmada kullanılan ve özel olarak imal ettirilen çift oyuklu platformun iki ayrı oyuğuna tayin elementinin ve matriksin ayrı ayrı enjekte edilmesi sonucu bunların birbirleri ile yoğun fazda teması önlenmekte ve gözlenen girişimler sadece gaz fazı etkileşmeleri nedeniyle olmaktadır. Böylece çift oyuklu platform klasik tek oyuklu platformla teşhis edilemeyen gaz ve yoğun faz girişimlerinin birbirlerinden ayrılarak belirlenmesinde çok önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada demir ve bizmutun GFAAS’de tayini sırasında çeşitli klorür tuzlarının girişim etkileri çift oyuklu platform kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanılarak kesinlikle ispatlanan başlıca girişim mekanizmaları şu şekilde özetlenebilir:

- a) Nikel klorürün demir üzerine düşük piroliz sıcaklıklarında (<600 °C) yapmış olduğu girişim atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri (muhtemelen Cl) ile demir arasında gaz faz reaksiyonundan kaynaklanmaktadır.
- b) Bakır klorürün demir üzerindeki girişiminin nedeni demir ile bakır klorür arasında uçucu bir bileşiğin oluşumu ve bu bileşiğin piroliz basamağında parçalanmadan fırından uzaklaşmasıdır. Buna ilave olarak atomlaşma basamağında demir ile bakır klorürün parçalanma ürünleri arasında gaz fazı birleşme reaksiyonlarından kaynaklanan girişimler de gözlenmiştir.
- c) Sodyum klorürün düşük piroliz sıcaklıklarında (<900 °C) demir üzerine yapmış olduğu girişim analatın genleşen matriksin parçalanma ürünleri

tarafından fırın dışına sürüklenmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek piroliz sıcaklıklarında gözlenen girişim nedeni ise kuruma sırasında sodyum klorür mikro kristalleri içinde hapsedilen demirin, yüksek piroliz sıcaklıklarında sıçrayarak fırından atılan sodyum klorür partiküllerinin içinde taşınmasıdır.

d) Nikel klorürün bizmut üzerine düşük piroliz sıcaklıklarında (<600 °C) yapmış olduğu girişimin en önemli nedeni atomlaşma basamağında matriksin bozunma ürünleri ile bizmut arasında gaz faz reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Yüksek piroliz sıcaklıklarında girişimlerin ortadan kalkmasının nedeni 600 °C ve civarında $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un termal hidrolizi sonucu herhangi bir gaz fazı reaksiyonuna ve/veya sürüklenme girişimine neden olmayan NiO 'e, NiO 'in de indirgenerek nikel'e dönüşmesi ve nikelin de bizmut ile intermetalik bileşik oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

e) Bakır klorürün bizmut üzerindeki girişimin nedeni bizmut ile bakır klorür arasında uçucu bir bileşiğin oluşumu ve bu bileşiğin piroliz basamağında parçalanmadan fırından uzaklaşmasına ilave olarak atomlaşma basamağında bizmut ile bakır klorürün parçalanma ürünleri arasında gaz fazı birleşme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

f) Kobalt klorürün düşük piroliz sıcaklıklarında bizmut üzerine yapmış olduğu girişimin nedeni tayin elementi ile matriks parçalanma ürünleri arasındaki gaz fazı birleşme reaksiyonudur. Ayrıca bizmut ile kobalt klorür arasında oluşan uçucu bileşiğin yüksek piroliz sıcaklıklarında parçalanmadan fırından uzaklaşması sıcaklıkla artan girişimlere neden olmaktadır.

g) Sodyum klorür bizmut tayininde yapmış olduğu girişimin nedeni 800°C'de sodyum klorür'ün buharlaşması sonucu bizmutun sodyum klorür ile fırın dışına sürüklenmesinden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca elde edilen deneysel verilere göre varlığı kesin olarak belirlenen yukarıdaki mekanizmalara ilaveten bunlardan tam olarak ayrılamayan ancak grafit fırında mümkün olabilecek diğer mekanizmalar için yorumlarda bulunulmuştur.

Bu çalışmada kullanılan tuzların varlığında bir modifier kullanılmadan yapılacak bizmut ve demir analizlerinin mutlaka hatalı olacağı açıkça görülmüştür. Bizmut ile ilgili olarak gözlenen girişim mekanizmaları $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve kolloidal palladyum modifierleri kullanıldığında ortadan kalkmaktadır. Kolloidal

palladyumun çalışılan tuzların varlığında bizmut tayininde etki mekanizmasını araştırmak için yapılan bir dizi deney sonucunda hem matriks hemde bizmut için modifier olarak davrandığı ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Welz, B. ve Sperling, M.**, 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] **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.
- [3] **Walsh, A.**, 1955. Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta*, **7**, 108-117.
- [4] **Welz, B.**, 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.
- [5] **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.
- [6] **Prichard, E., MacKay M. ve Points, J.**, 1996. Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [7] **Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.**, 1998. Principles of Instrumental Analysis, Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [8] **Akman, S.**, 1980. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [9] **Lajunen, J.L.H.J.**, 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [10] **Gündüz, T.**, 1990. Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [11] **Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [12] **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.
- [13] **Harnly, J.M.**, 1999. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array dedectororbances, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 137-146.
- [14] **Schuetz, M.**, 1997. Investigations into the effect of the correction for background absorption in continuum souce atomic absorption, *Ph. D. Thesis*, Technical University of Berlin, Germany.
- [15] **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.

- [16] **Braun, R.D.**, 1987. Introduction to Instrumental Analysis, McGraw-Hill International Editions, Singapur.
- [17] **Jackson, W.K.**, 1999. Electrothermal Atomization for Analytical atomic Spectrometry, John Wiley&Sons, New York.
- [18] **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.
- [19] **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.
- [20] **Massman, H.**, 1968. Comparison of atomic absorption and atomic fluorescence in graphite cuvettes, *Spectrochim. Acta Part B*, **23**, 215-226.
- [21] **Woodriff, R. ve Ramelov, G.**, 1968. Atomic absorption spectroscopy with a high temperature furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **23**, 665-667.
- [22] **Slavin, W. ve Manning, D.C.**, 1981. The stabilized temperature platform, *At. Spectrosc.*, **2**, 137-145.
- [23] **Broekaert, J.A.C.**, 2002. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinheim.
- [24] **Cullen, M.**, 2003. Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, CRC Pres, Boca Raton.
- [25] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [26] **Skoog, D.A.**, 1985. Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadelphia.
- [27] **Akman, S., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1991. Investigation of the atomization mechanisms of copper, iridium and manganese in graphite furnaces atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **46**, 1829-1839.
- [28] **Döner, G. ve Akman, S.**, 1994. Effect of cobalt chloride on the atomization of zinc in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 333-336.
- [29] **Slavin, W., Carnick, G.R. ve Manning, D.C.**, 1984. Chloride interferences in graphite furnaces absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **56**, 163-168.
- [30] **Mahmood, T.M. ve Jackson, K.W.**, 1996. Wall to platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry Part I. Investigation of the mechanism of chloride interference on thallium, *Spectrochim. Acta Part B*, **51**, 1155-1162.
- [31] **Welz, B., Akman, S. ve Schlemmer, G.**, 1985. Investigation of interferences in graphite furnaces atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 1. Influence of nickel chloride on the determination of antimony, *Analyst B*, **110**, 459-465.
- [32] **Welz, B., Akman, S. ve Schlemmer, G.**, 1987. Investigation of interferences in graphite furnaces atomic absorption spectrometry using a dual cavity

platform. Part 2. Influence of sodium chloride and nickel chloride on the atomization of lead, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 793-799.

- [33] **Akman, S., Welz, B. ve Tokman, N.**, 2005. Investigation of interference mechanisms 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**, 1349-1356.
- [34] **Qiao, H., Mahmood, T.M. ve Jackson, K.W.**, 1993. Mechanism of the action of palladium in reducing chloride interference in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **48**, 1495-1503.
- [35] **Akman, S., Genç, Ö. ve Bektaş, S.**, 1990. Effects of alkali and alkaline earth metal chlorides on the atomization of lead and chromium in graphite furnaces atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.*, **6**, 547-554.
- [36] **Döner, G. ve Akman, S.**, 1996. Mechanisms of magnesium chloride interferences on zinc in electrothermal atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform, *J. Anal. At. Spectrom.*, **51**, 181-187.
- [37] **Özcan, M. ve Akman S.**, 2000. Investigation of the effect of some inorganic salts on the determination of tin in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 509-515.
- [38] **Byrne, J.P., Lamoureux, M.M., Chakrabarti, C.L., Lyu, T. ve Grégoire, D.C.**, 1993. Mechanisms of chlorides interferences in graphite furnace atomizer investigated electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. 2: Effect of sodium-chloride matrix and ascorbic-acid chemical modifier on manganese, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 599-609.
- [39] **Welz, B., Schlemmer, G. ve Mukadavi, R.**, 1988. Investigation and elimination of chloride interference on thallium in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **60**, 2567-2572.
- [40] **Majidi, V., Xu, N. ve Smith, R.G.**, 2000. Electrothermal vaporization. Part 1: Gas phase chemistry, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 3-35.
- [41] **Majidi, V., Smith, R.G., Xu, N., McMahon, M.W. ve Bossio, R.**, 2000. Electrothermal vaporization. Part 2: Surface chemistry, *Spectrochim. Acta Part B*, **55**, 1787-1822.
- [42] **Bektaş, S., Akman, S. ve Balkıs, T.**, 1989. Effect of salt matrices on the atomization of cadmium and manganese in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.*, **5**, 439-444.
- [43] **Duval, C.**, 1963. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2nd Ed., Elsevier, New York.
- [44] **Sturgeon, R.E. ve Chakrabarti, C.L.**, 1978. in *Recent Advances in Electrothermal Atomization in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

Nilgün Tokman 1972 yılında Afyon'da doğdu. 1989 yılında kazandığı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1993 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 1996 yılında bu programdan mezun oldu. 1996-1997 yılları arasında özel bir şirkette araştırma-geliştirme laboratuvarında görev yaptı. 1997 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimyagerlik Doktora Programı'na başladı. On adet uluslararası makalesi, beş adet uluslararası ve üç adet ulusal olmak üzere sekiz adet tebliği bulunmaktadır.