

55253

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİZMUT, İNDİYUM, KURŞUN VE ANTIMONUN ETAAS İLE
TAYİNLERİNDE UYGUN ORTAM DÜZENLEYİCİ MADDE SİSTEMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Orhan ACAR

(DOKTORA TEZİ)

(KİMYA ANABİLİM DALI)

Eylül 1996

ANKARA

Bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. A. Rehber Türker

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Güler Somer



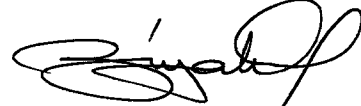
Üye : Prof. Dr. O. Yavuz Ataman



Üye : Prof. Dr. A. Rehber Türker



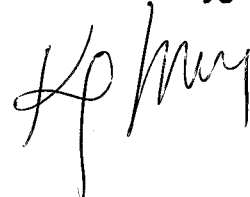
Üye : Doç. Dr. Ziya Kılıç



Üye : Doç. Dr. Hasan Aydın



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



**BİZMUT, İNDİYUM, KURŞUN VE ANTİMONUN ELEKTROTERMAL ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNLERİNDE UYGUN ORTAM
DÜZENLEYİCİ MADDE SİSTEMİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Doktora Tezi)

Orhan ACAR
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 1996

ÖZET

Bu çalışmada, Zeeman elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometre (ETAAS)'de Bi, In, Pb ve Sb elementlerinin termal kararlılığına Pd, Rh, Ru, Pt, W, Mo, Ni ve karışımlarının ortam düzenleyici olarak etkileri karşılaştırmalı ve sistematik bir şekilde araştırılmıştır. Karışık ortam düzenleyiciler ile birlikte indirgen madde olarak tartarik asitin (TA) etkisi de çalışılmıştır. Tekli ve karışık ortam düzenleyicilerin optimum kütleleri tayin edilmiştir. Bu kütle oranlarındaki tekli, veya karışık ortam düzenleyici varlığında, Bi, In, Pb ve Sb elementlerinin maksimum kül etme sıcaklıkları bulunmuştur. Bi için W+Pd+TA ve Mo+Pd+TA ; In için Mo+Pd, Ni+Pd, Ni+Pd+TA ve Ni+Pt+TA ; Pb için Pd+Rh+Pt ve Sb için W+Pd+TA ortam düzenleyici karışımlarının en uygun olduğu bulunmuştur. Bu ortam düzenleyici karışımları tayin elementlerinin kül etme sıcaklıklarını 1350-1550°C'a kadar artırmıştır. Uygun ortam düzenleyiciler; yüksek derişimlerde NaCl, MgCl₂, CaCl₂ gibi tuzlar içeren sentetik tuzlu su örneklerinde Bi, In, Pb ve AGV-1, JG-1a, Wismuterz II gibi jeolojik referans örneklerinde Bi ve Pb tayini için uygulanmıştır. Karışık ortam düzenleyicilerin kullanılması ile sonuçların doğruluğu ve kesinliği artmış ve bütün elementler için % 97'nin üzerinde geri kazanım sağlanmıştır.

Bilim kodu : 405. 03. 01

Anahtar Kelimeler : Bizmut, İndiyum, Kurşun, termal kararlılık, ortam düzenleyici, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi

Sayfa adedi : 97

Tez yöneticisi : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

**INVESTIGATION OF SUITABLE CHEMICAL MODIFIERS IN THE
DETERMINATION OF BISMUTH, INDIUM, LEAD AND ANTIMONY BY
ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**

(Ph. D. Thesis)

Orhan ACAR
GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 1996

ABSTRACT

In this study, the effects of Pd, Rh, Ru, Pt, W, Mo, Ni and their mixtures as chemical modifiers on thermal stabilization of Bi, In, Pb and Sb analytes in a Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometer (ETAAS) have been investigated comparatively and systematically. The effects of addition of tartaric acid (TA) as a reducing agent together with the mixed modifiers were also studied. The optimum mass of single and the mixed modifier components has been determined. In the presence of single and mixed modifiers with these mass ratios, the maximum pretreatment temperatures of Bi, In, Pb and Sb analytes were found. The matrix modifier mixtures of W+Pd+TA and Mo+Pd+TA for Bi ; Mo+Pd, Ni+Pd, Ni+Pd+TA and Ni+Pt+TA for In ; Pd+Rh+Pt for Pb ; and W+Pd+TA for Sb were found to be powerful mixed modifiers. These mixed modifiers increased the ashing temperatures of analytes up to 1350-1550°C. The suitable mixed modifiers were applied for the determination of Bi, In and Pb in synthetic salty water samples which contain NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ at high concentrations and for the determination of Bi and Pb in geological reference samples such as AGV-1, JG-1a and Wismuterz II. With the use of mixed modifiers, accuracy and precision of the results were enhanced as well as a recovery more than 97 % for whole elements was attained.

Science code : 405. 03. 01

Key words : Bismuth, Indium, Lead, thermal stability, matrix modifiers,
electrothermal atomic absorption spectroscopy

Page number : 97

Adviser : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında büyük ilgi ve anlayışını gördüğüm, bilgi ve desteği ile beni bu çalışmaya yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Ziya KILIÇ'a minnettarlığımı belirtir saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımda ilgi ve desteklerini esirgemeyen Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Radyasyon uygulama bölümü, Kimya grubu mesai arkadaşlarıma, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü uzmanı Adalet TUNÇELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazımında yardımlarını esirgemeyen TAEK, Nükleer elektronik bölümü mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Jeolojik örnekleri bulmamda yardımcı olan A.Ü. Fen Fakültesi Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ'a, O.D.T.Ü., Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Hale GÖKTÜRK'e ve Maden Tetkik ve Araştırma Müdürlüğü, Analiz laboratuvarı bölümünden Sayın Dr. Gülay ATAMAN' a teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini gördüğüm aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TABLULARIN LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. Uçucu elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Tablo 2. Uçucu elementlerin sınıflandırılması.	35
Tablo 3. Çalışılan elementler için deneysel parametreler.....	40
Tablo 4. Çalışılan elementler için optimum şartlara ayarlanan grafit fırın sıcaklık programı.....	42
Tablo 5. İncelenen elementler için ortam düzenleyiciler varlığında ulaşılan maksimum kül etme sıcaklıkları.....	73
Tablo 6. Sentetik tuzlu su örneklerinde bizmut tayini.....	75
Tablo 7. Sentetik tuzlu su örneklerinde indiyum tayini.....	76
Tablo 8. Sentetik tuzlu su örneklerinde kurşun tayini.....	76
Tablo 9. jeolojik örneklerin bileşimi.....	77
Tablo 10. Jeolojik örneklerde bizmut tayini.	79
Tablo 11. Jeolojik örneklerde kurşun tayini.....	80
Tablo 12. Bizmut ve kurşun elementlerinin tayin sınırları.....	81
Tablo 13. Bi, In, Pb ve Sb elementleri kül etme sıcaklıklarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.....	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. Oyuk katot lambası.....	11
Şekil 2. Grafit fırın tipleri.....	14
Şekil 3. D ₂ ve oyuk katot lambasının spektrofotometredeki yerleşimleri.....	22
Şekil 4. Manyetik alan varlığında spektral hatların bileşenlerine ayrılması.....	24
Şekil 5. Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin ayrılması.....	24
Şekil 6. Zeeman etkili zemin düzeltme sağlayan elektrotermal atomik absorpsiyon cihazının şematik gösterilişi.....	25
Şekil 7. Standard ekleme eğrisinden örnekdeki tayin elementi derişiminin (C _x) bulunması.....	30
Şekil 8a. Palladyum ortam düzenleyici kütesinin Bi absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi.....	44
Şekil 8b. Tungsten ortam düzenleyici kütesinin Pb absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi.....	44
Şekil 9a. Ortam düzenleyici kütesinin Bi absorbansına etkisi.....	45
Şekil 9b. Ortam düzenleyici kütesinin Bi absorbansına etkisi.....	46
Şekil 10a. Ortam düzenleyici kütesinin In absorbansına etkisi.....	46
Şekil 10b. Ortam düzenleyici kütesinin In absorbansına etkisi.....	47
Şekil 11a. Ortam düzenleyici kütesinin Pb absorbansına etkisi.....	47
Şekil 11b. Ortam düzenleyici kütesinin Pb absorbansına etkisi.....	48
Şekil 12a. W+Pd ortam düzenleyici karışımında Pd kütesinin Bi absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi.....	49
Şekil 12b. W+Pd ortam düzenleyici karışımında W kütesinin Bi absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi.....	49
Şekil 12c. W+Pd ortam düzenleyici karışımında W kütesinin In absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi.....	50
Şekil 12d. W+Pd ortam düzenleyici karışımında Pd kütesinin Pb absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi.....	50
Şekil 13a. W+Pd ortam düzenleyici karışımında W kütesinin etkisi.....	51
Şekil 13b. W+Pd ortam düzenleyici karışımında Pd kütesinin etkisi.....	52
Şekil 14a. Pd+Pt ortam düzenleyici karışımında Pd kütesinin etkisi.....	52

Şekil 14b.	Pd+Pt ortam düzenleyici karışımında Pt kütlesinin etkisi.....	53
Şekil 15a.	Mo+Pd karışımında Pd kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	53
Şekil 15b.	Mo+Pd karışımında Mo kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	54
Şekil 16a.	Mo+Pt karışımında Pt kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	54
Şekil 16b.	Mo+Pt karışımında Mo kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	55
Şekil 17a.	Ni+Pd karışımında Pd kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	55
Şekil 17b.	Ni+Pd karışımında Ni kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	56
Şekil 18a.	Ni+Pt karışımında Pt kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	56
Şekil 18b.	Ni+Pt karışımında Ni kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi.....	57
Şekil 19.	Tekli ortam düzenleyicilerin bizmutun kül etme sıcaklığına etkisi.....	58
Şekil 20.	Tekli ortam düzenleyicilerin indiyumun kül etme sıcaklığına etkisi.....	59
Şekil 21.	Tekli ortam düzenleyicilerin kurşunun kül etme sıcaklığına etkisi.....	59
Şekil 22.	Tekli ortam düzenleyicilerin antimonun kül etme sıcaklığına etkisi.....	60
Şekil 23a-g.	Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun kül etme sıcaklığına etkisi.....	61-64
Şekil 24a-h.	Karışık ortam düzenleyicilerin indiyum'un kül etme sıcaklığına etkisi.....	64-68
Şekil 25a-g.	Karışık ortam düzenleyicilerin kurşun'un kül etme sıcaklığına etkisi.....	68-71
Şekil 26.	Karışık ortam düzenleyicilerin kurşun'un kül etme sıcaklığına etkisi.....	72

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
TABLoların LİSTESİ.....	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	V

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 1

UÇUCU ELEMENTLER.....	3
1.1. Uçucu Elementlerin Kullanım alanları.....	3
1.2. Uçucu Elementlerin Tayin Metodları.....	4

BÖLÜM 2

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....	5
2.1. Tarihçe.....	5
2.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları.....	6
2.3. Atomik Spektral Hatlar.....	7
2.3.1. Tabii genişleme.....	8
2.3.2. Doppler genişlemesi.....	9
2.3.3. Basınç genişlemesi (Lorentz genişlemesi).....	9
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	10
2.4.1. Işık kaynakları.....	10
2.4.2. Atomlaştırmacılar.....	12
2.4.2.1. Alevli atomlaştırmacılar.....	12
2.4.2.2. Alevsiz (elektrotermal) atomlaştırmacılar.....	13
2.4.3. Monokromatörler.....	15

	Sayfa
2.4.4. Alıcılar (dedektörler).....	16
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	17
2.5.1. Kimyasal girişimler.....	17
2.5.2. Fiziksel girişimler.....	19
2.5.3. İyonlaşma girişimleri.....	19
2.5.4. Spektral girişimler.....	19
2.5.5. Zemin girişimi.....	20
2.5.5.1. Çift hat yöntemi.....	21
2.5.5.2. Sürekli kaynak kullanılması yöntemi (Döteryum lambası zemin düzeltme yöntemi).....	22
2.5.5.3. Smith-Hieftje yöntemi.....	23
2.5.5.4. Zeeman etkisi yöntemiyle zemin düzeltme.....	23
2.6. ETAAS ile Analizde Atomlaştırıcının Optimizasyonu.....	26
2.6.1. Kurutma basamağının optimizasyonu.....	26
2.6.2. Kül etme basamağının optimizasyonu.....	26
2.6.3. Atomlaşma basamağının optimizasyonu.....	27
2.6.4. Temizleme basamağı sıcaklığı.....	28
2.6.5. Gaz akışı.....	28
2.7. AAS metodu ile Kantitatif Analiz.....	29
2.7.1. Kalibrasyon grafiği metodu.....	29
2.7.2. Standard ekleme metodu.....	30
2.8. ETAAS'de Ortam Düzenleme Çalışmaları.....	31
2.8.1.Ortam düzenleyiciler ile yapılan çalışmalar.....	36

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	40
3.2. Reaktifler.....	40
3.2.1. Palladyum (II) stok çözeltisi, 2000 mg L ⁻¹ 'lik.....	40
3.2.2. Rodyum (III) stok çözeltisi, 2000 mg L ⁻¹ 'lik.....	41

	Sayfa
3.2.3. Rutenyum (III) stok çözeltisi, 2000 mg L ⁻¹ 'lik.....	41
3.2.4. Platinyum (IV) stok çözeltisi, 2000 mg L ⁻¹ 'lik.....	41
3.2.5. Tungsten (V) stok çözeltisi, % 0.4 (m/v)' lik.....	41
3.2.6. Molibden (VI) stok çözeltisi, 4000 mg L ⁻¹ 'lik.....	41
3.2.7. Nikel (II) stok çözeltisi, 6000 mg L ⁻¹ 'lik.....	41
3.2.8. Tartarik asit (TA) çözeltisi, % 4 (m/v)'lik.....	42
3.2.9. Bi, In, Pb ve Sb standard çözeltileri, 1000 mg L ⁻¹ 'lik.....	42
3.3. Bi, In, Pb ve Sb için Optimum Grafit Fırın Sıcaklık Programının Belirlenmesi.....	42
3.4. Ortam Düzenleyicilerin Tayin Elementleri Üzerine Termal Kararlılık Çalışmaları.....	43
3.4.1. Tek ve karışık ortam düzenleyici kütlelerinin etkisi.....	43
3.4.2. Tek ve karışık ortam düzenleyicilerin termal kararlılık etkileri.....	58
3.4.3. Uygun ortam düzenleyicilerin seçimi.....	74
3.5 Uygulama.....	74
3.5.1. Sentetik tuzlu sularda Bi, In ve Pb tayinleri.....	74
3.5.2. Jeolojik örneklerde bizmut ve kurşun tayinleri.....	77
3.5.2.1. Örneklerin çözülmesi.....	78
3.5.2.2. Tayin.....	78
3.5.2.3. Tayin sınırı.....	80
 BÖLÜM 4	
 TARTIŞMA.....	82
 KAYNAKLAR.....	91

GİRİŞ

Jeolojik, biyolojik, çevre ve benzeri örneklerde eser miktarlarda arsenik, antimon, bizmut, indiyum, kalay ve kurşun gibi uçucu elementlerin tayinleri oldukça zordur ve elde edilen kesinlik ve doğruluk yeterli değildir. Uçucu elementleri nanogram seviyesinde ölçebilecek duyarlılığa sahip, hızlı ve rutin analize uygulanabilen metodlardan birisi de grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisidir (GF-AAS). Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) olarak da bilinen GF-AAS'nin tayin sınırı Zeeman zemin düzeltmesi ile daha da düşürülebilir ve duyarlık artar. ETAAS, alevli ve hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometrelerine oranla bir çok üstünlüğe sahip olduğundan (1) uçucu elementlerin tayinleri için daha uygundur. Ancak, uçucu elementler 300°C'un üzerindeki sıcaklıklarda buharlaşmaya başladıklarından atomlaşma sıcaklıklarında kütle kayıpları ve dolayısıyla analizde hatalar meydana gelir.

Tayin elementinin içinde bulunduğu ortama (matriks) bağlı olarak çeşitli problemler ile karşılaşmaktadır. Matriksin tayin elementine kütlece oranı yüksektir (10^4 - 10^7 kadar). Örnek, uçucu olmayan ortamda uçucu tayin elementini veya kolay uçucu ortamda az uçucu tayin elementini içerdiği gibi, uçuculukları farklı, girişim ve zemin absorbansı oluşturan kompleks bileşenleri, asitleri, organik maddeleri v.b. de içerebilir.

Son yıllarda ETAAS ile uçucu element içeren örneklerde girişimleri azaltmak veya yok etmek için metotlar araştırılmış ve "spektrokimyasal tamponlar" olarak adlandırılan kimyasal ortam düzenleyicilerin (chemical matrix modifier) standardlar ve örneklere eklenerek kullanılmaları ortak yaklaşım olmuştur (2-4). Ortam düzenleme tekniği, kolay ve orta derecede uçucu tayin elementi içeren örneklerin ETAAS ile tayinlerinde önemli rol oynamış, kimyasal girişimler ve zemin absorpsiyonu sinyallerinde azalma olduğu gözlenmiştir (4,5). Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda amaç; bütün uçucu tayin elementlerine uygulanabilen, tek veya karışım halinde olabilen etkili ortam düzenleyiciler seçmek ve kullanmaktır. Uçucu tayin elementi içeren örneğe yüksek miktarda ortam düzenleyici eklenmesiyle oluşan ortam düzenlemenin amacı; tayin elementinin termal kararlılığını küll etme sıcaklığına kadar artırarak ortamda girişim oluşturan moleküllerin, radikallerin veya bileşenlerin giderilmesini sağlamak ve atomlaşma basamağında tayin elementinin kütle kaybını önlemektir.

Genellikle ortam düzenleyici olarak inorganik tuzlar ve soy metaller tercih edilmektedir. Çok kullanılan ortam düzenleyiciler Pd, Rh, Ru, Pt gibi soy metaller ve Ce, La, W, Mo, Ni, Zn gibi metallerdir (2-6). Soy metaller ve bileşikleri yükseltgen özellik göstererek grafit fırınlı atomlaştırıcıda düşük kül etme sıcaklıklarında kolaylıkla indirgenirler ve uçucu tayin elementleri ile katı çözeltilerini veya intermetalik bileşiklerini oluşturarak kararlı hale getirirler. Böylece tayin elementlerinin kül etme sıcaklıklarını artırarak, girişim ve zemin absorbanı oluşturan bileşenlerin kül etme basamağında uçmasını sağlarlar. İnorganik ortam düzenleyicilerin yanısıra organik asitler kullanıldığı zaman, parçalanma sonucu oluşan reaktifleri yükseltgenerek metal oksitlerin indirgenmelerini hızlandırır (3,4,6), örneğin yüzey gerilimini düşürürler, uçucu elementlerin termal kararlılıklarını ve kül etme sıcaklıklarını artırmada yardımcı olurlar.

Uçucu tayin elementleri üzerine en iyi etki yapan ortam düzenleyiciler karışık ortam düzenleyicilerdir. Karışık ortam düzenleyiciler tekli ortam düzenleyicilerden daha iyi kararlılık ve etkinlik gösterirler. Tayin elementlerinin kül etme sıcaklıkları tekli ortam düzenleyicilere göre 100-300°C daha yüksektir (1,7-12).

Bu çalışmada uçucu elementlerden Bi, In, Pb ve Sb'un Zeeman ETAAS'de termal kararlılıklarını artırmak ve atomlaşma sıcaklığında kütle kayıplarını önlemek için ortam düzenleyici olarak Pd, Rh, Ru, Pt, W, Mo, Ni metalleri ve bunların karışımları, indirgen organik reaktif olarak da tartarik asit kullanılmıştır.

Çalışmada söz konusu uçucu elementler için ortam düzenleyicilerin etkileri sistematik olarak araştırılmış ve her element için en uygun ortam düzenleyici ve optimum şartlar belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında standard referans numunelerde uçucu elementler tayin edilerek metodun doğruluğu ve kesinliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 1

UÇUCU ELEMENTLER

1.1. Uçucu Elementlerin Kullanım Alanları

Arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb), ve kurşun (Pb) gibi uçucu elementler başta endüstri olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

Arsenik ve bileşikleri zehirli olup tarımda haşare ilacı olarak (13) kullanılabilirdiği gibi transistörler ve benzeri alanlarda da kullanılmaktadır. Bizmut termal iletkenliği diğer elementlerden düşük (civa hariç), yüksek elektrik direncine ve diamanyetik özelliğe sahip bir elementtir. Kalay ve kadmium gibi elementler ile düşük erime sıcaklıklarında alaşım oluşturmaktadır. Bi metali termoçift olarak kullanıldığı gibi nükleer reaktörlerde U^{235} ve U^{238} 'in taşıyıcısı olarak da kullanılmaktadır. Bizmut oksiklorür kozmetik sanayiinde kullanılmaktadır. Antimon, yarı iletken teknolojisinde, infrared dedektörlerde, diyodlarda, ayna üretiminde, boya, seramik, cam sanayii ve diğer elementler ile alaşım oluşturmada kullanılmaktadır. Kurşun alaşımında antimon miktarı artıka alaşımın mekanik dayanıklılığı artmaktadır. İndiyum düşük sıcaklıklarda diğer metaller ile alaşım oluşturabilen, yumuşak, beyaz ve parlak bir metaldir. Transistörlerde, fotoiletkenlerde, metal veya cam üzerine kaplama ile ayna yapımında kullanılmaktadır. Kurşun yumuşak, zayıf elektrik iletkenliğine sahip bir elementtir. Uranyum serisi için Pb^{206} , toryum serisi için Pb^{208} ve aktinyum serisi için Pb^{207} kararlı radyoizotoplardır. Kurşun metali ve oksitleri pillerde, petrol rafinerilerinde, x-ışını ve nötron aktivasyon analizi (NAA) dedektörleri ve nükleer reaktörler etrafında koruyucu olarak, boya sanayiinde, kristal cam, mercek ve benzer camların yapımında kullanılmaktadır. Kurşun ve bileşikleri zehirli olup, kurşun arsenat haşare ilacı olarak kullanılmaktadır (14). Bazı uçucu elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Uçucu Elementlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Element	Atom Numarası	Atom kütlesi	Erime Nok.(°C)	Kaynama Nok.(°C)	Kimyasal özelliği***	Değerliği	Yoğunluğu (g/cm ³)
As	33	74,92	817(28atm)	613*	Z. A	-3,0,+3,+5	5,73**
Bi	83	208,98	271	1560±5	Z. A	+3, +5	9,75(20°C)
In	49	114,82	157	2080	A	+1,+2,+3	7,31(20°C)
Pb	82	207,20	328	1740	A	+2, +4	11,4(27°C)
Sb	51	121,75	631	1750	Z. A	-3,0,+3,+5	6,68(28°C)

* Arsenik süblimleşme sıcaklığı
** Gri renkli arsenik
*** A : Amfoterik, Z. A : Zayıf Asidik

1.2. Uçucu Elementlerin Tayin Metodları

Uçucu elementlerin nanogram seviyesinde miktarlarını ölçebilecek duyarlılığa sahip, hızlı ve rutin analize uygulanabilir metodlardan bazıları; aletli nötron aktivasyon analizi (INAA) (15), proton indüklemeli x-ışını emisyon spektrometresi (PIXE) (16), hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HG-AAS) (17-20) ve ETAAS dir(10-12,21-29). INAA ve PIXE metodları kimyasal ön işlem gerektirmez ve reaktifliklerden gelen safsızlıklardan kaçınılabilir. Bu metodların tayin sınırı birbirine yakındır (yaklaşık 0,02 ng/g). HG-AAS genelde Ge, As, Sb, Sn gibi sınırlı sayıda hidrür oluşturan elementlere (VA ve VIA grubu elementleri) uygulanır.

ETAAS ile çok sayıda elementin (yaklaşık 70) yüksek duyarlıkla ve doğrulukla, hızlı ve basit olarak tayinin mümkün olması ETAAS'yi eser ve ultra eser elementlerin analizinde ideal hale getirmiştir. ETAAS'de kararlaştırılmış sıcaklıklı platform (STP) (5,30-32) kullanımı ve Zeeman zemin düzeltmesi ile tayin sınırı daha da düşürülebilir (33).

ETAAS çok iyi tekrarlanabilirliğe sahiptir. Analiz için zaman tüketimi az olduğundan rutin analize uygulanabilir ve çok az örnek hacmi yeterlidir. Nanogram seviyesinde duyarlılığa sahip olduğundan ve kolay çalışabildiğinden jeolojik, biyolojik ve çevre örneklerinde uçucu elementlerin analizi için uygundur.

BÖLÜM 2

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

2.1. Tarihçe

Modern spektroskopinin temeli Newton' un 1666 yılında bir cam prizmadan geçirdiği güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile atılmıştır. Atomik absorpsiyon kavramı ise ilk defa 1802 yılında Wollaston tarafından Newton'un yaptığı deneyleri tekrarlayarak güneş spektrumunun bazı siyah hatlarını gözlemesi ile doğmuştur. Daha sonra 1814 yılında Joseph Fraunhofer optik malzemenin ve astronomideki gelişmelerin yardımıyla güneş spektrumunda çok sayıda absorpsiyon hattının konumunu belirlemiş ve bunları ayrıntılı olarak incelemiştir (34,35).

Atomik absorpsiyonun temel kuralları ile ilgili detaylı çalışmalar R. Bunsen (1811-1899) ile Kirchhoff (1824-1880) tarafından 1860'lı yıllarda yapılmıştır. Bunsen yakıt olarak havagazı- hava alevini bir spektroskopa uygulayarak bazı tuzların alevdeki renklerini incelemiş ve bu metodla sezyum ve rubidyumu keşfetmiştir. Emisyon spektroskopisinin başlangıcı olan bu metodla bir çok element keşfedilmiştir (36). Kirchhoff, sodyum klorür içeren bir alevin, içinden geçen sürekli ışık spektrumunun sarı renkli bileşenini absorplayıp diğerlerini geçirdiğini göstermiştir. Bunsen'le birlikte yayınladıkları makalelerde elementlerin ışık yaydıkları dalga boylarında absorpsiyon yaptıklarını, emisyon spektrumları gibi absorpsiyon spektrumlarının da karakteristik olduğunu belirtmişlerdir. Bu durum spektroskopik yönden önemli bir sonuç olmuştur. Yirminci yüz yılın başlarında, atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi bir çok bilim adamı tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. R. W. Wood'un gazların rezonansı ile atomik absorpsiyonu açıklayan deneyleri, Woodson'un geliştirdiği bir atomik absorpsiyon cihazı ile civa tayini, absorpsiyonla kantitatif element ölçümlerinin ilk uygulamalarıdır.

Bugün bildiğimiz atomik absorpsiyon üzerine çalışmalar ve atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitik amaçlarla kullanılması, 1955 yılında Avusturalya'lı fizikçi olan Walsh ile Hollanda'lı Alkemade ve Milatz (35,36) tarafından yapılan çalışmalarla başlamıştır. Aynı ayrı yaptıkları çalışmalarda ve sundukları yayınlarda bu yeni metodu anlatmışlardır. AAS'nin özellikle eser

sundukları yayınlarda bu yeni metodu anlatmışlardır. AAS'nin özellikle eser miktarlardaki metallerin analizleri için güçlü bir yöntem haline gelmesi, 1955 yılında ilgilenilen analiz elementine özgü dalga boyunda ışımaya yapabilen ışık kaynaklarının bulunmasından sonra mümkün olmuştur. Yöntemin deneysel sonuçları ilk defa 1957 yılında Walsh tarafından yayınlanmıştır (34). İlk ticari atomik absorpsiyon spektrometreleri 1960 yılında piyasaya çıkmış, çok sayıda çalışma yapılmış, alevli ve alevsiz bir çok modeli geliştirilmiştir. Son yıllarda AAS ile ilgili gelişmeler, analizde görülen bozucu etkilerin giderilmesi, girişimlerin ve zemin absorbansının düşürülmesi ve analizde duyarlılığın artırılması yönündedir.

2.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik dalganın gaz halindeki nötr atomlar tarafında absorplanması ilkesine dayanır. Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki elektronlar uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış enerji seviyesine geçerler. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Planck eşitliği ile verilir (37).

$$E_i - E_o = h\nu = h c/\lambda \quad (2.1)$$

Burada; E_i ve E_o sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi, h Planck sabiti, c ışık hızı, ν ve λ sırasıyla absorplanan ışığın frekansı ve dalga boyudur. AAS ile kantitatif analiz, Lambert-Beer kanununa dayanır. Numune ortamına gelen ışık şiddetinin, I_o , ortamdan çıkan ışık şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorplayan elementin derişimiyle orantılıdır. Kanunun bu gün kullanılan şekline göre;

$$A = \log(I_o/I) = kbC \quad (2.2)$$

Burada; k absorpsiyon katsayısı (absorptivite) olup, dalga boyuna ve absorplayan elementin cinsine bağlıdır. Derişim molarite olarak alındığında molar absorptivite katsayısı (ϵ) adını alır. b ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı, C ise ışığı absorplayan elementin derişimidir.

Absorpsiyon miktarı belirli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. Termal dengede bulunan bir sistemde uyarılmış enerji seviyesindeki atom sayısının temel seviyedeki atom sayısına oranı Maxwell-Boltzmann kanununa göre belirlenir (37).

$$N_i/N_o = g_i/g_o e^{-E_i/kT} \quad (2.3)$$

Burada; N_i ve N_o sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atom sayısı, g_i ve g_o sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistiksel ağırlıkları ($g=2J+1$), k boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, E_i ise, $E_o = 0$ varsayımına göre uyarılma enerjisidir. 3000K'den düşük sıcaklıklarda ve 500 nm den daha düşük dalga boylarında uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir (34).

2.3. Atomik Spektral Hatlar

Atomdaki her elektronun konumuna, bir veya birden fazla spektroskopik enerji seviyesi (terim sembolleri) karşılık gelir. Her bir atom veya iyonun spektrumu o maddeye özgü olup bir kısmı çok az sayıda hattan oluşurken (Mg, Be, Ca, B gibi), bir kısım elementlerin spektrumları binlerce (Fe, Zr gibi) ve hatta yüzbinlerce hattan (U gibi) oluşur. Temel ve bir st uyarılmış enerji arasında geçiş ihtimali en büyük olduğundan bu geçişlere karşılık gelen spektral hatlar daha şiddetlidir. Bunlar rezonans hatları olarak isimlendirilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde genellikle rezonans hatlarla çalışılır. Rezonans hatlar, şiddetlerinin büyük olması ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmeleri nedeniyle tercih edilirler. Bir atom veya iyona ait spektral hatlar monokromatik değildir ve tam anlamıyla çizgisel olmayıp belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişliğine etki eden faktörlerden en önemlileri; tabii genişleme, Doppler genişlemesi ve basıncı genişlemesidir (34,35).

2.3.1. Tabii genişleme

Kuantum mekaniğine göre bir atomun enerji seviyeleri belirli değerler olmayıp ΔE_1 ve ΔE_2 gibi sınırlı enerji genişliğine sahiptir. $E_1 \rightarrow E_2$ geçişine ait sonsuz derecede dar (yani tek bir enerji değerinde) hat elde edilemez. Buna karşılık iki enerji teriminin genişliğinin (ΔE_1 ve ΔE_2) toplamı mertebesinde bir enerji dağılımı söz konusudur.

Heisenberg'in 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

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = \frac{h}{2\pi} \quad (2.4)$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = \frac{h}{2\pi} \quad (2.5)$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. Enerji seviyelerindeki alıkonma sürelerinin belirsizlikleri çarpımı sabittir. E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasında bir geçiş için söz konusu olan belirsizlik, tabii hat genişliğidir ve ΔE_1 ile ΔE_2 ' nin toplamına eşittir. Buna göre;

$$\Delta E = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \frac{h}{2\pi} \quad (2.6)$$

veya

$$\Delta \nu = (1/\Delta t_1 + 1/\Delta t_2) \frac{1}{2\pi} \quad (2.7)$$

şeklinde verilebilir. Atomik absorpsiyonda alt enerji seviyesi genellikle temel seviye olup kararlıdır ve alıkonma süresi, Δt_1 , sonsuzdur. Bu durumda ;

$$\Delta \nu = (1/\Delta t_2) \frac{1}{2\pi} \quad (2.8)$$

olur. Bu eşitliğe göre $E_1 \rightarrow E_2$ geçişi için hesaplanan hat genişliği yaklaşık 10^{-5} nm civarındadır ve hat genişlemesine neden olan diğer faktörler yanında çok küçüktür.

2.3.2. Doppler Genişlemesi

Doppler genişlemesi, gaz halindeki atomların serbest hareketlerinden doğar. Işık kaynağının bulunduğu bir ortamda serbest atomlar kaynağa doğru hareket ediyorsa daha kısa dalga boyulu ışığı, aksi yönde hareket ediyorsa daha uzun dalga boyulu ışığı absorplarlar. Absorpsiyon ortamında her yöne hareket eden atom bulunacağından ve bunların hız dağılımı Maxwell eğrisine uyduğundan absorpsiyon hatlarında simetrik bir genişleme olur. Buna Doppler genişlemesi denir ve atomik hat genişlemesine etki eden en önemli faktörlerden birisidir. Işık kaynağına göre hareketi olmayan atomlar Doppler genişlemesine neden olmazlar.

Sıcaklığın artmasıyla orantılı olarak atomlar daha hızlı hareket ederler ve dolayısıyla Doppler genişlemesi de artar. Doppler genişlemesi atom kütlesine, sıcaklığa ve çalışılan hattın dalga boyuna bağlıdır. Doppler yarı genişliği;

$$\Delta\lambda_{1/2} = (2/c) \cdot (2 RT/M)^{1/2} \cdot \lambda \quad (2.9)$$

eşitliğiyle verilir. Burada; $(2 RT/M)$ atomların hızı, M atomik kütle, c ışık hızı, λ da absorpsiyon dalga boyudur.

2.3.3. Basınç genişlemesi (Lorentz genişlemesi)

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de ışını absorplayarak uyarılan atomların ortamdaki yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmasıdır. Atomlar bu çarpışma sonucunda enerjilerini yitirir, uyarılmış halin ömrü kısalmış ve absorpsiyon hatlarının genişlemesine neden olur. Basınç genişlemesi ile hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, absorpsiyon yapan atomun kütlesine, gaz ortamının basıncına, yabancı gaz moleküllerinin kütlesine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Pratikte oyuk katot lambalarındaki basınç genişlemesi önemsizdir (35).

2. 4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

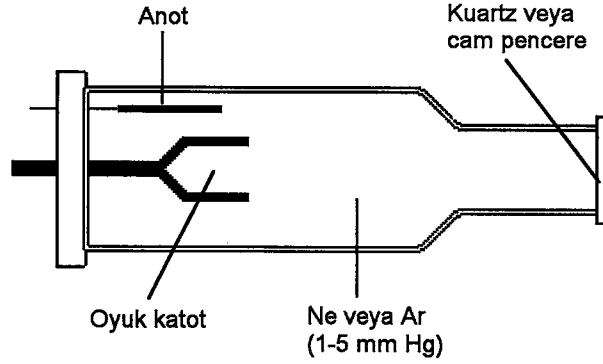
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrofotometreler temelde aynı bileşenlere sahiptirler ve en önemli bileşenleri; element atomlarının absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, elementlerin nötr atomlarının oluşturulduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü rezonans hattı dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör ve ışık enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir.

2.4.1. Işık kaynakları

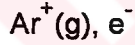
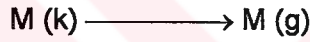
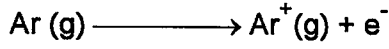
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde, element atomlarının absorplayacakları ışınlar ışık kaynağı vasıtasıyla sağlanır. İyi bir tayin için ışık kaynaklarının kararlı ışın yaymaları, şiddetlerinin yeterli olması gerekir. Lambert-Beer kanununun geçerli olması için ışık kaynağının emisyon hattı genişliği, analiz elementinin absorpsiyon hattı genişliğinden dar olmalıdır.

AAS'de ışık kaynağı olarak çeşitli spektral lambalar veya içine yüksek derişimde metal çözeltilerin püskürtüldüğü alevler kullanılır. AAS'de ışık kaynağı olarak çok kullanılan oyuk katot lambası (OKL) düşük basınçta (1-10 mm Hg) neon veya argon gibi inert bir gaz ile doldurulmuş silindirik bir camdır. Katot yaklaşık 1 cm derinliğinde ve 1 cm çapında oyuk silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılmıştır veya bu elementle kaplanmıştır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir (Şekil 1).

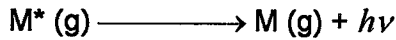
Uygulanan 100-400V gerilim altında, 2-40 mA akımla lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaştırılır. İyonlaşan gaz atomları katot yüzeyine çarparak metal atomlarını koparır ve atom bulutu oluşturur. Metal atomları ortamdaki elektron veya iyonlarla çarpışarak uyarılırlar.



Şekil 1. Oyuk katot lambası



Uyarılmış metal atomları temel seviyeye dönerken elementin karakteristik spektrumlarını yayarlar.



OKL'daki inert gazın cinsi ve basıncı, katotdaki elementin cinsi ve saflığı, uygulanan gerilim ve akım; lamba şiddeti ve en önemlisi tayin elementinin emisyon hattı genişliği üzerinde önemli rol oynarlar.

OKL dışında ışık kaynağı olarak; yüksek frekanslı boşalım lambaları, elektrodsuz boşalım lambaları ve sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Sürekli ışık kaynağı olarak hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya tungsten-iyot (34) lambaları kullanılabilir. Ancak atomlar çok dar frekans aralığında absorpladıklarından sürekli ışık kaynaklarının AAS'de kullanılmaları uygun değildir.

2.4.2. Atomlaştırıcılar

AAS'de analiznin başarısı, tayin elementinin atomlaşma verimine bağlı olduğundan en önemli bileşen atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcının en önemli görevi, örnekdeki tayin elementini iyonlarından ve/veya moleküllerinden termal yolla parçalayıp temel düzeydeki atomlarına indirgeyerek atom bulutu oluşturmak ve OKL'dan gelen ışın yoluna dağıtmaktır. Bu şekilde oluşturulan atom bulutu üzerine, ışık kaynağından gelen tayin elementinin uygun dalga boylu ışını gönderilerek absorbans ölçülür. Analiznin başarılı veya başarısız olması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı da analizi yapılan elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır. Atomlaştırıcıda serbest atomların sayısı, örnekdeki analiz elementi deşişimine doğrudan bağlıdır. Genel olarak AAS'de kullanılan atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz (elektrotermal) atomlaştırıcılar olmak üzere iki sınıf altında incelenir.

2.4.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Örneği atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla çeşitli yakıcı ve yanıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk önce damlacıklar kuruyarak çözücü buharlaşır ve örnek kurur. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Oluşan katı tanecikler (örneğin tuz kristalleri) alev sıcaklığının etkisi ile değişikliğe uğrar, organik maddeler uçar, inorganik maddeler birbirleriyle veya alevdeki gazlar ile tepkimeye girebilirler.

Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri ısı etkisiyle atomlarına ayrılırlar. Bu ayrışma olayı bir denge tepkimesidir. Tayin elementi tepkimelerinin yanısıra alev ortamının karmaşıklığından dolayı bir çok tepkime de söz konusudur. Alevde atomlardan başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, O, H₂, OH, H, NO, N₂ gibi yanma ürünleri, radikaller, iyonlar, moleküller ve diğer yan ürünler de oluşabileceğinden, olaylar son derece karışıktır. Ortamın kısmi basıncının artması atomlaşmayı azalttığı gibi metal atomlarının iyonlaşması ve başka tepkimeler vermesi de atomlaşma verimini düşürür.

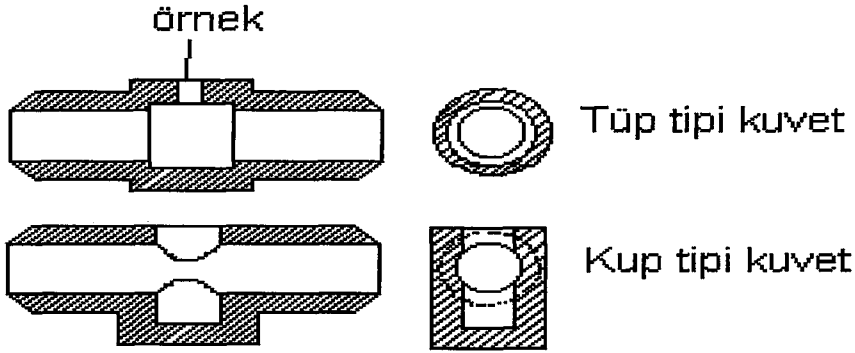
Örnek çözeltisi alevli atomlaştırıcıya sürekli gönderilir ve her analiz için 0,3-1 mL çözelti kullanılır, $\mu\text{g/g}$ seviyesinde analiz yapılır. Alevli atomlaştırıcıda büyük miktarda örnek çözeltisi akışı vardır ve tam atomlaşma olmamaktadır. Optik yolda element atomlarının alıkonma süresi çok kısadır (yaklaşık 10^{-3} saniye). Alevin kendisi 200 nm civarında absorpsiyon yaptığından bu bölgede rezonans hattına sahip elementlerin alevli atomlaştırıcılarla analizi zordur.

2.4.2.2. Alevsiz (elektrotermal) atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıların dezavantajlarını gidermek, ng/g mertebesinde tayinler yapmak ve daha iyi gözlenebilme sınırı sağlamak için geliştirilen yöntemlerin en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcılarıdır. Elektrotermal atomlaştırıcılardan en yaygın kullanılanı grafit fırınlardır. Grafit fırınlar numunenin verileceği küçük bir deliğin bulunduğu 20-30 mm uzunluğunda ve 5-10 mm çapında karbon veya grafitten yapılmış tüplerdir. Bu tüpler uçlarından uygulanan yüksek elektrik akımı ile (bir kaç yüz amper) çok hızlı ısıtılarak örnekdeki tayin elementinin atomlaşması sağlanır.

İlk kez 1959 yılında B.V. L'vov ve arkadaşları tarafından önerilen tantal kaplanmış grafit tüp, atomlaştırıcı olarak kullanılmıştır (34). İçine örnek çözeltisi konulan grafit tüp elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanmış ve kantitatif analiz yapılmıştır. Argon gazı atmosferinde tutularak grafit tüpün yüksek sıcaklıklarda yanması önlenmiştir.

AAS'de en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü Massmann tipi grafit fırındır (34). Bu sistemde de fırın içinden ve dışından sürekli inert gaz (azot veya argon) geçirilerek oksijenin yakma etkisi engellenmiştir. Tepkime vermemesi ve UV ışınını absorplamaması nedeniyle argon daha çok tercih edilir. Yüzey absorpsiyonunu önlemek için grafit tüpler prolize bir tabakayla kaplanmış olabilirler. Grafit fırın atomlaştırıcı tekniğini ve kimyasal tepkimeye bağlı atomlaşma mekanizmasını geliştirmek için araştırmalar yapıldığı açıklanmıştır (5-13,32). Kullanılan grafit fırın tiplerinden iki tanesinin şematik gösterilişi Şekil 2'de verilmiştir. Örnek çözeltisi fırına enjekte edildikten sonra uygulanan grafit fırın sıcaklık programı ile elementin atomlaşması sağlanır.



Şekil 2. Grafit fırın tipleri

Grafit fırınlar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve bu yüzden pahalıdır. Ancak alevli atomlaştırıcılara göre bazı üstünlükleri vardır.

- 1) Grafit fırınlarda çok az örnek hacimleri (5-50 μ l) yeterlidir. Alevde en az 1 ml hacim gereklidir.
- 2) Aleve püskürtülmesi zor olan viskoziteli yüksek sıvılar grafit fırınla analiz edilebilir.
- 3) Örnek hacimleri çok az olan rutin analizlere uygulanabilir.
- 4) Grafit fırın sistemi kapalı olup atom buharlarının OKL emisyon ışığı yolunda kalma süreleri fazladır (35). Bu sebeple alevli atomlaştırıcıya göre duyarlık 10^4 - 10^5 kat daha yüksektir, ng/g mertebesinde elementler tayin edilebilir.
- 5) Grafit fırınlarda atomik buharın kimyasal ve termal çevresi daha iyi kontrol edilir.
- 6) Vakum ultraviyole (UV) bölgede rezonans absorpsiyon piklerine sahip olan elementler de grafit fırınla tayin edilebilir.
- 7) Sinyal/gürültü oranı yüksek olduğundan gözlenebilme sınırı daha düşüktür (38).
- 8) Özellikle ısı etkisi ile kararlı oksitlerini oluşturan elementler için grafit fırınlarda buharlaşma ve atomlaşma alevi göre daha etkindir. Bunun nedeni, grafit fırın atomlaştırıcılarının hacimlerinin küçük olması, genişleyen alev gazları ile örneğin seyrelmemesi ve sıcak grafit içindeki indirgen ortamdır.

- 9) Grafit fırınlarda katı örneklerin doğrudan analizleri yapılabilir, fakat tekrarlanabilirlik iyi değildir.
- 10) İyi bir sıcaklık programlaması ile grafit fırında bazen uzun ve yorucu kületme işlemlerinden kurtulmak mümkün olabilir (39).
- 11) İşletme masrafları daha ucuzdur. Alevdeki alev gazları tüketimi ile karşılaştırıldığında daha az argon, grafit tüp ve elektrik tüketimi vardır (39).
- 12) Emniyetli işletme şartları mevcuttur. Çünkü patlayan alev gazları yoktur ve daha küçük numune hacimleri kullanıldığından daha az toksik dumanlar çıkar (39).
- 13) Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin analizleri için uygundur. Argon vakum UV bölgede absorpsiyon yapmazken alev gazları yapar (39).
- 14) Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir (39).

Grafit fırın atomlaştırıcılarda çok sayıda elementin (yaklaşık 70) yüksek duyarlılıkla, doğrulukla, hızlı ve basit olarak tayininin mümkün olması, kolay çalışabilmesi, ETAAS yöntemini jeolojik, biyolojik, çevre ve benzeri örneklerde uçucu eser elementlerin analizinde ideal hale getirmiştir.

Bunların yanısıra grafit fırının dezavantajları da vardır (39). Bunlar;

- 1) Analiz süresi uzundur. Tipik bir grafit fırın ısıtma programı süresi yaklaşık 2 dakika sürerken alevde 15 saniyedir.
- 2) Kesinlik zayıftır. Özellikle elle numune verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi değildir.
- 3) Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur. Kül etme sırasında tayin elementi kaybı olabilir.
- 4) Optimizasyon aleve göre daha zordur.
- 5) Pahalıdır.

2.4.3. Monokromatörler

Bütün spektrofotometrelerde ışık kaynağından örnek ortamına gelen ve geçen emisyon ışığının dalga boylarına ayrılması veya tayin elementi rezonans

hattının diğer hatlardan ayrılması, tayinler için çok önemlidir. Spektral hatları ayırmak için kullanılan en basit sistemler filtrelerdir. Fakat çok geniş band aralığına sahiptirler ve iyi ayırım yapamazlar. Çok basit spektruma sahip elementlerin analizinde kullanılabilirler.

Spektral hatları ayırmak için en çok monokromatörler kullanılmaktadır. AAS'de monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Monokromatörler genel olarak ışığın girdiği bir yarıklı, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarına ayıran prizma ya da şebekeler (optik ağı), odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptirler.

İlk ticari monokromatörler yansıma olmadan ışığın tamamen geçtiği cam veya kuvarz prizmalardan yapılmıştır. 1940 larda prizmaların yerine yansıtıcı ve geçirgen şebekeler kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek ayırıcılığa, daha geniş spektral aralığa, iyi ve basit dispersiyona sahip olmaları, UV, GB ve IR bölgelerinde de kullanıldıklarından şebekeler prizmalara tercih edilmektedirler. Pahalı olmaları ise dezavantajlarıdır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde spektral hatların ayrılması sadece monokromatöre bağlı olmayıp OKL' nin emisyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,002 nm) ve tayin elementinin rezonans absorpsiyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,005 nm) bağlıdır. Yapılan araştırmalardan spektrumu en karmaşık elementler için bile, 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğu görülmüştür.

2.4.4. Alıcılar (Dedektörler)

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran bir çok emisyon katotlarından (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan da çok sayıda ikincil elektronlar fırlar. Bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparlar

ve çok daha fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem böyle devam ederek sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır

Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve ışığı geçiren malzemenin cinsine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü katottur. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorpsiyonu, derişimi v.b. şeklinde okunur.

2. 5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Alevli ve grafit fırınlı AAS yöntemlerinde de diğer yöntemlerde olduğu gibi analizi yapılacak örnekler, standartlar ile karşılaştırıldığında örnek ve standartların özelliklerine göre atomlaşma ortamında farklı davranmaları sonucu girişimler ile karşılaşılır. Girişimin derecesi; girişimi oluşturan bileşenin çeşidine ve derişimine, analiz elementinin çeşidine ve derişimine, atomlaştırıcıya ve atomlaşma metoduna bağlıdır. Örnek ortamı bileşenlerine bağlı önemli girişimler (matriks girişimleri) kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olarak sınıflandırılabilir.

2.5.1. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşma esnasında buhar fazında absorpsiyon değerini değiştiren çeşitli kimyasal tepkimelerin oluşması ile meydana gelir. Alevli atomlaştırıcılarda, tayin elementinin oksijen ile tepkimeye girerek kararlı oksit oluşturması absorpsiyon değerinin gerekenden küçük olmasına neden olur.

Kimyasal girişimlerin iki nedeni vardır. Birincisi tayin elementinin moleküler halde buharlaşması veya zor eriyen, zor buharlaşan tuz oluşumudur. İkincisi ise oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında kolay buharlaşan (uçucu) bileşik oluşması sonucu ortamda uzun süre kalmaması ve atomlaşma veriminin düşmesidir.

Her elementin özelliklerine ve atomlaşma ortamına bağlı olan bazı kimyasal girişimler alev veya grafit fırının sıcaklığı artırılarak veya kimyasal çevre

değiştirilerek yok edilebilir. Böylece güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir. Kimyasal girişimleri gidermenin diğer yolları;

-Örnek ve standard çözeltilerin matrikslerinin birbirlerine benzetilerek aynı sinyali vermelerinin sağlanması,

-Tayin elementinin ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan örnek ortamından ayrılması,

-Girişim yapan iyonlarla daha sağlam yapı oluşturan maddeler ilave edilerek tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,

-Tayin elementi ile daha kararlı yapı oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen türlerden korunmasını sağlayan kompleks oluşturucuların ilave edilmesi,

-Standard ekleme yönteminin uygulanmasıdır.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğu için alevin özellikleriyle ilgili bazı girişimler görülmez. Grafit fırında oluşan girişimlerin içinde en önemlisi karbür oluşumudur. Grafit yüzeyle tayin elementi arasında karbür oluşumu bütün örnekleri benzer şekilde etkiler. Düşük ısıtma sıcaklıklarında örnek ortamında organik maddeler gibi parçalanmış diğer bileşenler de analiz elementi ile karbür oluşturabilir. Grafit yüzeyiyle tepkime sonucu oluşan girişim, grafit fırının uygun madde ile kaplanmasıyla önlenemez. Fakat karbür oluşumu önlenemez. Karbür oluşumu analizden önce uygulanan kimyasal işlemler ile yok edilebilir.

Kimyasal girişimlerden birisi de örnek yüksek derişimde tuz içerdiği zaman elementin absorpsiyon sinyalinde azalma olmasıdır. Doğal sularda, atık sularda ve biyolojik örneklerde belli miktarda tuz olabilir. Tuz etkisi ya tayin elementi ile grafit yüzey temasını zayıflatarak atomlaştırmayı geciktirme şeklinde ya da elementi kolayca atomlaştıran ortamdan uzaklaştırılması sonucu negatif bir etki şeklinde kendini gösterir. Optimum grafit fırın sıcaklık programının uygulanması ile girişim oluşturan matriksin uzaklaştırılması etkili ve kolay bir yoldur. Ancak bu her zaman mümkün olmayabilir.

2.5.2. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimler, örnek ve standard çözeltiler arasında viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözücü ve çözeltilerin fiziksel özelliklerinin farklı olması alevde sisleştirme işlemini etkiler. Fiziksel girişimler alevli sistemlerde püskürtme sırasında, grafit fırında ise örneğin enjekte edilmesi esnasında ortaya çıkar. Grafit fırında örnek 5-50 µl arasında enjekte edildiğinden fiziksel girişim az görülür.

Fiziksel girişimler, örnek ve standard çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu ya örneğin seyreltilmesiyle veya standard çözeltiyi de aynı matriks de hazırlayarak sağlanır ya da analiz elementi ekstraksiyon, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standartlarına benzeyen bir ortama alınır ve tamamıyla fiziksel girişimlerden kurtarılır. Fiziksel girişimleri yok etmek için en önemli yöntemlerden birisi de standard ekleme yöntemidir.

2.5.3. İyonlaşma girişimleri

Atomlaştırmalarda elementler sıcaklığa ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali beklenen değerden küçük çıkar.

İyonlaşma girişimlerini yok etmek için geliştirilen yöntemlerden en uygunu

$$M = M^+ + e^-$$

şeklinde gösterilebilen iyonlaşma dengesini sola kaydırmak için örneğe ve standard çözeltilere aşırı miktarda daha kolay iyonlaşan bir element eklenmesidir. Böylece meydana gelen aşırı miktardaki elektron, dengenin sola kaymasını sağlar ve tayin elementinin iyonlaşması azalır.

2.5.4. Spektral girişimler

Spektral girişim, tayin elementi hattının diğer elementlerin hatları ile çakışması sonucu ortaya çıkan bir girişimdir. AAS'de iki nedenden dolayı spektral girişim görülebilir. Birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında, uygun yarık

genişliğinde çalışılmazsa birden fazla elementin rezonans hattının aynı anda alıcıya (dedektöre) ulaşmasından kaynaklanır. İkincisi ise tayin elementi absorpsiyon hattının örnekdeki girişim oluşturan bileşenin veya başka bir elementin hattı ile çakışması sonucu oluşur (34,35). Bu durumda beklenenden daha fazla absorbands okunur ve analizde pozitif hatalara yol açar. Spektral girişimleri önlemek için ya girişim yapan element ortamdaki uzaklaştırılır ya da hassasiyetin azalmasına rağmen analiz elementinin başka bir hattı kullanılır.

2.5.5. Zemin girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde en önemli hata kaynaklarından birisi de atomlaşma hücresinde tayin elementinin absorpsiyon hattında, girişim oluşturan moleküllerin ve radikallerin absorpsiyon yapması ile OKL ışınının atomlaştırıcıdaki küçük partiküller tarafından saçılmasıdır. Bu durum alevli ve grafit fırınlı atomlaştırıcılarda önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren zemin girişimidir. Sonuçta tayin elementinin absorbands sinyali beklenenden daha büyük olup, yanlış sonuçlara sebep olur.

Işık kaynağından gelen ışın, atomlaşma ortamında element atomları ile birlikte ayrılmayan moleküller ve radikaller tarafından da absorplanabilir. Hatta bazen absorplayıcı moleküller, atomlardan daha fazla olabilir. Dolayısı ile absorbands etkileri de daha büyük olur.

Alevli atomlaştırıcılarda, buharlaşma ve tam olmayan yanmadan dolayı oluşan partiküllerin varlığında ışık saçılması ortaya çıkar. Bu daha çok yüksek tuz derişimlerinde önemlidir. Işığın saçılması ile dedektöre ulaşan daha az ışık absorpsiyonda artış gibi görülür.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıda analiz elementi yanında girişim oluşturan bileşiklerin moleküler haldeki buharları, radikalleri ve yüksek yoğunlukta duman oluşur. Bu moleküller, radikaller veya duman OKL ışınıni absorplarlar, keserler veya ışın saçılmasına sebep olarak absorbands değerlerinde değişikliklere yol açarlar. Grafit fırın duvarından kopan karbon parçacıklarınının ışığı saçması bu değişiklikleri daha da artırır. Girişim oluşturan bileşiklerin derişimi yüksek olduğunda bu özellik çok belirgin olarak ortaya çıkar. Moleküllerin absorpsiyon dalga boyları tayin elementininki ile çakıştığı zaman absorbands sinyali beklenen değerden daha büyük olur. Bu özellik

moleküler absorbands olarak adlandırılır. Gerçekte, ışık saçılması ve moleküler absorpsiyon birbirinden ayrılmaz, bileşik absorbands sinyali oluşturur ve bu absorbands, atomik absorpsiyon spektroskopisinde “zemin absorpsiyon” olarak adlandırılır.

Grafit fırınlı atomlaştırma metodunda ışın saçılması ve moleküler absorpsiyon, grafit fırın ısıtma programının kületme basamağı sıcaklığına çok bağlıdır. Kületme sıcaklığı yüksek değere ayarlandığı zaman, girişim oluşturan organik bileşenler ve düşük kaynama noktasına sahip inorganik bileşikler buharlaşarak uçar ve atomlaşma basamağında zemin absorpsiyonu düşer. Analiz elementinin buharlaşma sıcaklığı girişim oluşturan maddeninkinden çok farklı olmadığı zaman bu çeşit girişim herhangi bir grafit fırın ısıtma programı ile tamamen yok edilemez. Örnek çözeltilisine süblimleştirici madde eklenmesiyle tayin elementinin kületme ve atomlaşma sıcaklıkları düşürülebildiği gibi kararlaştırıcı maddenin eklenmesiyle tayin elementi termal olarak kararlı oksidine veya inter-metalik (alaşım) bileşiğine dönüştürülerek kületme sıcaklığı artırılabilir.

Zemin girişimlerini düzeltmek için geliştirilen yöntemler; çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması (Döteryum lambası yöntemi), Smith-Hieftje (ışık kaynağında self absorpsiyon) ve Zeeman etkisi (Zeeman hat yarılması) yöntemleridir.

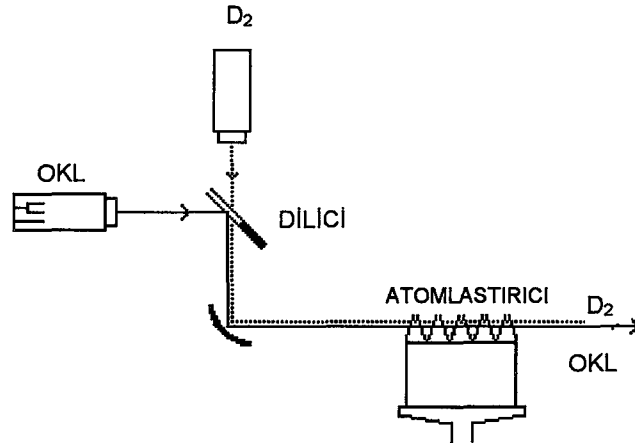
2.5.5.1. Çift hat yöntemi

Bu yöntemde iki tane ışık kaynağı (OKL) kullanılır. Bunlardan birisi ile tayin elementinin absorpsiyon hattında diğeri ile de bu hatta çok yakın bir dalga boyunda absorbands ölçülür. Birinci ölçüm tayin elementinin absorbandsı ile zemin absorbandsının toplamını, ikinci ölçüm ise sadece zemin absorbandsını verir. Bu değerler birbirinden çıkarıldığında sadece tayin elementinin absorbandsı elde edilir.

Çift hat yönteminde, moleküler absorpsiyonun sürekli ve geniş bir dalga boyu aralığına sahip olduğu düşünülerek zemin absorbandsının her iki dalga boyunda da eşit olduğu kabul edilir.

2.5.5.2. Sürekli kaynak kullanılması yöntemi (Döteryum lamba zemin düzeltme yöntemi)

Bu yöntemde çok dar hat genişliğinde (yaklaşık 0,002 nm) emisyon yapan oyuk katot lambası yanında sürekli ışık kaynağı olarak daha geniş aralıkta emisyon yapan döteryum lambası kullanılır. Döteryum lambasında uyarılmış döteryum moleküllerinin yaydığı ışık 190-400 nm aralığında olup, zemin düzeltmek için yeterli şiddete sahiptir. Sisteme yerleştirilen ve dönen bir ışık dilici vasıtasıyla bir oyuk katot lambasından gelen ışık, bir döteryum lambasından gelen ışık atomlaşma hücresinden alternatif olarak geçer (Şekil 3). Oyuk katot lambasından gelen ışın hem tayin elementi atomları hem de zemin tarafından absorplanır. Döteryum lambasının ışını ise sadece zemin tarafından absorplandığı kabul edilir. Çünkü geniş dalga boyu aralığına sahip döteryum lambası ışığının absorpsiyonuna, atomların etkisi çok azdır ve ihmal edilebilir ölçülerdedir. Fakat dar bir aralıkta atomik absorpsiyona zemin absorpsiyonunun etkisi büyüktür. Monokromatörden geçen her iki ışın aynı dedektöre düşer ve daha sonra elektronik olarak düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir. Yani döteryum ile ölçülen zemin absorpsiyonu, oyuk katot lambası ile ölçülen toplam absorpsiyondan çıkarılarak sadece tayin elementinin absorbansı elde edilir. Çok keskin piklere sahip zemin sinyalleri varken atomik absorpsiyonun olduğu dalga boyunda bir moleküler absorpsiyon yok ise negatif sonuçlar vermesi ve sadece UV bölgedeki hatlar için düzeltme yapabilmesi döteryum lambası zemin düzeltme yönteminin eksik yanlarıdır. Ayrıca döteryum lambasından ve oyuk katot lambasından gelen ışınların aynı yolu izlemelerini sağlamak da zordur.



Şekil 3. D₂ ve oyuk katot lambalarının spektrofotometredeki yerleşimleri

2.5.5.3. Smith-Hieftje yöntemi

Bu yöntemde tek ışık kaynağı kullanılarak zemin absorpsiyonu ölçülür (40,41). Lamba alternatif olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırılır. Düşük akımlı oyuk katot lambasının hattı dardır. Yüksek akımda ise self absorpsiyon nedeniyle hat genişler ve hemen hemen ikiye yarılr. Böylece düşük akımda toplam absorbans, yüksek akım uygulandığında da zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark tayin elementinin absorbansını verir.

Bu yöntemde gerekli elektronik değişimlerin spektrofotometrelere uygulanması zordur ve yüksek akım uygulanması nedeniyle lambanın ömrünün azalmasına neden olur.

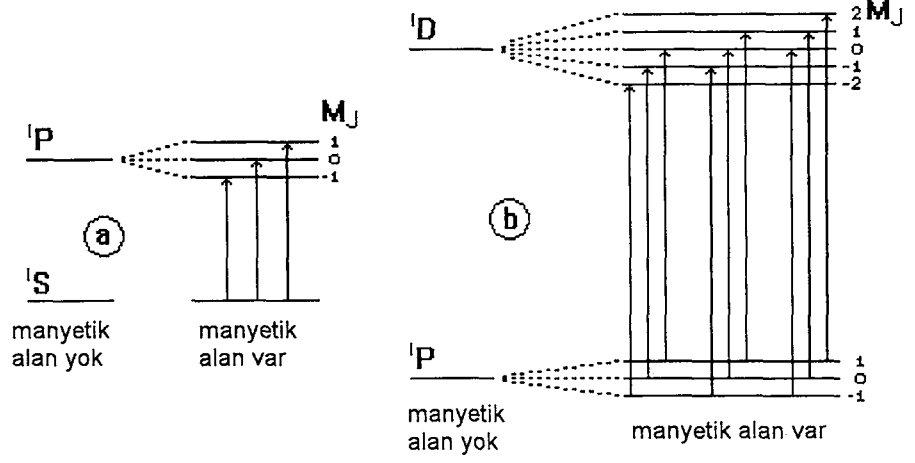
2.5.5.4. Zeeman etkisi yöntemiyle zemin düzeltme

Zemin girişimlerini düzeltmek için geliştirilen yöntemlerden birisi de Zeeman etkisi yöntemidir. Zeeman etkisi, ışık kaynağı (OKL) etrafına veya atomlaştırıcıya kuvvetli bir manyetik alan (yaklaşık 10 kG statik manyetik alan) uygulanarak lambanın emisyon hattı ya da atomların absorpsiyon hattının yarılarak bileşenlerine ayrılmasıdır. Böylece tek bir elektronik geçiş için birden çok emisyon veya absorpsiyon hattı meydana gelir. Hatlar birbirinden eşit uzaklıktadır ve her türlü atomik spektrum için geçerlidir (41-44).

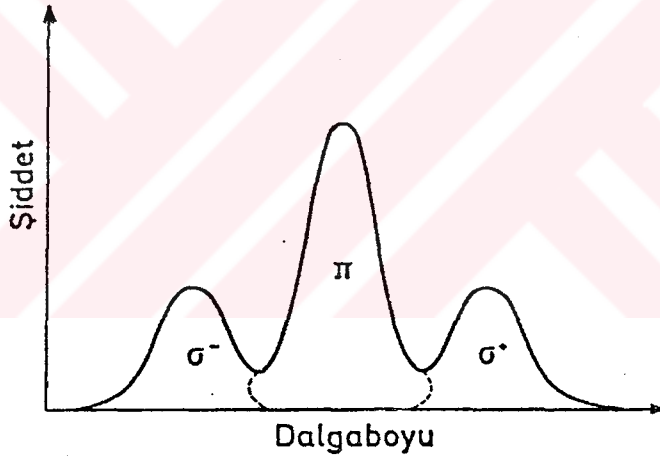
Zeeman yönteminde manyetik alan uygulandığı zaman singlet enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde spektral hatların üçe veya üçlü bileşenlere ayrılmasına normal Zeeman etkisi adı verilir. Singlet enerji seviyeleri dışındaki geçişlerde spektral hatların 2,4,6 veya daha fazla bileşenlerine ayrılması ise kuraldışı Zeeman etkisi olarak adlandırılır (Şekil 4). Kuraldışı zeeman etkisi ile piklerin genişliği ve hassasiyetleri değişse bile bileşenlerine yarılmalar temelde aynıdır.

Şekil 5'de görüldüğü gibi normal Zeeman etkisi ile spektral hat üçe yarılmıştır. Merkezdeki pik, π bileşeni olarak adlandırılır ve bu bileşen uygulanan manyetik alana paralel düzlemde polarize olmuştur. Dalga boyu tayin elementinin manyetik alan olmadığı zamanki orijinal dalga boyudur (π bileşeninin dalga boyu kaymaz). π bileşeninin iki yanında ve eşit uzaklıkta (0,001 nm) σ^+ ve σ^- bileşenleri yer alır. Bunlar uygulanan manyetik alana dik düzlemde polarize olmuşlardır ve her birinin şiddeti ise

π bileşeninin yarısına eşittir. Zeeman etkisi ile zemin girişimlerinin düzeltilmesinde π ve σ^\pm bileşenlerinin farklı yönlerde polarize olması özelliğinden yararlanır.



Şekil 4. Manyetik alan varlığında spektral hatların bileşenlerine ayrılması

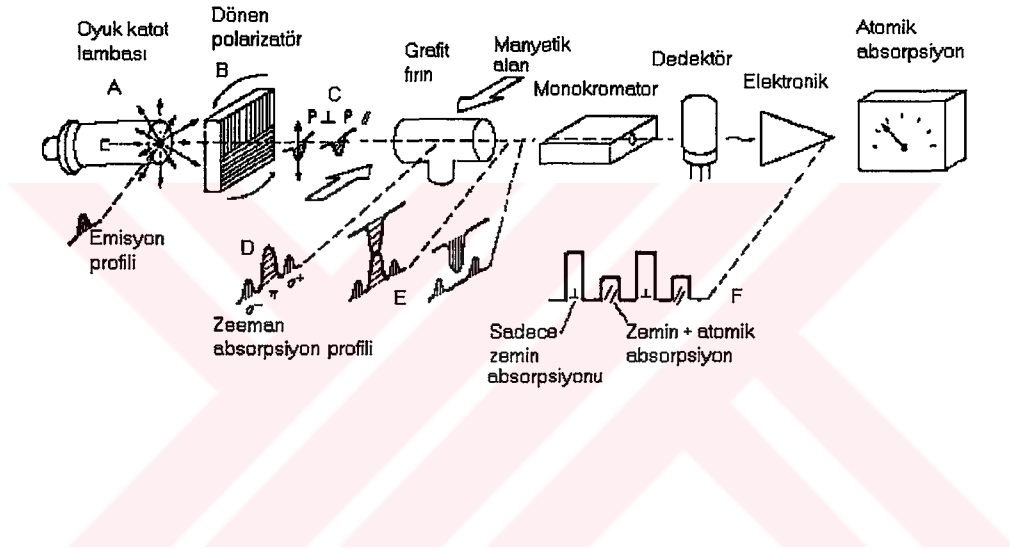


Şekil 5. Normal Zeeman etkisi ile atomik enerji düzeylerinin ayrılması

Manyetik alan ışık kaynağına uygulandığında lambanın önüne konan polarizatör ile π ve σ hatları sırasıyla atomlaştırıcıya gönderilir. π hattını atom ve moleküller absorplarken σ hattını sadece moleküller absorplar. İki ölçüm arasındaki fark tayin elementinin absorpsiyonudur. Manyetik alan lambaya uygulandığı zaman hassasiyette azalma görüldüğünden atomlaştırıcıya uygulanması ile zemin girişimlerini düzeltmede daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir (41,45).

Zeeman etkili GF-AAS cihazının detayları Şekil 6'da gösterilmiştir. Spektrofotometrelerin çoğu böyle düzenlenmiş ve zemin düzeltmede diğer

yöntemlerden daha doğru sonuç sağladığı gözlenmiştir. OKL (A) dan gelen ışın dönen polarizatörden (B) geçerek $P_{//}$ ve P_{\perp} bileşenlerine ayrılır (C). Manyetik alan uygulanan grafit fırındaki atomların eneji seviyeleri normal Zeeman etkisi ile üçlü bileşenlere yarılr (D). $P_{//}$ bileşeni; π hattı, matriks ürünleri ve moleküller tarafından absorplanır. P_{\perp} bileşeni ise matriks ürünleri ve moleküller tarafından absorplanırken atomlar tarafından absorplanmaz (E). $P_{//}$ ve P_{\perp} bileşenleri tarafından oluşturulan absorbans değerleri arasındaki fark alınarak tayin elementi için gerçek absorbans değeri bulunur (F) (41).



Şekil 6. Zeeman etkili zemin düzeltme sağlayan elektrotermal atomik absorpsiyon cihazının şematik gösterilişi

Zeeman zemin düzeltme yönteminin döteryum boşalım lambası zemin düzeltme yöntemine üstünlükleri şöyle sıralanabilir. Polarize Zeeman yönteminde;

a- Rezonans absorpsiyon pikinin dalga boyunda zemin absorpsiyonu doğru şekilde düzeltilir.

b- Döteryum boşalım lambasının optik düzlemindeki her iki ışık kaynağından yayılan ışın yolunun ayarlanması gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaz.

c- AAS ile ölçülen bütün elementler için zemin düzeltmesi yapılabilir.

d- Düzeltilme döteryum lambası yöntemi ile elde edildenden daha iyidir.

2.6. ETAAS İle Analizde Atomlaştırıcının Optimizasyonu

2.6.1 Kurutma basamağının optimizasyonu

Tekrarlanabilirlik ve analitik doğruluk, grafit fırın ısıtma programının kurutma basamağı sıcaklığına da bağlı olduğundan kurutma basamağı optimizasyonu önemlidir. Grafit fırın içine konan örnek çözeltisinin kül etme ve atomlaşma basamaklarında kaynamasını, buharlaşmasını ve sıçramasını önlemek için önce örnek kurutulur. Kurutma sıcaklığı yüksek değere ayarlandığı zaman örnek kaynamaya başlar. Yetersiz kuruyan örnek çözeltisi, kül etme ve atomlaşma basamaklarına çıkarıldığı zaman hızlı buharlaşma meydana gelir ve numunenin grafit tüpten veya kuvetten dışarı sıçramasına neden olur. Sonuçta tekrarlanabilirlik ve doğrulukta belirli derecede düşme olur.

Örnek sıçramasına bağlı kayıpları önlemek için kurutma basamağı sıcaklığı en uygun değerine ayarlanmalıdır. Sulu çözeltilerin; kan, serum, üre ve yüksek miktarda organik madde içeren ve yüksek viskoziteye sahip örneklerin sıçramasını, ani kaynama ve kabarcıklara bağlı difüzyonları önlemek için sıcaklık artış hızı önemlidir. Kurutma sıcaklığı çözücünün kaynama noktasına ayarlandığında örnekler yeterli miktarda kurumayabilir. Bundan dolayı son kurutma sıcaklığını çözücünün kaynama sıcaklığından % 20-30 daha yüksek değere ve kurutmaya başlama sıcaklığını da % 20-30 daha düşük değere ayarlamak gerekir. Sulu çözeltilerin analizinde kurutma basamağı sıcaklığının 70-130°C arasında seçilmesi uygun görülmüştür (38).

Çözeltinin kuruma süresi grafit fırına enjekte edilen çözelti miktarı ile doğru orantılıdır. Optimum kuruma zamanı örnek hacmine bağlı olarak değişir. Hacmi 10 µL olan standard çözeltinin kuruma zamanı yaklaşık 30 saniye alınabilir. Çözeltilerin çok iyi kuruması için optimum kuruma sıcaklığı ve zamanı seçilmelidir.

2.6.2. Kül etme basamağının optimizasyonu

Atomlaşma basamağında, tayin elementi yanında düşük kaynama noktasına sahip organik veya inorganik bileşenlerin buharlaşması ile oluşan girişimleri ve zemin absorbansını azaltmak ve yok etmek için örnek kül edilir. ETAAS'de tayin elementinin

duyarlılığı kül etme sıcaklığına bağlıdır. Yüksek kületme sıcaklığı seçildiği zaman, atomlaşma basamağında girişimler ve zemin absorbansı düşer ve duyarlılık artabilir. Ancak bu durumda tayin elementi de buharlaşabilir ve atomlaşma basamağında kütle kaybı olur. Bu nedenle kül etme basamağının sıcaklığı önemlidir. Tayin elementinin kül etme sıcaklığı, elementin kimyasal bileşimine ve ortamdaki diğer bileşenlere bağlıdır (38).

Tayin elementinin kaynama sıcaklığı girişim oluşturan bileşenlerinkinden çok farklı değilse, kül etme sıcaklığında tayin elementini kaybetmeden girişim oluşturan bileşenleri uzaklaştırmak güçtür. Özellikle ortamdaki girişim oluşturan ve zor buharlaşan inorganik bileşenleri uzaklaştırmak zordur.

Bu durumda, tayin elementi kaybedilmeden girişim oluşturan bileşenler sublimleştirilerek veya kül etme sıcaklığı artırılarak uzaklaştırılabilir. Kül etme sıcaklığının artırılabilmesi HNO_3 , H_2O_2 v.b. ilavesiyle tayin elementinin kararlı oksidi haline yükseltgenmesiyle mümkündür. Ancak yükseltgenin derişimi yüksek olduğu zaman duyarlılık düşebilir (38). Ayrıca bazı elementlerin oksitleri de uçucu olabilir.

Kül etme sıcaklıklarında uçucu elementlerin kütle kayıplarını önlemek için bu elementleri termal olarak kararlı inter-metalik bileşiklerine dönüştüren ortam düzenleyiciler (matrix modifiers) kullanılır.

2.6.3. Atomlaşma basamağının optimizasyonu

Analitik doğruluk tayin elementinin atomlaşma sıcaklığına doğrudan bağlıdır. Tayin elementinin tam atomlaşmasını sağlamak ve hassasiyeti artırmak için atomlaşma basamağı optimizasyonu gereklidir. Atomlaşma basamağında genel olarak sıcaklık belirli bir süre sabit tutulur. Ancak zemin absorbansının yüksek olduğu durumlarda aşağıdaki faktörlere bağlı olarak sıcaklığın sabit hızla artırıldığı sıcaklık programının kullanılması uygundur.

- Tayin elementi ile girişim oluşturan bileşenin kaynama sıcaklıkları çok farklı değilse,
- Girişim oluşturan bileşenin kaynama sıcaklığı tayin elementininkinden yüksek ise,
- Girişim oluşturan bileşenin buharlaştığı sıcaklıkta tayin elementinin kütle kaybı oluyorsa.

Her tayin elementinin optimum atomlaşma sıcaklığı ve zamanı ayarlanmalıdır. Atomlaşma basamağında ayarlanan genel koşullar kısaca özetlenmiştir.

- 2500°C'un altında atomlaşan Cd ve Pb gibi düşük erime noktasına sahip elementler için atomlaşma süresi 3-10 saniye arasında seçilmelidir. Yüksek atomlaşma sıcaklığı seçildiği zaman tayin elementlerinin atomlaşmaları artar, atomik buharın grafit fırında tutunma süresi azalır ve kalibrasyon eğrisinin lineerliği düşer (38).

- Erime noktası 2500°C'un üstünde olan V, Cr, Mo gibi elementler için atomlaşma süresi 10-15 saniye arasında seçilmelidir.

2.6.4. Temizleme basamağı sıcaklığı

Tayin elementinin atomlaşmasından sonra grafit tüp veya kuvetin iç yüzeyinde kirlenme olabilir ve bunun sonucu olarak doğruluk düşer. Yeni analizden önce grafitin iç yüzeyinde bir önceki örnekten oluşabilecek kalıntıları temizlemek gerekir. Temizleme sıcaklığı tayin elementinin atomlaşma sıcaklığına bağlı olarak en az 200°C daha yüksek değere ayarlanır. Temizleme süresi de kirlenmenin derecesine bağlı olarak 3-5 saniye arasında ayarlanmalıdır (38).

2.6.5. Gaz akışı

Grafit fırında inert gaz olarak Ar, Ne, He, Kr ve N₂ gazları kullanılabilir. N₂ gazı kullanıldığı zaman grafit fırında CN radikalleri oluşumuna bağlı olarak Al, Ba gibi elementlerin absorpsiyon değerlerinde düşme gözlenmiştir. Argon gazı ekonomik olarak en uygundur. Ar gazı, grafit fırına yaklaşık 300 mL/dakika hızla gönderilir. Gaz iki amaçla kullanılmaktadır.

a- İtici gaz olarak grafit tüpün dış yüzeyini sararak havanın oksijeni ile tüpün temasını keser, oksitlenmesini ve yüksek sıcaklıkta fırının yanmasını önler.

b- Taşıyıcı gaz olarak grafit tüpün veya küvetin uçlarından girip enjeksiyon deliğinden dışarı çıkar. Kurutma ve kül etme basamaklarında grafit fırından geçer, atomlaşma basamağında kesilir, temizleme basamağında tekrar geçirilerek grafitin iç yüzeyi temizlenir. Böylece atomlaşma basamağında zemin absorpsiyonunu düşürür.

2.7. AAS Metodu ile Kantitatif Analiz

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları, kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman, elektronların daha yüksek enerji seviyelerine geçişlerine bağlı olarak geniş bir aralıkta, farklı şiddetlerde ve dalga boylarında (180-1000 nm) absorpsiyon hatları oluşur. Absorpsiyon ölçümleri bu hatlarda yapılır. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu (rezonans hattı) belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Eğer bu dalga boyunda ortamda spektral girişim oluşturan başka element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı ve absorpsiyon şiddetinin yeterli olabileceği başka bir dalga boyu tercih edilir.

AAS'de kantitatif analiz, örnekdeki tayin elementi derişiminin standard çözeltilerle karşılaştırıldığı bağıl bir metod ile gerçekleştirilir. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementi atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları (çözelti ortamı, pH, v.b. gibi) ayarlanmalıdır. ETAAS'de uygun sıcaklık programı ve diğer parametreler belirlendikten sonra standartların ve örneğin aynı şartlar altında absorbansları okunur. AAS'de elementlerin kantitatif tayinleri için kalibrasyon grafiği ve standard ekleme metodları kullanılır.

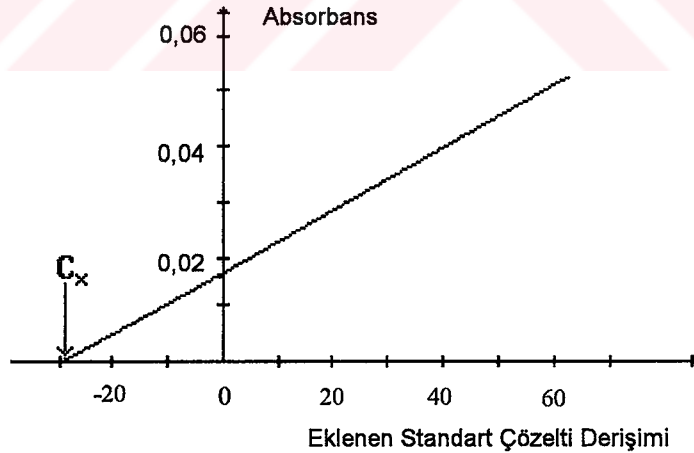
2.7.1. Kalibrasyon grafiği metodu

Lambert-Beer yasasına göre absorbansla derişim teorik olarak doğru orantılıdır. Absorbansı bilinen bir örneğin derişimi kolayca bulunabilir. Bunun için tayin elementinin saf tuzundan veya metalinden alınıp hazırlanan ve matriksi örneğe benzetilen standard çözeltilerin derişimlerine karşı okunan absorbansları grafiğe geçilir. Elde edilen doğrudan (kalibrasyon grafiği) absorbansı okunan örnek çözeltilisindeki tayin elementi derişimi bulunur. Örnek çözeltilisindeki tayin elementi derişimi, absorbansla lineer ilişkinin sağlandığı sınırlar içinde tutulur. Örnekler daha derişik ise seyreltilir. Standard çözeltiler genellikle 1000 ppm'lik standard stok çözeltilerden seyreltme yoluyla hazırlanır.

2.7.2. Standard ekleme metodu

Standard ekleme metodu, az sayıda örnek analizinin söz konusu olduğu durumlarda daha doğru sonuç elde etmek amacıyla, yapay olarak hazırlanması zor ya da mümkün olmayan, karışık matrislere sahip örneklerin analizlerinde tercih edilen bir metoddur. Örnekdeki tayin elementi derişiminin tayin sınırına yakın olması, zemin özelliklerinin çok karışık olması, ortamdaki diğer elementlerin veya moleküllerin kimyasal/fiziksel girişim göstermeleri ve standard çözelti özelliklerinin örnek çözeltisi özelliklerine benzetilemediği konumlarda kalibrasyon grafiğı metodu yerine standard ekleme metodu uygulanır.

Standard ekleme metodunda örnek, en az üç veya daha fazla eşit kısımlara ayrılır. Birinci kısım sadece çözücü ile belli bir hacme tamamlanır. Diğer kısımlara belirli ve artan miktarlarda standard çözeltiler ilave edilir. Tüm çözeltiler aynı hacme tamamlandıktan sonra absorbansları belirlenen dalga boyunda ölçülür. Eklenen standard çözeltilerin derişimlerine karşı ölçülen absorbans değerleri grafiğıne geçilir. Elde edilen doğrunun ekstrapolasyonu ile yatay eksenini kesen nokta örnek çözeltisindeki tayin elementinin derişimini verir (Şekil 7).



Şekil 7. Standard ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması

2.8. ETAAS' de Ortam Düzenleme alışmaları

ETAAS'nin duyarlılığı yüksek olduğundan jeolojik biyolojik, evre v.b örneklere eser miktarlarda element analizleri için tercih edilen metodlardan birisidir (13,46,47). Bir çok numunede  n zenginleştirme yapılmadan As, Bi, In, Pb gibi uçucu elementlerin doğrudan tayinleri yapılabilmektedir (48). Ancak örneğe bağlı olarak çeşitli problemler ile karşılaşılmaktadır. Örneklere ana bileşenin tayin elementine oranı kütlece 10^4 - 10^7 kadardır.  rnek, uçucu olmayan ortamda uçucu tayin elementi veya uçucu ortamda g  uçucu tayin elementi içerdiği gibi, uçuculukları farklı, girişim oluşturan kompleks bileşenleri, asitleri, organik maddeleri, v.b. de içerebilir. Ayrıca ortamdaki tayin elementinin k l etme ve atomlaşma sıcaklıklarında değerliği de değişebilir (47). Tayin elementinin uçuculuğuna ve örnek ortamına bağlı olarak atomik sinyalin düşmesine neden olan kimyasal girişimler oluşmakta ve problemler artmaktadır (46,47). Girişimleri yok etmek veya azaltmak için bazı yöntemler geliştirilmiş (46) olup ön zenginleştirme ve standard ekleme metodları önemli yaklaşımlardır (47).

Son yıllarda (1975'den günümüze kadar) ETAAS ile uçucu element içeren örneklere girişimleri azaltma ve yoketme yolları araştırılmış ve 'spektrokimyasal tamponlar' olarak adlandırılan kimyasal ortam düzenleyici reaktiflerin kullanılmaları yaygınlaşmıştır (32,48-53). Ortam düzenleyici terimi 'ortam/analiz elementi düzenleyicisi' (matrix/analyte modifier) olarak açıklanmış ve 'ortam düzenleyici' (matrix modifier) veya 'kimyasal düzenleyici' (chemical modifier) terimleri aynı anlamda sıklıkla kullanılmıştır (2).

Genellikle uçucu tayin elementi içeren çözeltiye, tayin elementi kütlesinin 10^2 - 10^6 katı kadar ortam düzenleyici reaktif ilave edilir. Ortam düzenlemenin amacı; tayin elementi ile ortam düzenleyicinin termokimyasal tepkimesine bağlı olarak analiz elementi ile intermetalik (alaşım) bağ oluşturarak maksimum k l etme sıcaklığına kadar tayin elementinin termal kararlılığını korumak ve kütle kaybını önlemektir (13,46,50,54,55). Böylece ortamda girişim oluşturan moleküllerin, radikallerin, partiküllerin veya bileşenlerin uçurulması sağlanır ve zemin girişimi azaltılır (49). Ortam düzenleyicilerin kullanılması ile ayrıca kimyasal evre de kontrol edilmektedir (10).

Tayin elementi içeren çözeltiliye ortam düzenleyici reaktif eklendiğinde tayin elementi ile etkileşimi iki şekilde olabilir. Birinci olarak NH_4NO_3 gibi buharlaştırıcı reaktiflerin eklenmesiyle ortam bileşenlerinin uçuculukları artırılarak kül etme basamağında ortamdaki uzaklaştırılmaları sağlanır ve zemin girişimleri azalır (56). İkinci olarak da ortam düzenleyici reaktif tayin elementi ile kararlı bileşik oluşturup onun uçuculuğunu düşürerek kül etme sıcaklığını artırır. Maksimum kül etme sıcaklığında tayin elementinde kütle kaybı olmadan ortamda girişim oluşturan bileşenler uzaklaştırılabilir.

Ortam düzenleyicilerin ilavesi ile tayin elementi ve örnek ortamı etkilenir, ancak tayin elementi daha çok etkilenir. Ortam düzenleyicinin tayin elementi üzerine en önemli etkisi termal kararlılık etkisidir ve bu etkinin nicel ölçümü, ortam düzenleyicinin bulunduğu ortamda tayin elementinin kül etme sıcaklığına bağlıdır. Diğer önemli etkiler kısaca aşağıda özetlenmiştir (2,3,57).

- a- Tayin elementi ile izomorf yapı oluşturarak atomlaşma esnasında absorpsiyon değerlerini sabit seviyede tutmak,
- b- Katı ve gaz fazlarında oluşan zemin girişimlerini azaltmak,
- c- Biyolojik örneklerde "kül etme yardımı" etkisi
- d- Kalibrasyonu kolaylaştırmak, duyarlılık, kesinlik ve doğruluğu artırmaktır.

ETAAS ile uçucu tayin elementlerinin termal kararlılıklarını artırmak ve ortamda oluşan girişimleri azaltmak için tantal gibi metal veya pirolitik karbon kaplamalı grafit tüpler, organik reaktifler, kararlaştırılmış sıcaklıklı platform (STP) (31,32) uygulamaları gibi farklı sistem ve yöntemler kullanılmış (5,10,23,49,58) ve gerçek örnek analizlerinde çeşitli ortam düzenleme çalışmaları yapılmıştır (3,57).

Tayin elementinin kül etme sıcaklığı ortam düzenleyiciye göre değişir. Ancak örnek ortamındaki girişimleri yok etmek için sadece tayin elementinin kül etme sıcaklığını artırmak yeterli olmayabilir (59). Uygun ortam düzenleyici kullanarak tayin elementinin kül etme sıcaklığını artırıp ortamdaki uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması, girişim oluşturan bileşenlerin termal hidrolizi, gerçek örneklerde olabilen tayin elementinin farklı absorpsiyon sinyallerinin düzeltilmesi (56) ve tayin elementinin kütle kaybını önlemek gerekir.

Analitik çalışmalarda amaç; bütün tayin elementlerine uygulanabilen, etkili universal ortam düzenleyiciler bulmak ve uygulamaktır. Bunlar tek bir madde olabildiği gibi karışık veya kompozit maddeler de olabilir. En iyi ortam

düzenleyicilerin bulunması ve uygulamaları için ortam düzenleyici ve tayin elementi mekanizmaları üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (5,49,58-63). Ancak uygun ortam düzenleyicileri seçmek için bazı değişkenlerin etkisini belirlemek gerekir. Bunlar;

- Tayin elementi absorpsiyonu üzerine ortam düzenleyici kütle oranının veya karışık ortam düzenleyicilerin kütle oranlarının etkisi,
- Ortam düzenleyicinin girişim oluşturan türlere etkisi,
- Ortam düzenleyicinin tayin elementinin farklı yükseltgenme basamaklarındaki absorpsiyon sinyallerine etkisi olarak özetlenebilir.

Ortam düzenleyici kütle oranının tayin elementi absorpsiyonuna etkisi önemlidir. Genel olarak ortam düzenleyici kütle oranı optimum değere kadar artırıldığı zaman tayin elementi üzerine termal kararlılık etkisi artar ve daha yüksek kütle oranlarında çalışılabilir. Optimum değerden fazla miktarda ortam düzenleyici kullanıldığında hassasiyet düşmektedir (24,28,56,59,64). Gerçek örnekler ile çalışıldığında kimyasal tepkimeler karışık olabileceği için ortam düzenleyici kütle oranı bir miktar daha artırılabilir ve grafit fırın koşulları optimum hale getirilebilir.

ETAAS ile örnek analizlerinde bazı ortam düzenleyiciler kullanılarak tayin elementlerinin termal kararlılıkları üzerine çeşitli deneyler yapılmıştır. Uygun ortam düzenleyiciler şu özelliklerde olmalıdır (5).

a-Tayin elementi ile kararlı bileşik oluşturarak kütle oranını 1000-1500°C' a kadar artırılabilir ve ortamda girişim oluşturan bileşenlerin uçurulmasını sağlamalıdır.

b-Grafit yüzeyi ile tepkimeye girmemelidir.

c-Çok sayıda tayin elementine uygulanabilmelidir.

d-Çok saf olmalı, tayin elementi veya girişim oluşturan bileşenleri içermemelidir.

e-Grafit tüpün kullanım ömrünü düşürmemeli ve aşındırıcı etki göstermemelidir.

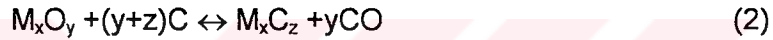
f-Tayin elementinin absorpladığı dalga boyunda veya yakınında zemin absorpsiyonu oluşturmamalıdır.

g-Tayin elementi ortam düzenleyici içinde homojen olarak dağılmalıdır.

Tayin elementi-ortam düzenleyici çiftlerinin birbirlerine benzerlikleri veya farklılıkları beklenebilir. Birinci durumda tayin elementi ortam düzenleyici ile izomorf yapı oluşturarak ortam düzenleyici içinde kuvvetlice tutulur. İkinci durumda ise tayin elementi ile ortam düzenleyici arasında elektronegatiflik farkına bağlı olarak kuvvetli

bağlar oluşur. Böylece, ortam düzenleyici tayin elementi ile intermetalik bağ oluşturarak onu hapseder ve ortam bileşenleri ile uçucu bileşikler oluşturmasını önler. Atomlaşma basamağından önceki sıcaklıklarda ortam düzenleyicilerin tayin elementleri ile izomorf yapı oluşturmaları ve katı faz tepkimelerine benzer davranış göstermeleri uygun ortam düzenleyicilerin araştırılmasında yardımcı olmuştur.

Ortam düzenleyiciler; kül etme sıcaklığında tayin elementleri ile termokimyasal tepkimelerine göre gruplara ayrılıp sınıflandırılmışlardır (2). Bu sınıflandırma da grafit yüzeyi ile ortam düzenleyici oksitlerin oluşabilen tepkimeleri için serbest enerji değişimi (ΔG°) hesaplanmıştır. Termodinamik değerlere göre ortam düzenleyiciler ve grafit yüzey arasında metal, karbür ve metal oksit oluşumu olmak üzere üç çeşit tepkime gözlenmiştir (2,3,50).



Tepkimelerin teorik termodinamik değerlerinin ($\Delta G \leq 0$) deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu ve ortam düzenleyici kullanarak tayin elementi kül etme sıcaklığının 2000°C'a kadar çıktığı gözlenmiştir (2,3,50). Ortam düzenleyici gruplar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

Grup 1; oksit / karbür oluşturan elementler (Mg,Ca,Sr,Ba, Sc,Y, La, Ce, Al) 1200-1300°C arasındaki sıcaklıklarda kolay erimeyen oksitlerini ve daha yüksek sıcaklıklarda karbür tuzlarını oluştururlar. Sulu ve seyreltik asitli çözeltilerde hidroliz olurlar, grafit tüpte aşındırıcı etki göstermişlerdir (2,3,50).

Grup 2; Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W ve Mn gibi metallerin oksitleri düşük sıcaklıklarda karbürlerine dönüşürler, sulu ve seyreltik asitlere karşı dayanıklıdır. Grafit tüpe karşı aşındırıcı etkileri azdır.

Grup 3; Ni, Cu, Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Ag ve Au ortam düzenleyicileri (soy metaller) düşük sıcaklıklarda elementlerine indirgenirler ve reaktivlikleri artar. Tayin elementlerinin bileşiklerinden ayrılmalarına yardımcı olurlar. Bu ortam düzenleyicilerin indirgenerek homojen olarak dağılımları, tepkimelerde katalizör olarak etki göstermeleri, element halinde reaktif olmaları sonucu tayin elementleri ile kuvvetli bağ oluştururlar (60,61).

Uçucu tayin elementleri Tablo 2'de gösterildiği gibi elektron dağılımlarına, bağ enerjilerine, erime noktalarına, iyonların Pearson sınıflandırmasına, oksitlerinin

asit/baz karakterlerine, grafit fırın kül etme basamağı sıcaklığında beklenen davranışlarına ve kullanılan ortam düzenleyicilere göre sınıflandırılmışlardır (2,3,50).

Uçucu tayin elementleri (Tablo 2) için kimyasal ortam düzenleyici olarak inorganik tuzlar ve soy metaller tercih edilmektedir (2,3,11,46,50). Çok kullanılan ortam düzenleyiciler Pd, Rh, Ru, Pt, Ir gibi soy metaller ve Ce, La, W, Mo, Ni, Mn gibi metallerdir (5,50,57). Soy metallerin ETAAS de tayinleri azdır. Soy metaller ve oksitleri kısmi indirgen durumdadırlar, erime ve kaynama noktaları yüksektir (11,46,49,50). Düşük sıcaklıklarda kolaylıkla indirgenerek uçucu tayin elementleri ile kararlı intermetalik bileşiklerini oluştururlar.

Tablo 2. Uçucu elementlerinin Sınıflandırılması

Uçucu Tayin Elementleri Grupları			
Analiz Elementi	As, Se	Pb, Bi, Te, Tl	Ga, Ge, In, Sb, Sn
Elektron Dağılımı	$s^2 p^n$ (n=3,4) As(III), Se(IV) (s^2) As(V), Se(VI) (d^{10})	$s^2 p^n$ (n=1-4) Pb(II), Bi(III), Te(IV), Tl(I) (s^2)	$s^2 p^n$ (n=1-3) Ga(III), In(III), Ge(IV) Sn(IV), Sb(V) (d^{10})
Bağ Enerjisi	$E_{M-M} \approx E_{M-O}$ (Yüksek)	$E_{M-O} > E_{M-M}$ (Düşük)	$E_{M-O} \gg E_{M-M}$
Element ve oksitlerinin erime noktası (°C)	Elementler/Oksitleri: 600 °C'un altında As Sublimleşir SeO ₂ Sublimleşir	Elementler: 450 °C 'dan düşük Oksitleri: 900°C dan düşük	Elementler: 937 °C dan düşük Oksitleri: 2000°C 'dan düşük
Analiz Elementleri iyonlarının Pearson sınıflandırması	Kuvvetli Asitler: As(III), Se(IV) Sınırdaki Bazları: AsO ₄ ⁻³ , SeO ₄ ⁻²	Yumuşak Asitler : Te(IV), Tl(I), Tl(III) Sınırdaki Asitleri: Pb(II), Bi(III)	Sert Asitler: Ga(III), In(III), Sn(IV), Ge(IV)
Oksitleri	Asidik	Bazik	Bazik: In ₂ O ₃ , GeO ₂ Amfoterik: Ga ₂ O ₃ , SnO ₂ , Sb ₂ O ₃
Kütleme sıcaklığında analiz elementinin grafit fırında beklenen yapısı	Ortam düzenleyiciye bağlıdır	Kolayca elementel yapıya indirgenir	Oksitleri halinde olup indirgenmeleri zordur
Ortam düzenleyici Örnekleri	Karışık ortam düzenleyiciler W ~V> Mo> Zr Ru≥ Rh> Pd Sc> Y> La >Ce	Karışık ortam düzenleyiciler Ru≥ Rh> Pd W ~Mo ~ Zr >V Sc> Y> La >Ce (Bi ve Te hariç)	Karışık ortam düzenleyiciler W >Mo≥ V> Zr (Ge hariç) Sc≥ Y≥ La Ru~ Rh ≤Pd

İnorganik ortam düzenleyiciler ile birlikte indirgen reaktif olarak askorbik asit, tartarik asit, sitrik asit, okzalik asit, EDTA gibi organik asitler, H₂, H₂+Ar, CO ve CO₂ gibi aktif gazlar kullanılmaktadır (11). Organik asitler (46) kullanıldığı zaman, örnek çözeltisinin düşük sıcaklıklarda termal bozunması sonucu tayin elementinin atomik buhar oluşumu hızlanır ve uçucu olmayan ortamdaki ayrışmaları kolaylaştırır. Soy metal ortam düzenleyiciler ile birlikte indirgen maddelerin kullanılması aynı zamanda kimyasal girişimlerin azaltılmasında yardımcı olur (46,49). Organik asitler yükseltgenerek ortam düzenleyici ve tayin elementi, metal oksitlerin indirgenmelerini hızlandırır (46) ve örnek çözeltisinin yüzey gerilimini düşürürler.

Uçucu tayin elementleri üzerine en iyi termal kararlılık etkileri karışık ortam düzenleyiciler ile olmaktadır (9). W-Pd, Mo-Pd, Ni-Pt, V-Pd, Mg-Pd gibi çoğu karışık ortam düzenleyici bileşenleri arasında izomorfizm vardır (2,3,50,65). Karışık ortam düzenleyiciler kuvvetlendirici etki gösterirler ve çok az ortam düzenleyici kütlesi ile daha yüksek kütleme sıcaklıklarına ulaşmayı sağlarlar. Uçucu elementler için karışık ortam düzenleyicilerin termal kararlılıkları (5) tek ortam düzenleyicilere eşit veya daha yüksektir (2,3,9,50).

2.8.1. Ortam düzenleyiciler ile yapılan çalışmalar

Ortam düzenleme tekniği ilk olarak Ediger ve arkadaşları (53) tarafından önerilmiş, uçucu tayin elementleri içeren örneklerin ETAAS ile tayinlerinde önemli rol oynadığı ve kimyasal girişimlerde azalma olduğu gözlenmiştir. Ediger florür, sülfat veya fosfat eklenmesiyle Cd'un kül etme sıcaklığının arttığını gözlemiştir. Ortam düzenleyici olarak kullanılan nikelin As ve Se'un uçuculuklarını düşürerek kül etme sıcaklıklarını artırdığı ileri sürülmüştür. Ayrıca deniz suyu örneklerine NH₄NO₃ ekleyerek düşük sıcaklıklarda tayin elementi uçurulmadan NaCl'ün uçuculuğu artırılmıştır (46,50,53).

Tsalev ve arkadaşları (6,9,10,12) tek ve karışık ortam düzenleyici kullanarak uçucu elementlerin termal kararlılıkları üzerine karşılaştırmalı çalışmalar yapmışlardır. As, Ge, In, Pb, Sb, Se, v.b. gibi uçucu tayin elementleri üzerine Pd, Rh, Ru tek ortam düzenleyicilerin termal kararlılık etkileri karşılaştırılmış, soy metaller ile birlikte askorbik asit gibi indirgen maddelerin varlığında uçucu

elementlerin kül etme sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir (6). Pd, Rh, Ru, Ce, V, W, PO_4^{-3} , W+Pd, Ce+Pd, V+Pd, W+ PO_4^{-3} gibi tek veya karışık ortam düzenleyicilerin uçucu tayin elementleri üzerine termal kararlılıkları karşılaştırıldığında karışık ortam düzenleyicilerin termal kararlılık etkilerinin daha iyi olduğu ve tayin elementlerinin kül etme sıcaklıklarının tek ortam düzenleyicilere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Uçucu tayin elementleri üzerine tek veya karışık ortam düzenleyicilerin kütle oranlarının etkisi araştırılmıştır (9,10,12).

Slaveykova ve arkadaşları (3) tek ve karışık ortam düzenleyicileri, As, Se, Pb, Bi, Sb, Ga ve In gibi uçucu tayin elementleri ile olan kimyasal tepkimelerine, ortam düzenleyicilerin tayin elementleri üzerine termal kararlılıklarına ve grafit fırındaki etkilerine göre sınıflandırmışlardır.

Shan ve arkadaşları (13,27,61) Pd ortam düzenleyicisini kullanarak ETAAS ile kurşun-çinko filizleri ve manyetik piritlerde In tayini için metod geliştirmişlerdir. Nehir yatağı ve kömür tozu örneklerinde Pd varlığında In'un kül etme sıcaklığı $1200^{\circ}C$ bulunmuş ve yüksek hassasiyet sağlanmıştır (28).

Bi ve Pb'un ETAAS ile tayinlerinde Pd ortam düzenleyicisinin x-ışını fotoelektron spektrometrik çalışmaları yapılmış, Pb-Pd ve Bi-Pd bağ enerjileri, tayin elementleri atomlaşmadan önce ölçülmüş ve Pb-Pd ve Bi-Pd bağlarının olduğu açıklanmıştır (61). Jeolojik ve biyolojik örneklerde Pd varlığında As'in kül etme sıcaklığının $1300^{\circ}C$ a kadar çıktığı ve hassasiyetin Ni ortam düzenleyicisi kullanılmasına göre % 50 daha yüksek olduğu bulunmuştur (13). Shan ve arkadaşları (13,27), nitratları veya klörürleri halindeki Pd elementini uçucu tayin elementleri için universal ortam düzenleyici olarak önermişler (48) ve analitik uygulamalarda kullanılmıştır (4,5,11,13,27,46).

Hinds ve arkadaşları (24,66) ETAAS ile jeolojik örneklerde Pb tayini için Mg, $Pd(NO_3)_2$, $PdCl_2$, PO_4^{-3} , $Mg-PO_4^{-3}$ ve $Mg-Pd(NO_3)_2$ ortam düzenleyicilerin termal kararlılıkları karşılaştırılmış ve Pd-Mg karışık ortam düzenleyicisi uygun bulunmuştur. $Pd(NO_3)_2+Mg(NO_3)_2$ karışık ortam düzenleyicisinin kütle oranları $15 \mu g Pd+1,5 \mu g Mg$ iken $PdCl_2+Mg(NO_3)_2$ karışımının optimum kütle oranları $0,6 \mu g Pd+1,0 \mu g Mg$ olarak elde edilmiştir.

Anwari ve arkadaşları (67) ETAAS ile % 15 (m/m) NaCl içeren jeolojik örnek ortamında Ge tayininde girişim etkileri için Zn ve Ni perkloratları, nitratları, nitrik asit

ve amonyum nitrat ortam düzenleyicilerini kullanmışlardır. $Ni(ClO_4)_2$ 'ın uygun ortam düzenleyici olduğunu ve % 99 Ge kazancı sağladığını açıklamışlardır.

Welz ve arkadaşları (5,23,48,68) su ve hava örneklerinde uçucu elementlerin tayinleri için Pd-Mg(NO₃)₂ karışık ortam düzenleyicisini kullanmışlar ve bu karışımın Pd veya Mg a göre daha etkili olduğu ileri sürülmüş, daha yüksek kül etme sıcaklıkları sağlanmış ve duyarlılığın daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Volynsky ve arkadaşları (21) sodyum klörür tuzu ortamında uçucu tayin elementleri için Pd elementinin klörür, nitrat, sulfat, asetat gibi farklı kimyasal bileşiklerinin duyarlılıklarını araştırmış ve amonyum dioksalatopalladium(II)un daha iyi ortam düzenleyici olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Bin ve arkadaşları (8) Pb içeren örnek de sulfat iyonlarının girişimlerini indirgemek için Pd-Sr karışık ortam düzenleyicileri kullanılmış, Pb'un kül etme sıcaklığı 1300°C a kadar çıkarılmış ve geliştirilen metod ile deniz suyunda ng/mL seviyesinde Pb tayini yapılmıştır.

Niskavaara ve arkadaşları (47) ETAAS ve HNO₃, Cu, Ni, Mo ve Pd gibi farklı ortam düzenleyiciler kullanılarak jeolojik örneklerde Sb tayini çalışması yapmışlar ve en iyi sonuçlar Pd ortam düzenleyicisi varlığında elde edilmiştir. Pd varlığında Sb'un kületme sıcaklığı 1300°C a çıkılmış ve kütle kaybı gözlenmemiştir.

Frech ve arkadaşları (64) ETAAS'de As, Cd, Pb, Se ve Ag elementlerinin duyarlılığı üzerine Pd,Cu,Ni ve Pd-Mg(NO₃)₂ ortam düzenleyici kütlelerinin ve sıcaklık değişimlerinin etkisini incelemişlerdir. Massmann-tipi atomlaştırıcı kullanılmış ve fazla miktarda ortam düzenleyici kütleleri kullanıldığı zaman, tayin elementi hassasiyetinde düşme gözlenmiştir.

Byrne ve arkadaşları (69) gaz fazı termodinamik denge modeli ile Pb absorbansına askorbik ve okzalik asit ilavelerinin etkilerini araştırmış ve askorbik asit varlığında Pb elementinin kül etme sıcaklığını okzalik asit varlığında bulunandan daha yüksek bulmuşlardır. Çünkü askorbik asidin H₂,CO, CO₂ gibi ürünlerinin derişimleri ve basınçları okzalik asitten fazla bulunmuştur.

Dahl ve arkadaşları (11) radyoaktif taşıyıcı tekniğini kullanarak ETAAS ile biyolojik örneklerde antimonun termal kararlılığı için Pd,Rh,Ru,Pt soy metalleri ve bunların karışımlarını askorbik asit ile birlikte kullanarak Sb'un kül etme sıcaklıklarını karşılaştırmış ve karışık ortam düzenleyici+askorbik asit varlığında Sb'un kül etme sıcaklığını daha yüksek bulmuştur.

Bugüne kadar ortam düzenleme üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Özellikle Pd ve Pd içeren ortam düzenleyiciler konusunda çok sayıda çalışma varken Rh, Ru, Pt ve W'in ortam düzenleyici olarak kullanıldığı çalışmalar pek fazla değildir (6, 9, 29, 53, 70). Ayrıca genelde belirli elementler için belirli ortam düzenleyiciler münferit çalışılmış ve sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada ise dört adet uçucu element için (Pb, Bi, In, Sb) otuz dört farklı karışım ve yedi tek element (Pd, Rh, Ru, Pt W, Mo, Ni) ortam düzenleyici olarak denenmiş, bunların optimum miktarları ve karışım oranları belirlenerek kül etme sıcaklıklarına etkileri sistematik olarak incelenmiştir. İndirgen madde olarak da tartarik asit ve askorbik asit organik reaktiflerinin etkileri incelenmiştir.

Belirlenen uygun ortam düzenleyiciler, sentetik tuzlu sular da Bi, In, ve Pb ile jeolojik örneklerde Bi ve Pb tayinlerine uygulanarak metodun doğruluğu ve kesinliği belirlenmiştir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Bu çalışmada Hitachi 180/080 model Zeeman atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Atomlaştırıcı olarak Hitachi 180/0780 model grafit fırın, Hitachi pirolitik karbon kaplamalı ve kaplamasız grafit tüpler (P/N-180/7444, P/N-180/7400), grafit kuvetler (P/N-180/7402) ve taşıyıcı gaz olarak da argon gazı kullanılmıştır. Örnek injeksiyonu Hitachi 170/0126 model otomatik örnek alıcısı ile yapılmıştır. Dedektörden gelen sinyaller ve ortalamaları Hitachi 180/0205 model bilgisayar ile değerlendirilmiştir. Aletsel parametreler cihazın kataloğunda verilen değerlere ayarlanmıştır. Işık kaynağı olarak tek elementli Hitachi model oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Çalışılan Bi, In, Pb ve Sb elementleri için deneysel parametreler Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Çalışılan elementler için deneysel parametreler

Element	Dalga boyu, nm	Yarık aralığı, nm	Lamba Akımı, mA
Bi	306,8	1,3	12,5
In	325,6	1,3	12,5
Pb	283,3	1,3	7,5
Sb	231,2	0,4	12,5

3.2. Reaktifler

Deneylerin tamamında Elgastat tipi C114 distilasyon cihazında iki defa damıtılmış ve iyon değiştiriciden geçirilmiş su kullanılmıştır. Bütün çözeltiler analitik saflıktaki reaktiflerden bu su kullanılarak hazırlanmıştır. Seyreltmeler, gerektiğinde Transferpette otomatik pipet ile deneylerden hemen önce yapılmıştır.

3.2.1. Palladyum (II) stok çözeltisi, 2000 mg L⁻¹'lik

0,335 g palladyum klorür (PdCl₂, Merck) 20 mL % 15 (v/v)'lik HCl (Merck) de çözülmüş, yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmış ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.2. Rodyum (III) stok çözeltisi, 2000 mg L⁻¹'lik

0,518 g rodyum klorür ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) 20 mL % 15 (v/v)'lik HCl de çözülmüş, yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmış ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.3. Rutenyum (III) stok çözeltisi, 2000 mg L⁻¹'lik

0,429 g rutenyum klorür ($\text{RuCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, Merck) 20 mL % 15 (v/v)'lik HCl de çözülmüş, yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmış ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.4. Platinyum (IV) stok çözeltisi, 2000 mg L⁻¹'lik

0,456 g amonyumheksakloroplatin ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Aldrich) 20 mL % 15 (v/v)'lik HCl de çözülmüş, yaklaşık 3 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmış ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5. Tungsten (V) stok Çözeltisi, % 0,4 (m/v)'lik

0,401 g toz W metali (eimer and Amed) 2 mL % 30 (m/m)'luk H_2O_2 (Merck) de çözümlenerek hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Molibden (VI) stok Çözeltisi, 4000 mg L⁻¹'lik

0,676 g molibdik asit (H_2MoO_4 , Merck) % 1 (v/v)'lik amonyaklı suda çözümlenerek hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.7. Nikel (II) stok çözeltisi, 6000 mg L⁻¹'lik

2,972 g nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) 1 mL derişik HNO_3 (Merck) ve bir miktar suda çözümlenerek hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.8. Tartarik Asit (TA) çözeltisi, % 4 (m/v) 'lik

0,402 g tartarik asit ($C_4H_6O_6$, A.C.S., toz) bir miktar suda çözülüp hacmi su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Tartarik asit çözeltisi deneyden hemen önce günlük hazırlanmıştır.

3.2.9. Bi, In, Pb ve Sb standard çözeltileri, 1000 mg L⁻¹'lik

Ticari olarak piyasada bulunan 1000 mg L⁻¹'lik Bi, In, Pb ve Sb standard çözeltileri (BDH) kullanılmıştır. Gerektiğinde, Bi, In ve Pb çözeltileri % 0,2 (v/v)'lik HNO₃ ile, Sb ise % 0,3 (v/v)'lik H₂SO₄ (Merck) ile seyreltilmiştir.

3.3. Bi, In, Pb ve Sb için Optimum Grafit Fırın Sıcaklık Programının Belirlenmesi

1 mL tek veya karışık ortam düzenleyiciye (400 µg mL⁻¹ Pd veya 400 µg mL⁻¹ Pd + 2000 µg mL⁻¹ W gibi) 1 mL belirli derişimdeki tayin elementi (absorbansı 0,05 olacak şekilde) eklenmiştir. Tayin elementlerinin atomlaşma ve temizleme sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda tutulma süreleri sabit tutulmuş diğer parametrelerin sıcaklık artış ve tutulma süreleri ön denemelerle değiştirilerek en yüksek absorbans değerine ulaşılan sıcaklık değerleri ve süreleri belirlenmiştir. Bu ön denemeler tayin elementleri için ayrı ayrı tekrarlanmış ve bulunan parametre değerleri deneyler süresince kullanılmıştır. Çalışılan uçucu elementler için belirlenen optimum grafit fırın sıcaklık programı Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Çalışılan uçucu elementler için optimum şartlara ayarlanan grafit fırın sıcaklık programı

Basamak	Sıcaklık(°C)	Sıcaklık Artış Süresi(s)	Tutulma Süresi (s)	Ar Akış Hızı (ml/dakika)
Kurutma-I	80-130	30	-	300
Kurutma-II	130-300	15	15	300
Kül etme	300-Değişken ^a	30	30	300
Atomlaşma	Değişken ^b	-	7	0
Temizleme	2650	-	3	300

^a: Tablo 5 de verilmiştir.

^b: Atomlaşma sıcaklıkları; Bi, In ve Pb için 2000°C; Sb için 2400°C

Örnek hacmi: 20µl

3.4. Ortam Düzenleyicilerin Tayin Elementleri Üzerine Termal Kararlılık Çalışmaları

Bi, In, Pb ve Sb uçucu elementlerinin ETAAS de termal kararlılıklarını artırarak girişimlerden kurtulmak ve doğru sonuçlar elde etmek için Pd, Rh, Ru, Pt, W, Mo, Ni ve bunların çeşitli karışımları ortam düzenleyici olarak denenmiştir. Tek ve karışık ortam düzenleyicilerin tayin elementleri üzerine termal kararlılık etkileri sistematik olarak araştırılmış ve en uygun ortam düzenleyicilerin belirlenmesine çalışılmıştır. Metalik ortam düzenleyicilere ilaveten indirgen madde olarak da tartarik asit kullanılmıştır.

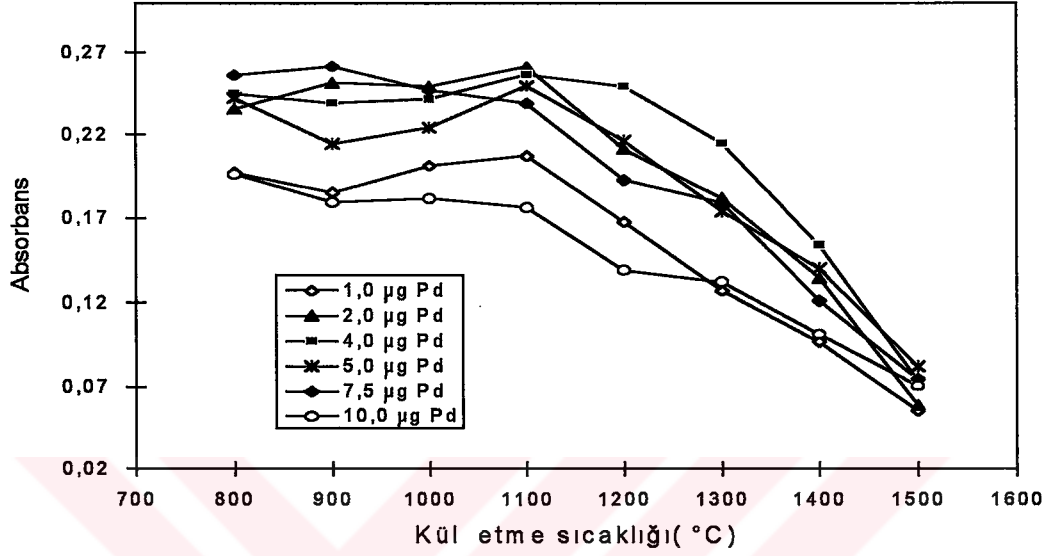
Çalışmada öncelikle ortam düzenleyici olarak denen elementlerin ve karışımlarının miktarlarının kül etme sıcaklığına etkileri incelenerek en uygun ortam düzenleyici miktarları ve tayin elementlerinin kaba kül etme sıcaklıkları belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen miktarlarda ortam düzenleyiciler kullanılarak tayin elementlerinin hassas kül etme sıcaklıkları bulunmuştur.

3.4.1. Tek ve karışık ortam düzenleyici kütlelerinin etkisi

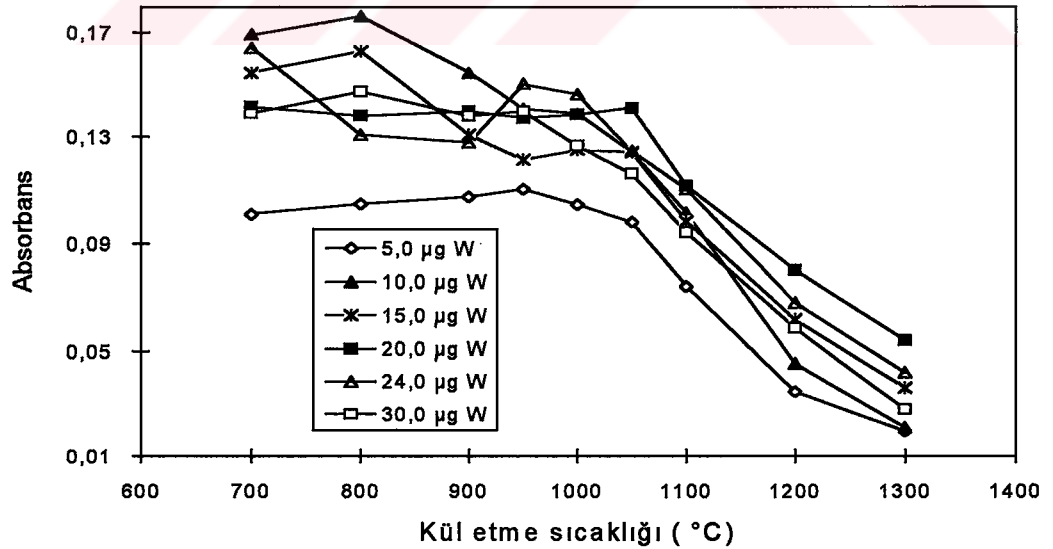
Uygun değerlerde absorbands sinyali (0,050 abs. biriminin üzerinde) elde etmek için ön denemelerle 1 mL 20-200 ng mL⁻¹ derişim aralığında hazırlanan tayin elementleri 1 mL uygun derişimdeki tek veya karışık ortam düzenleyici çözeltilerine konmuştur. Tablo 4 de verilen sıcaklık programı kullanılarak her bir çözeltilinin absorbands değerleri ölçülmüştür. Bu denemeler sonucunda 60 ng mL⁻¹ (1,2 ng/20 µL) Bi, 50 ng mL⁻¹ (1,0 ng/20 µL) In, 60 ng mL⁻¹ (1,2 ng/20 µL) Pb ve 40 ng mL⁻¹ (0,8 ng/20 µL) Sb derişimleri ile yeterli absorbands değerleri elde edilmiştir. Bundan sonraki termal kararlılık çalışmalarında aynı derişimlerde tayin elementleri kullanılmıştır.

Tek ortam düzenleyici kütlelerinin Bi, In, Pb ve Sb elementlerinin absorbandslarına ve kül etme sıcaklıklarına etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, 20 µL örnek hacminde, kütleleri 0,5-15 µg (25-750 µg/mL) Pd, Rh, Ru ve Pt; 5-40 µg (250-2000 µg/mL) arasında olan W, Mo veya Ni ortam düzenleyicileri ve yukarıda belirlenen derişimlerde tayin elementleri çözeltileri birlikte hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler için atomlaştırıcıda düşük kül etme sıcaklıklarından başlayarak

absorbans/kül etme sıcaklığı eğrileri elde edilmiştir. Pd'un Bi üzerine ve W'in Pb üzerine etkisi örnek olarak Şekil 8a ve 8b'de gösterilmiştir. Benzer eğriler çalışılan bütün ortam düzenleyiciler için de elde edilmiştir.

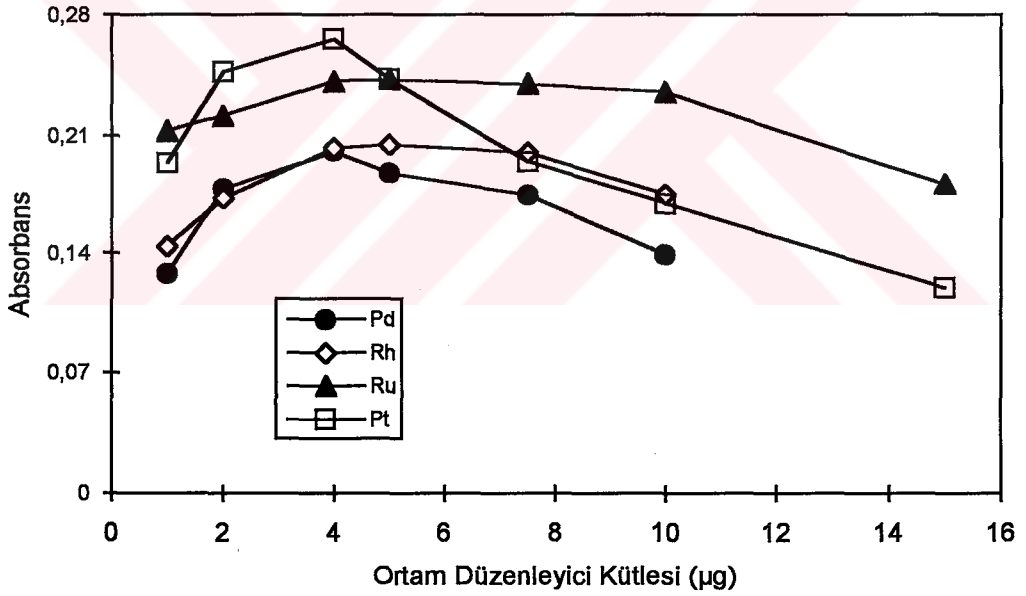


Şekil 8a. Palladyum ortam düzenleyici kütlesinin Bi (60 ng mL⁻¹) absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi, 20 µL'lik hacimde 50-500 µg mL⁻¹ Pd

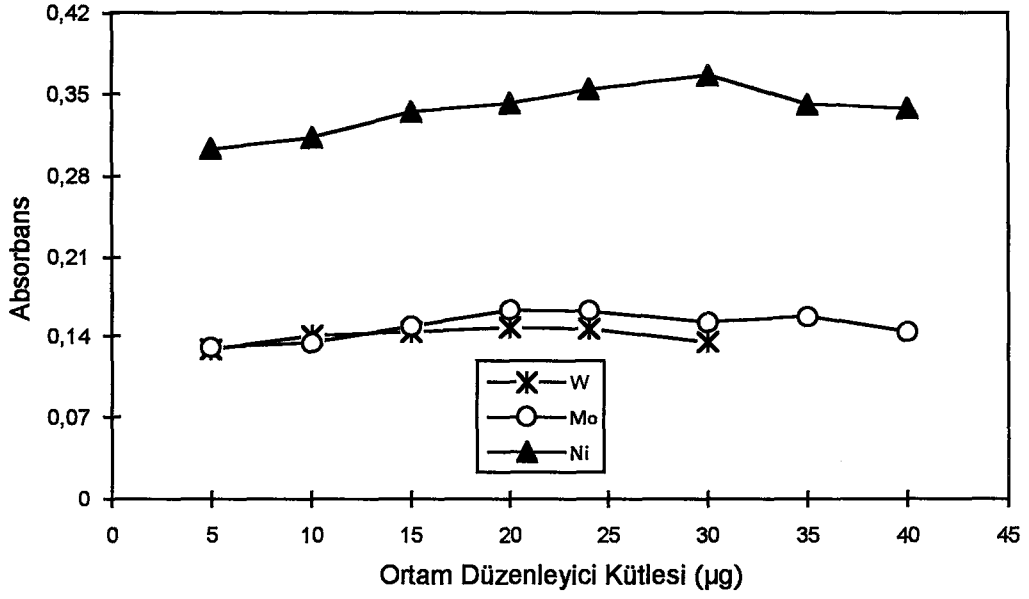


Şekil 8b. Tungsten ortam düzenleyici kütlesinin Pb (60 ng mL⁻¹) absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi, 20 µL'lik hacimde 250-1500 µg mL⁻¹ W

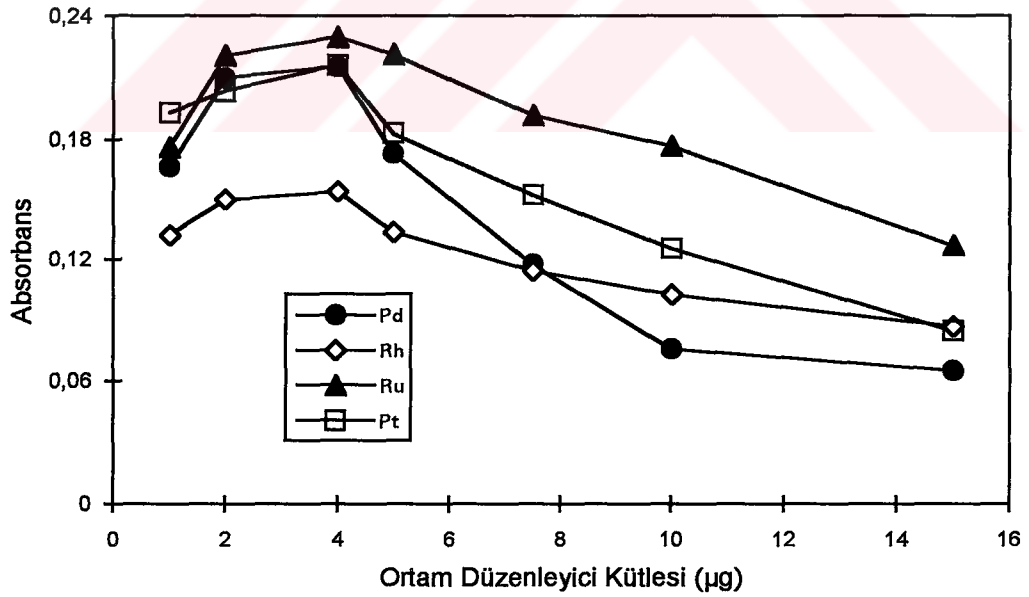
Bu eğrilerden tek ortam düzenleyici varlığında tayin elementinin maksimum kül etme sıcaklığı bulunduğu gibi, o sıcaklıkta tayin elementinin absorbansına etki eden ortam düzenleyicilerin optimum kütleleri de bulunmuştur. Ayrıca, ortam düzenleyici varlığında tayin elementlerinin maksimum kül etme sıcaklıklarında, ortam düzenleyici kütlelerinin tayin elementlerinin absorbanslarına etkileri tekrar araştırılmış ve Şekil 9a-11b' de gösterilen eğriler elde edilmiştir. Bu eğrilerden Pd, Rh, Ru ve Pt için 4 µg; W veya Mo için 20 µg; ve Ni için 30 µg kullanıldığı zaman Bi, In ve Pb elementlerinin maksimum kül etme sıcaklıklarında en yüksek absorbans sinyalleri gözlenmiştir.



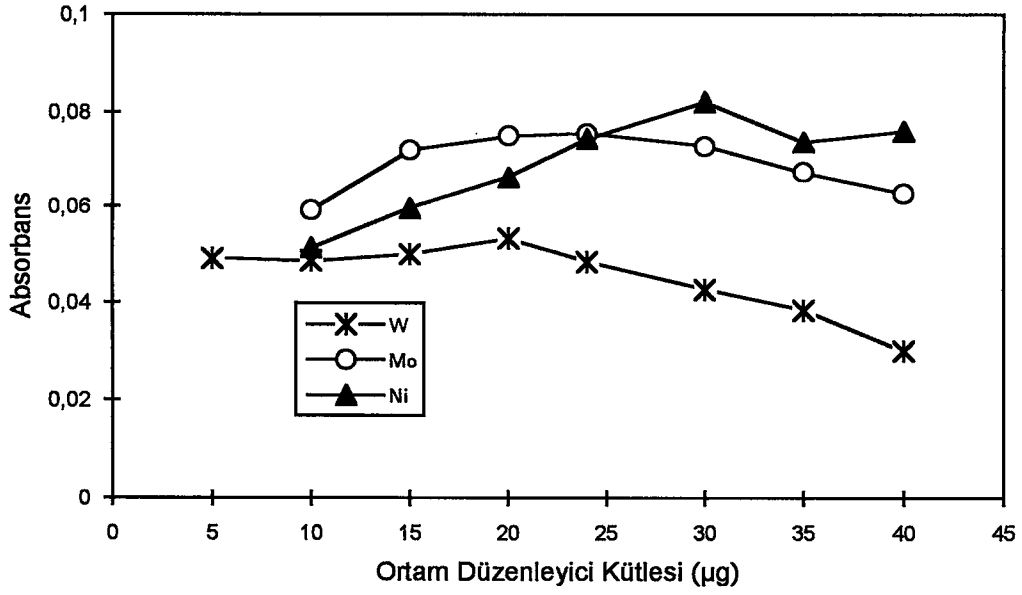
Şekil 9a. Ortam düzenleyici kütlelerinin Bi (60 ng mL⁻¹) absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları: Pd ve Ru için 1200°C; Rh ve Pt için 1100 °C.



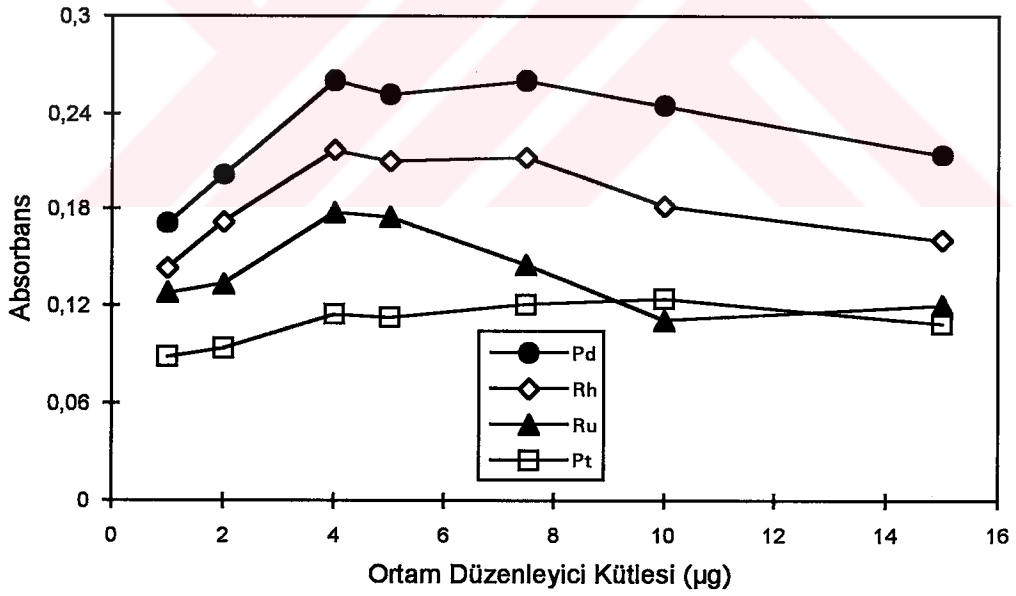
Şekil 9b. Ortam düzenleyici kütlesinin Bi (60 ng mL^{-1}) absorbansına etkisi, kül etme sıcaklıkları: W için 900°C ; Mo için 1000°C ; Ni için 1200°C .



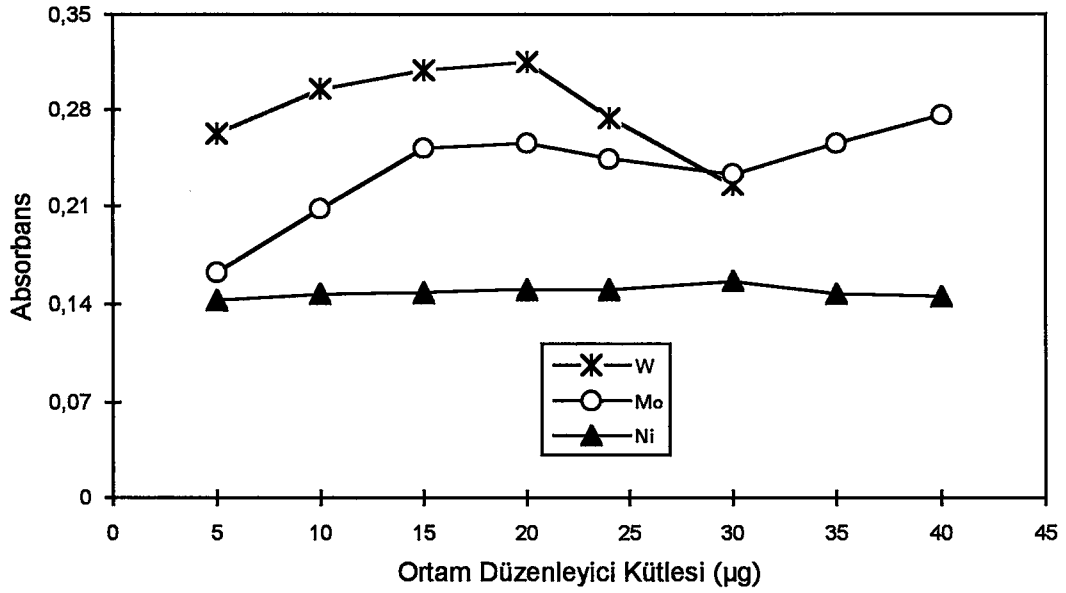
Şekil 10a. Ortam düzenleyici kütlesinin In (50 ng mL^{-1}) absorbansına etkisi, kül etme sıcaklıkları: Pd için 1250°C ; Rh ve Pt için 1200°C ; Ru için 1150°C .



Şekil 10b. Ortam düzenleyici kütlelerinin In (50 ng mL^{-1}) absorbansına etkisi, kül etme sıcaklıkları: W için 1200°C ; Mo ve Ni için 1000°C .



Şekil 11a. Ortam düzenleyici kütlelerinin Pb (60 ng mL^{-1}) absorbansına etkisi, kül etme sıcaklıkları: Pd, Rh ve Ru için 1100°C ; Pt için 1050°C



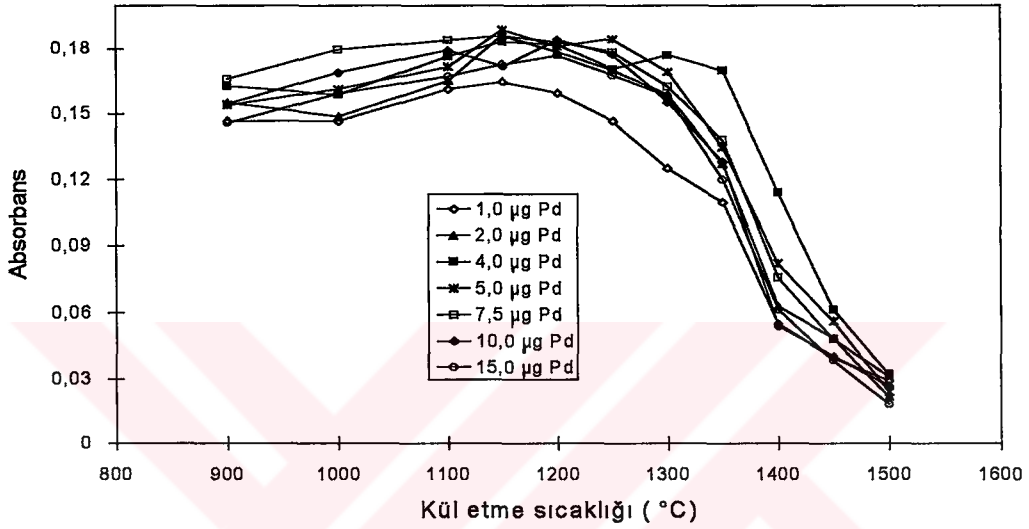
Şekil.11b. Ortam düzenleyici kütlesinin Pb (60 ng mL^{-1}) absorbansına etkisi, kül etme sıcaklıkları: W için 1050°C ; Mo için 950°C ; Ni için 1100°C .

Karışık ortam düzenleyicilerin hazırlanmasında W, Pd, Mo ve Ni temel elementler olarak kabul edilmiş, W ve W karışımları, Pd ve Pd karışımları, Mo ve Mo karışımları, Ni ve Ni karışımları hazırlanmıştır. Pd, Mo, W ve Ni içeren ortam düzenleyici karışımlarının kütle oranlarının Bi, In ve Pb elementlerinin kül etme sıcaklıklarına ve absorbans sinyalleri üzerine etkileri de araştırılmıştır.

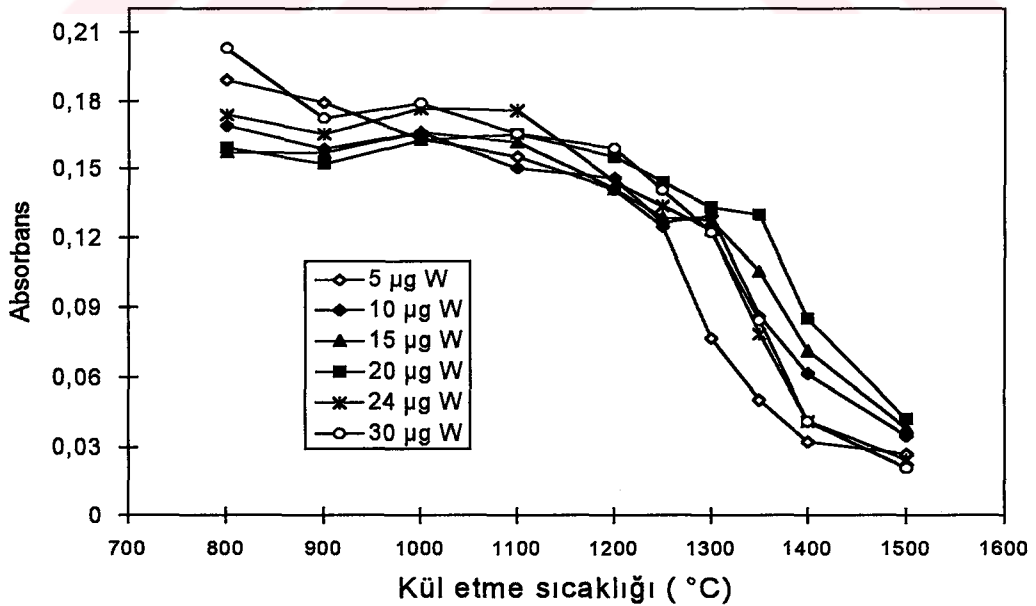
Karışık ortam düzenleyicilerin kütle oranlarının belirlenmesi için $20 \mu\text{L}$ 'lik hacimde aşağıdaki karışımlar hazırlanmış ve tayin elementleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Pd(0,5-15 µg)+ W(20 µg)	Ru(0,5-15 µg)+ W(20 µg)	W(5-40 µg)+ Ru(4 µg)
Pd(0,5-15 µg)+ Mo(20 µg)	Ru(0,5-15 µg)+ Mo(20 µg)	W(5-40 µg)+ Pt(4 µg)
Pd(0,5-15 µg)+ Ni(30 µg)	Ru(0,5-15 µg)+ Ni(30 µg)	Mo(5-40 µg)+ Pd(4 µg)
Pd(0,5-15 µg)+ Rh(4 µg)	Ru(0,5-15 µg)+ Pd(4 µg)	Mo(5-40 µg)+ Rh(4 µg)
Pd(0,5-15 µg)+ Ru(4 µg)	Pt(0,5-15 µg)+ W(20 µg)	Mo(5-40 µg)+ Ru(4 µg)
Pd(0,5-15 µg)+ Pt(4 µg)	Pt(0,5-15 µg)+ Mo(20 µg)	Mo(5-40 µg)+ Pt(4 µg)
Rh(0,5-15 µg)+ W(20 µg)	Pt(0,5-15 µg)+ Ni(30 µg)	Ni(5-40 µg)+ Pd(4 µg)
Rh(0,5-15 µg)+ Mo(20 µg)	Pt(0,5-15 µg)+ Pd(4 µg)	Ni(5-40 µg)+ Rh(4 µg)
Rh(0,5-15 µg)+ Ni(30 µg)	W (5-40 µg)+Pd (4 µg)	Ni(5-40 µg)+ Ru(4 µg)
Rh(0,5-15 µg)+ Pd(4 µg)	W (5-40 µg)+Rh (4 µg)	Ni(5-40 µg)+ Pt(4 µg)

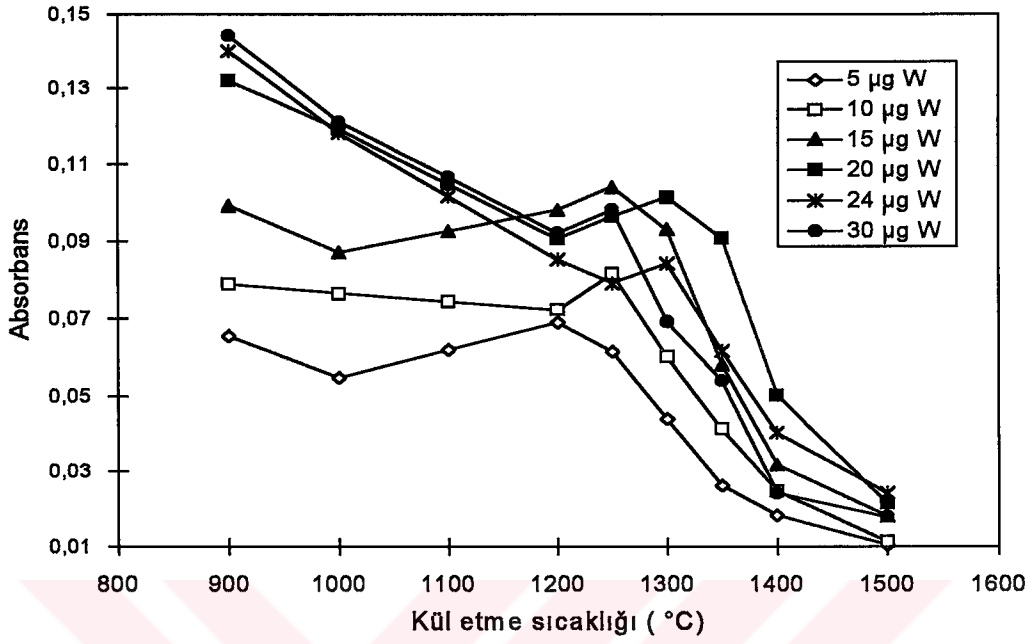
Ortam düzenleyici karışımları ve daha önce belirtilen tayin elementi derişimleri aynı olacak şekilde çözeltiler birlikte hazırlanmış, grafit fırın ısıtma programında (Tablo 4) düşük kül etme sıcaklıklarından başlayarak absorbands/küleme sıcaklığı eğrileri elde edilmiştir. Örnek olarak dört karışımın etkisi Şekil 12a-12d'de verilmiştir.



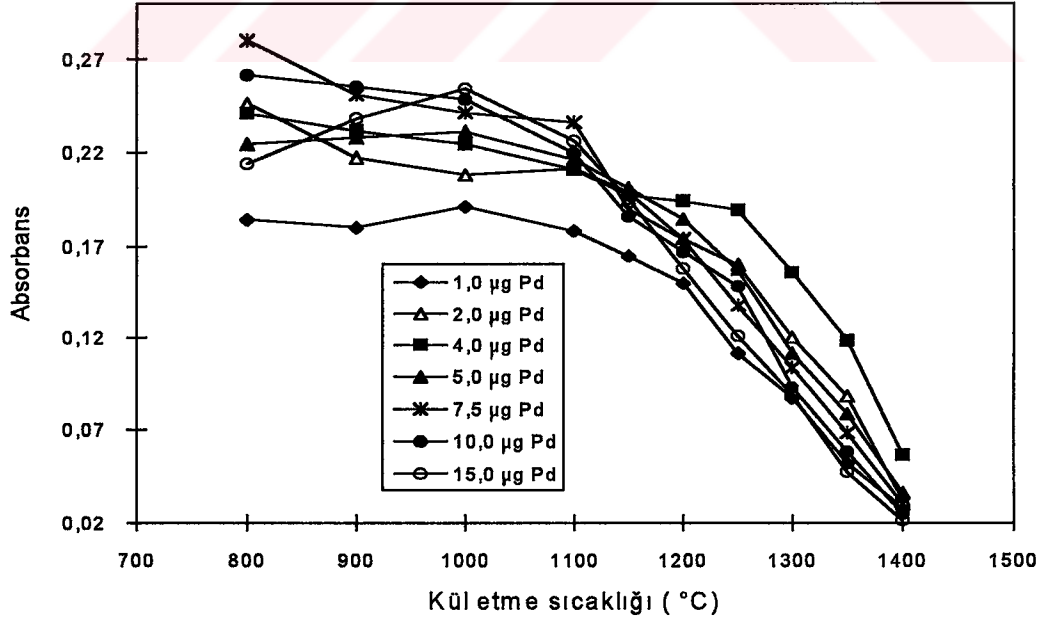
Şekil 12a. W+Pd ortam düzenleyici karışımında Pd kütlesinin Bi (60 ng mL^{-1}) absorbandsına ve kül etme sıcaklığına etkisi, (W (20 µg)+Pd ($1-15 \text{ µg}$))



Şekil 12b. W+Pd ortam düzenleyici karışımında W kütlesinin Bi (60 ng mL^{-1}) absorbandsına ve kül etme sıcaklığına etkisi, (W($5-30 \text{ µg}$)+Pd(4 µg))

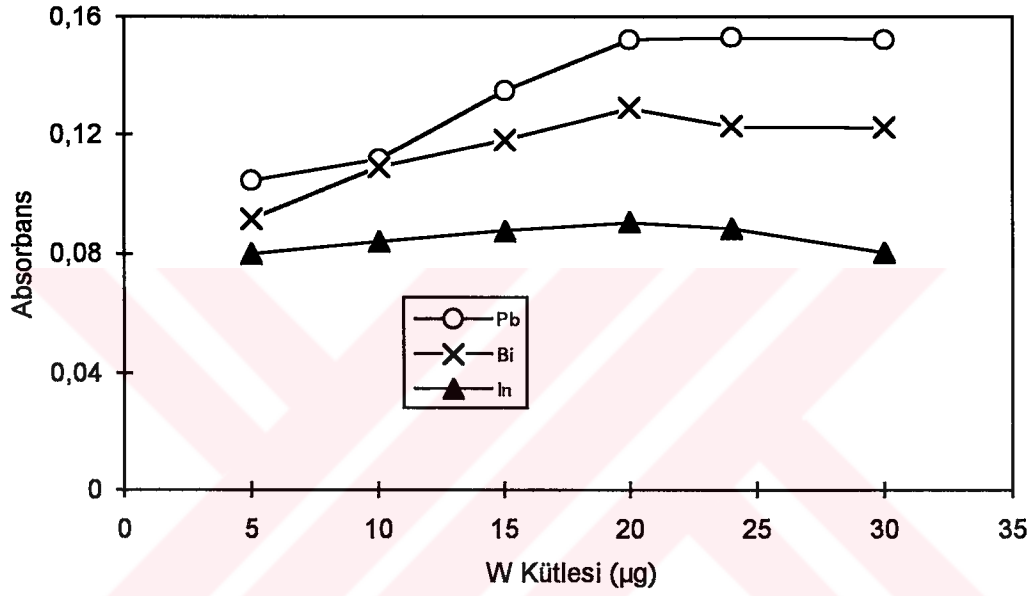


Şekil 12c. W+Pd ortam düzenleyici karışımında W kütlesinin In (50 ng mL^{-1}) absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi, (W(5-30 µg)+Pd(4 µg))



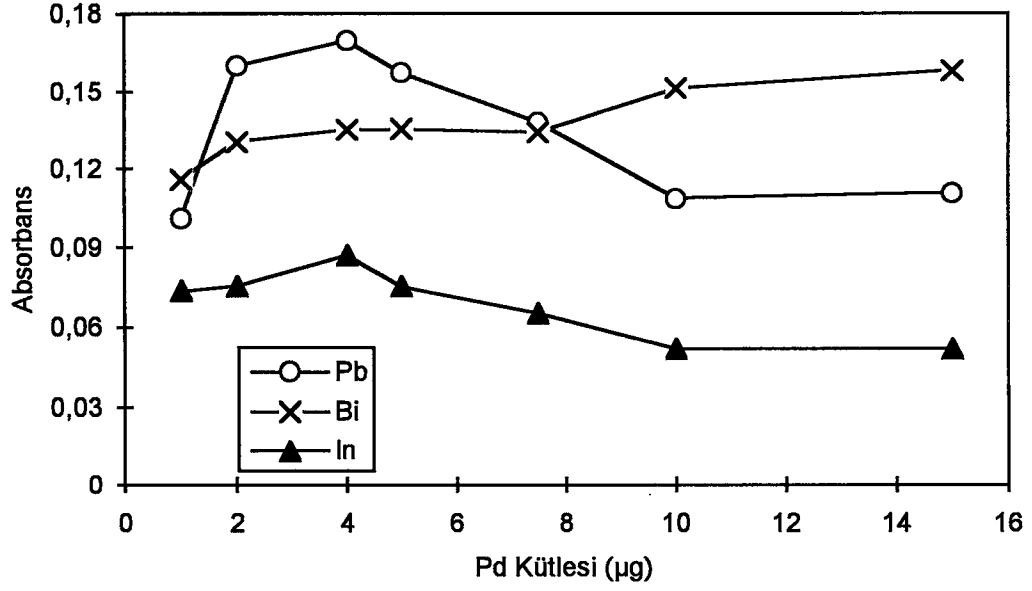
Şekil 12d. W+Pd ortam düzenleyici karışımında Pd kütlesinin Pb (60 ng mL^{-1}) absorbansına ve kül etme sıcaklığına etkisi, (W(20 µg)+Pd(1-15 µg))

Karışık ortam düzenleyicilerin kaba kütle oranları ve tayin elementlerinin maksimum kül etme sıcaklıkları bulunmuştur. Bulunan maksimum kül etme sıcaklıklarında yukarıda belirtilen çözeltiler tekrar çalışılarak daha hassas kütle oranları tesbit edilmiştir. Bazı karışık ortam düzenleyici bileşenleri kütle oranlarının tayin elementleri absorbanlarına etkileri örnek olarak Şekil 13a-18b' de gösterilmiştir.



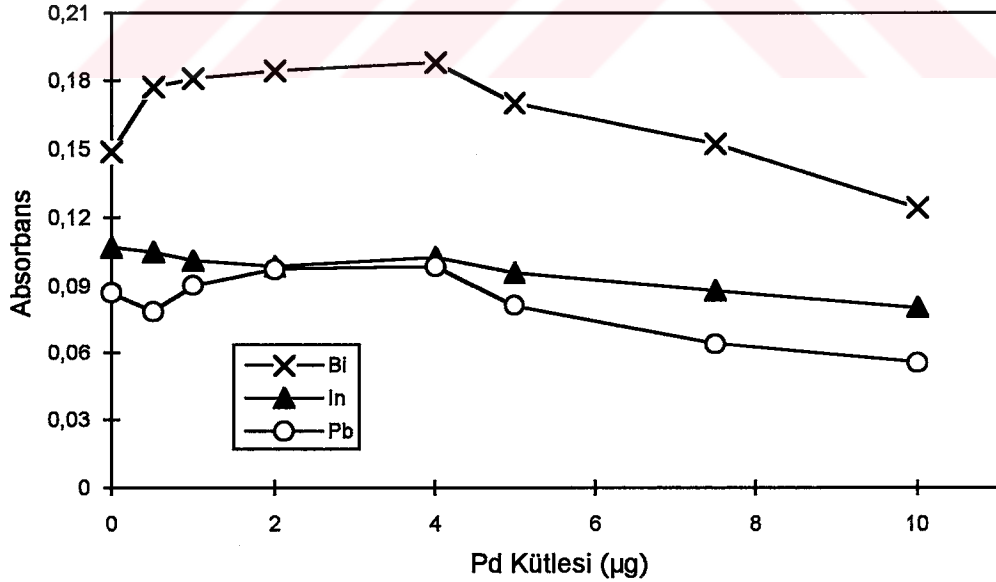
Şekil 13a. W+Pd ortam düzenleyici karışımında W kütleinin etkisi:

W (5- 30 µg)+Pd (4 µ g), kül etme sıcaklıkları : Bi için 1300°C,
In ve Pb için 1250°C



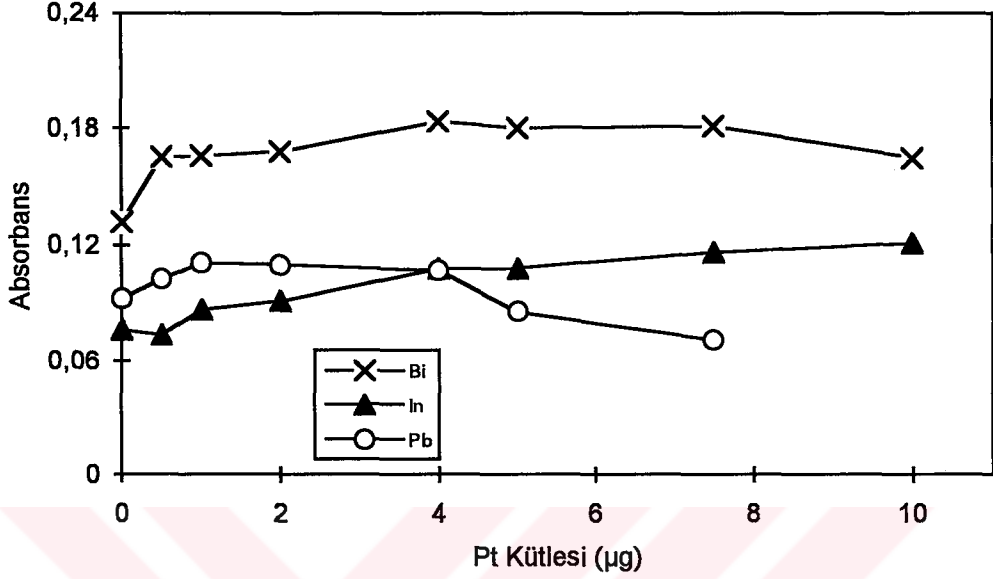
Şekil 13b. W+Pd ortam düzenleyici karışımında Pd kütlesinin etkisi:

W(20 µg)+Pd (1 -15 µg). Kül etme sıcaklıkları : Bi için 1300°C,
In ve Pb için 1250°C

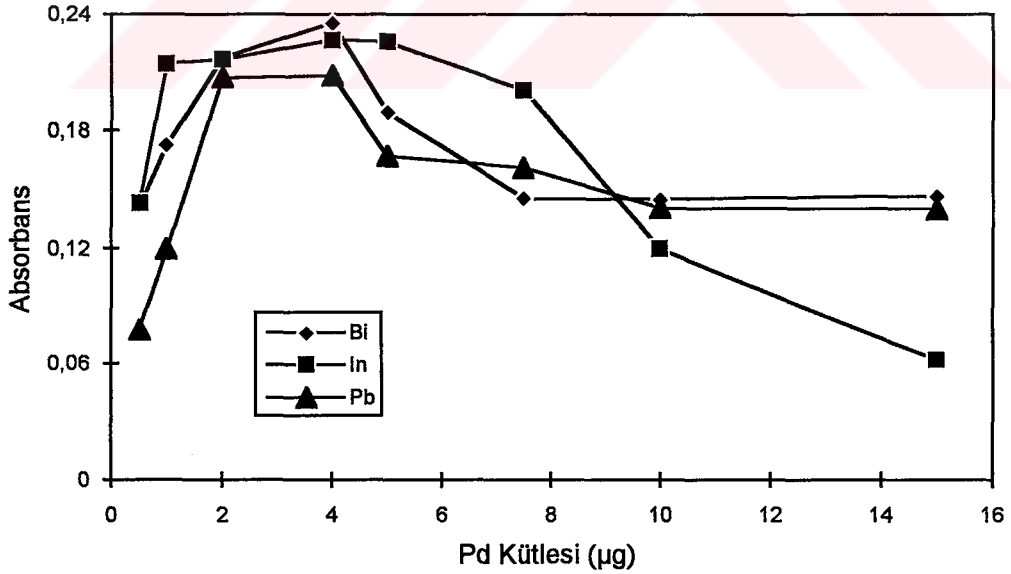


Şekil 14a. Pd+Pt ortam düzenleyici karışımında Pd kütlesinin etkisi:

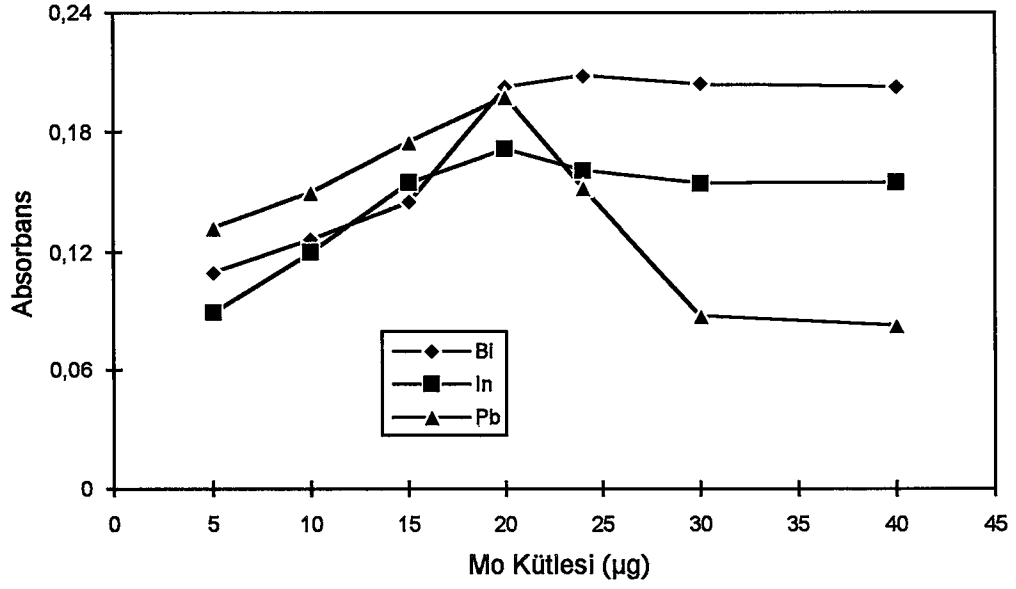
Pd (0,5-10 µg) + Pt (4 µg), Kül etme sıcaklıkları : Bi, In ve Pb için
1250°C



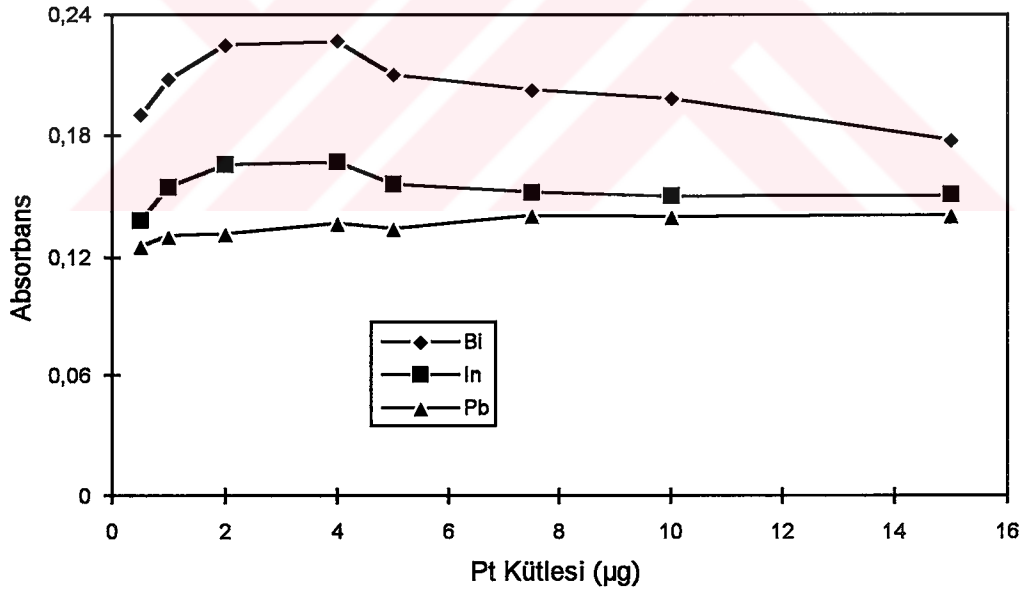
Şekil 14b. Pd+Pt ortam düzenleyici karışımında Pt kütlelerinin etkisi: Pd (4 µg) + Pt (0,5 -10 µg), kül etme sıcaklıkları : Bi, In ve Pb için 1250°C



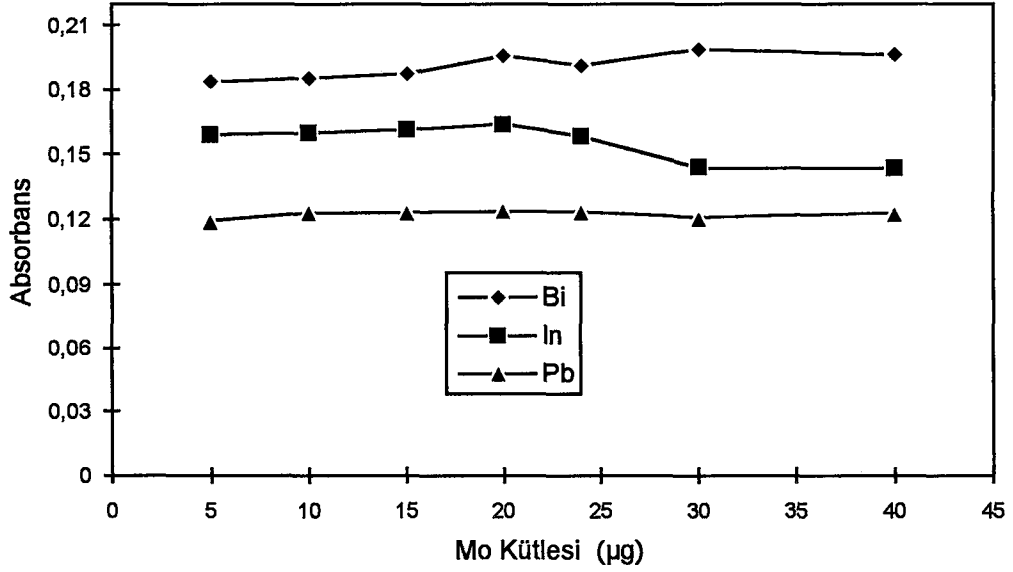
Şekil 15a. Mo+Pd karışımında Pd kütlelerinin tayin elementi absorbansına etkisi kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In için 1300°C; Pb için 1200°C



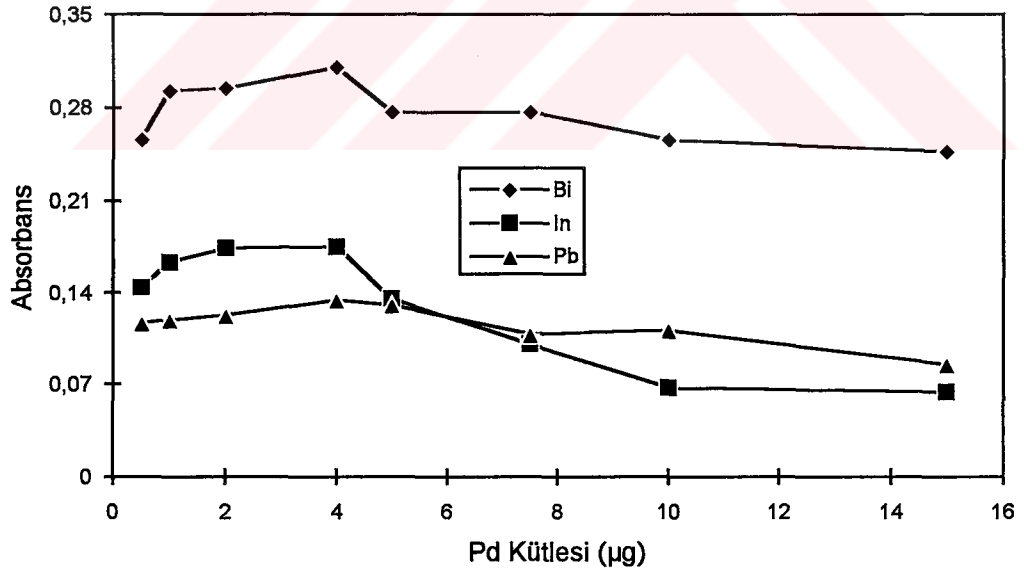
Şekil 15b. Mo+Pd karışımında Mo kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları: Bi için 1250°C; In için 1300°C; Pb için 1200°C



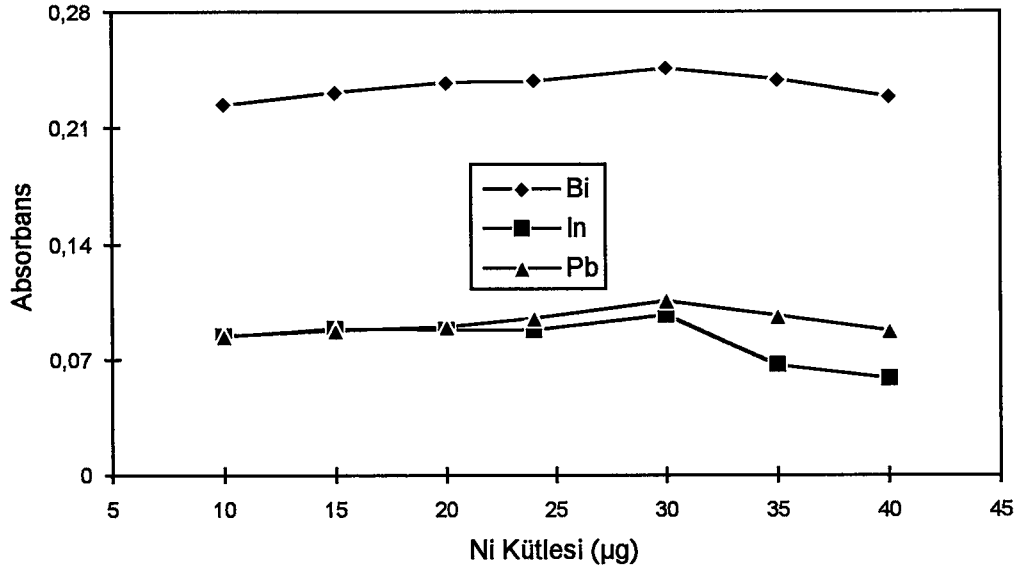
Şekil 16a. Mo+Pt karışımında Pt kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In ve Pb için 1200°C



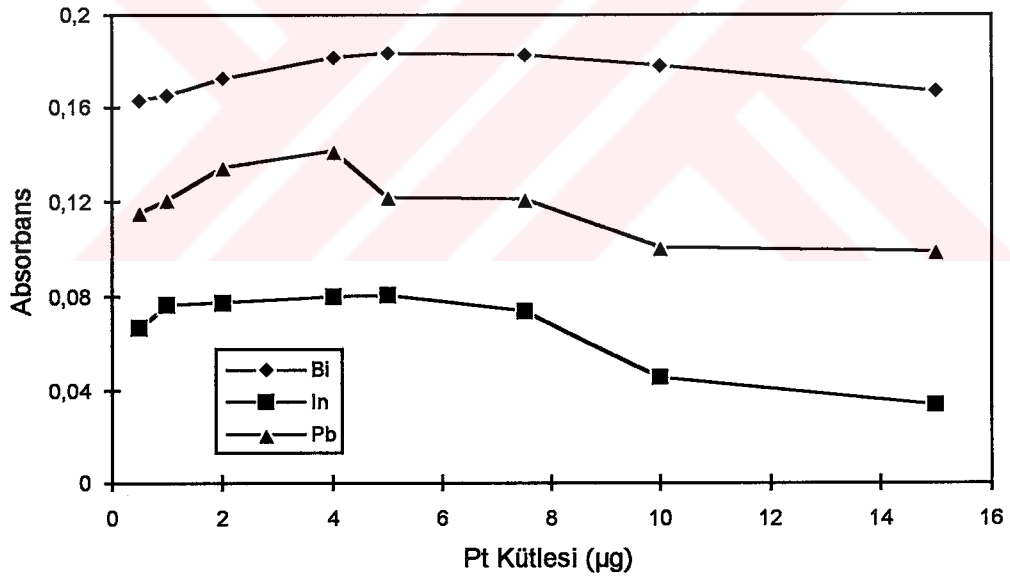
Şekil 16b. Mo+Pt karışımında Mo kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In ve Pb için 1200°C



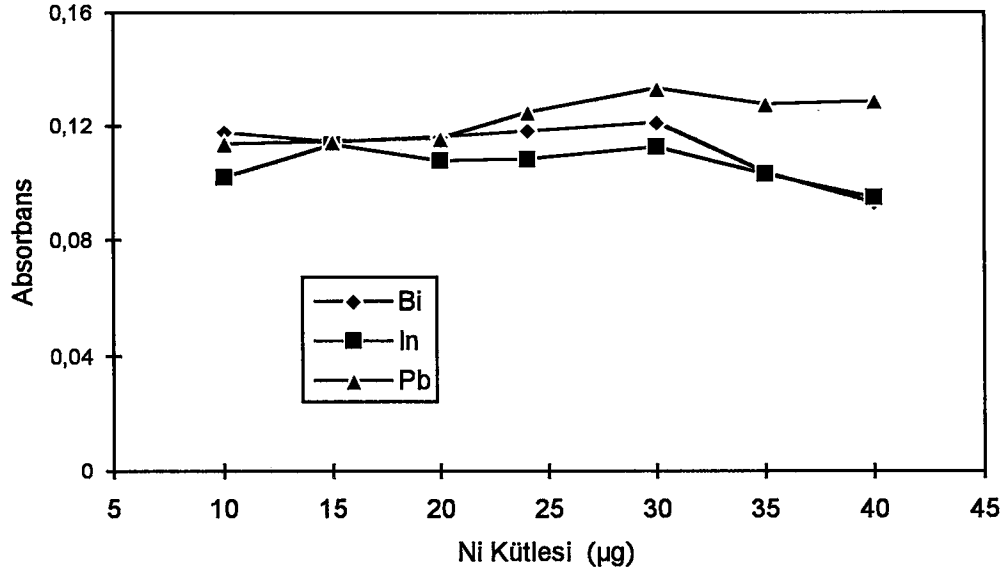
Şekil 17a. Ni+Pd karışımında Pd kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In ve Pb için 1200°C



Şekil 17b. Ni+Pd karışımında Ni kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In ve Pb için 1200°C



Şekil 18a. Ni+Pt karışımında Pt kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In ve Pb için 1200°C



Şekil 18b. Ni+Pt karışımında Ni kütlesinin tayin elementi absorbansına etkisi
kül etme sıcaklıkları : Bi için 1250°C; In ve Pb için 1200°C

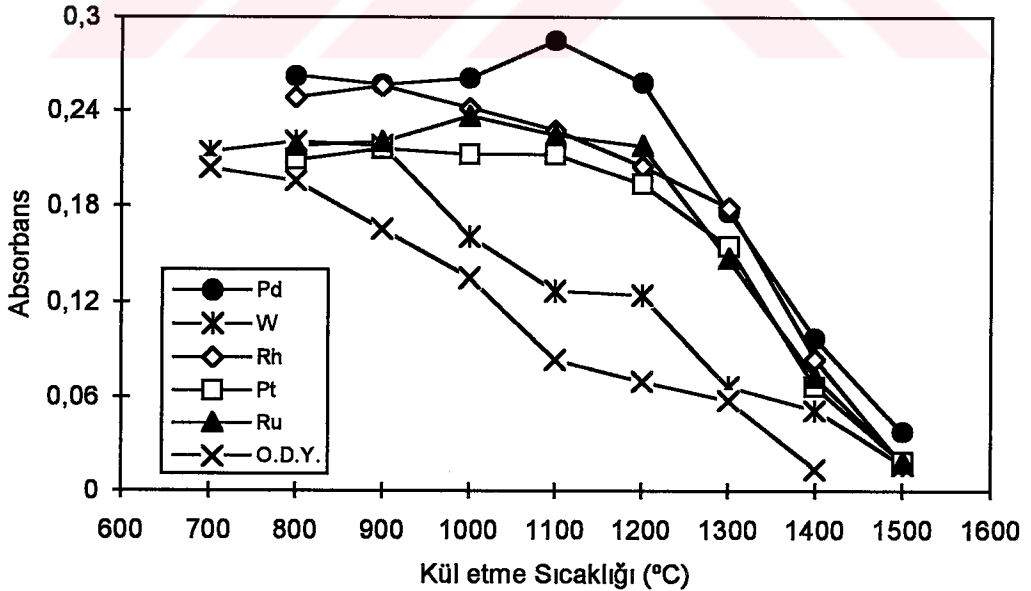
Şekil 13a-18b incelendiğinde karışık ortam düzenleyici bileşenlerinin optimum kütleleri bulunmuş ve aşağıda belirtilmiştir. Pd/W, Pd/Pt, Pd/Mo, Pd/Ni oranlarında Pd miktarı 4 µg'a kadar artırıldığında, tayin elementlerinin kül etme sıcaklıklarında absorbans değerlerinde artış gözlenmiştir.

W+Pd için 20 µg W, 4 µg Pd
W+Rh için 20 µg W, 4 µg Rh
W+Pt için 20 µg W, 4 µg Pt
W+Ru için 20 µg W, 4 µg Ru
Pd+Rh için 4 µg Pd, 4 µg Rh
Pd+Pt için 4 µg Pd, 4 µg Pt
Pd+Ru için 4 µg Pd, 4 µg Ru
Pd+Rh+Pt için 4 µg Pd, 4 µg Rh, 4 µg Pt
Pd+Rh+Ru için 4 µg Pd, 4 µg Rh, 4 µg Ru

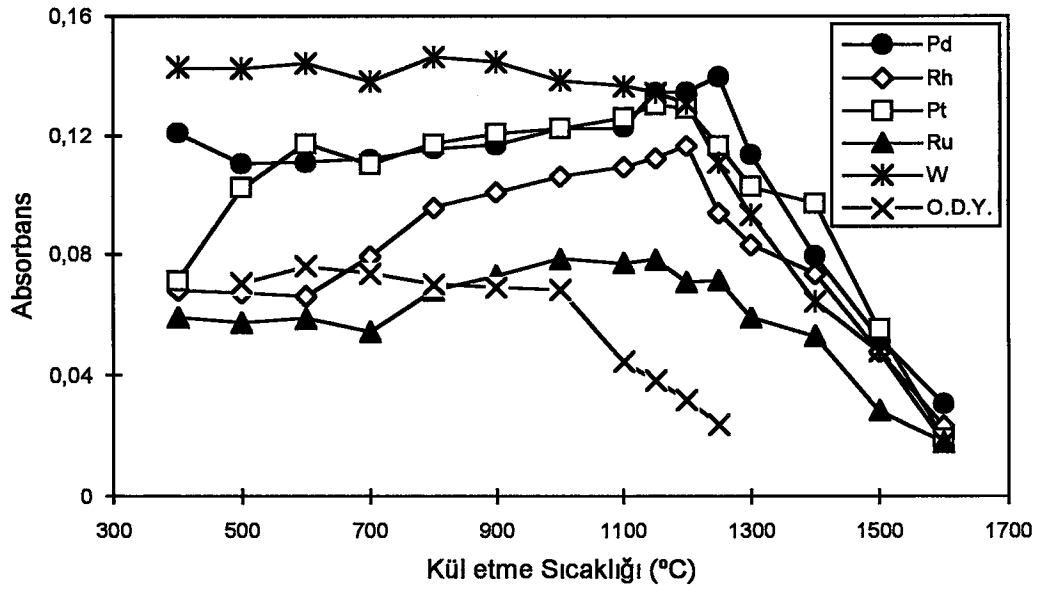
Mo+Pd için 20 µg Mo, 4 µg Pd
Mo+Rh için 20 µg Mo, 4 µg Rh
Mo+Pt için 20 µg Mo, 4 µg Pt
Mo+Ru için 20 µg Mo, 4 µg Ru
Ni+Pd için 30 µg Ni, 4 µg Pd
Ni+Rh için 30 µg Ni, 4 µg Rh
Ni+Pt için 30 µg Ni, 4 µg Pt
Ni+Ru için 30 µg Ni, 4 µg Ru

3.4.2. Tek ve karışık ortam düzenleyicilerin termal kararlılık etkileri

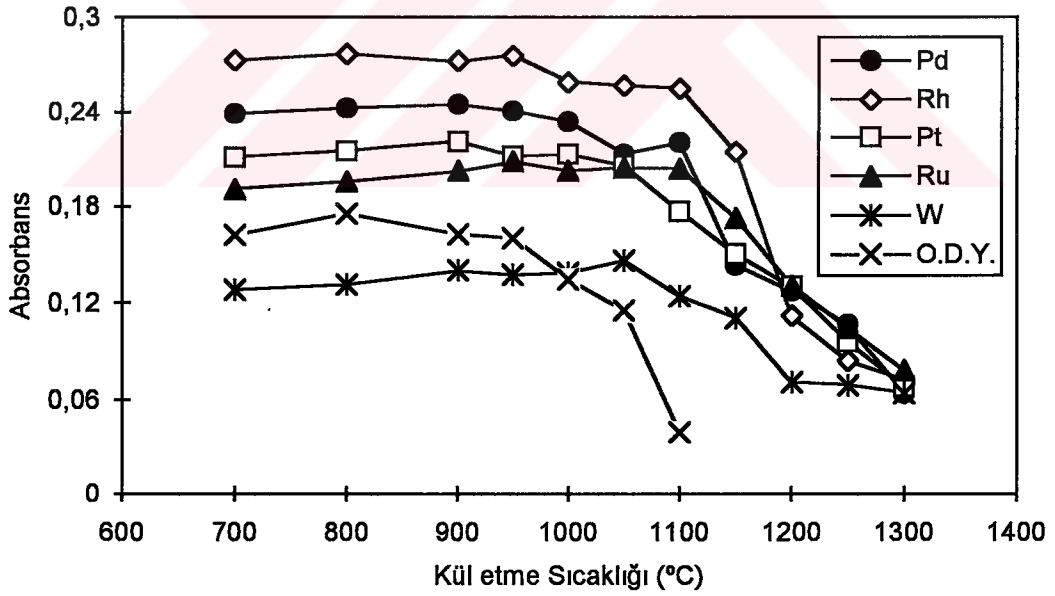
Optimum derişimlerde hazırlanan tayin elementleri ve tek ortam düzenleyici çözeltileri grafit atomlaştırıcıya verilmiş ve düşük kül etme sıcaklıklarından başlayarak absorbands/kül etme sıcaklığı eğrileri elde edilmiştir (Şekil 19-22). Absorbans ölçümlerinde pik yüksekliği modu kullanılmıştır. Aynı zamanda karşılaştırma için ortam düzenleyici yokluğunda ("O.D.Y" kısaltması yapılmıştır) aynı derişimlerdeki tayin elementlerinin kül etme sıcaklığı eğrileri de elde edilmiştir. Şekillerde elde edilen her nokta üç defa okunan absorbands değerlerinin ortalamasıdır. Şekillerdeki eğrilerden tayin elementlerinin, ortam düzenleyicilerin varlığında veya yokluğundaki maksimum kül etme sıcaklıkları tesbit edilmiş ve sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir. Genellikle ortam düzenleyici varlığında tayin elementlerinin kül etme sıcaklıklarının yüksek olduğu gözlenmiştir. Ortam düzenleyicilerin uçucu tayin elementleri üzerine termal kararlılıklarının kantitatif ölçümü, uçucu elementlerin maksimum kül etme sıcaklıklarına bağlıdır. Aynı zaman da ortam düzenleyicinin optimum kütlesi de tayin elementinin termal kararlılığında etkilidir (9,10,12).



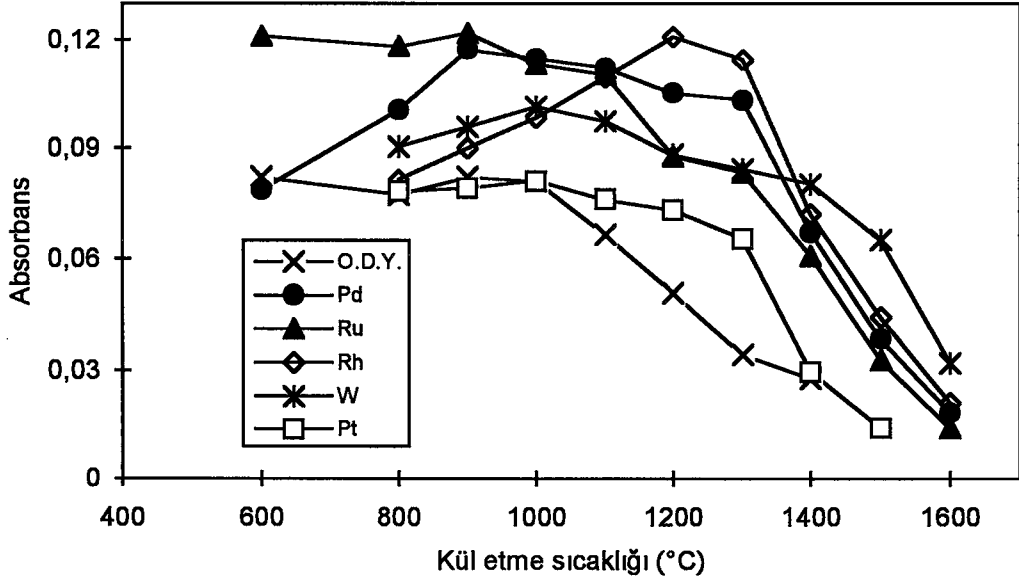
Şekil 19. Tekli ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi, $4 \mu\text{g}$ Pd, Rh, Pt veya Ru, $20 \mu\text{g}$ W



Şekil 20. Tekli ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi, $4 \mu\text{g}$ Pd, Rh, Pt veya Ru, $20 \mu\text{g}$ W

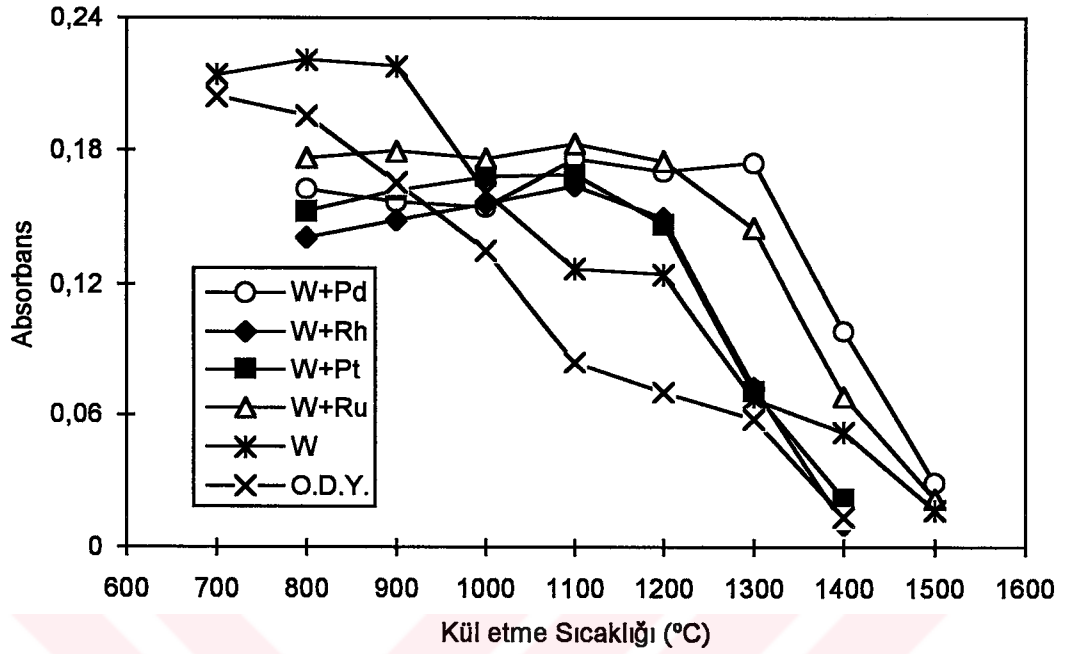


Şekil 21. Tekli ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi, $4 \mu\text{g}$ Pd, Rh, Pt veya Ru, $20 \mu\text{g}$ W

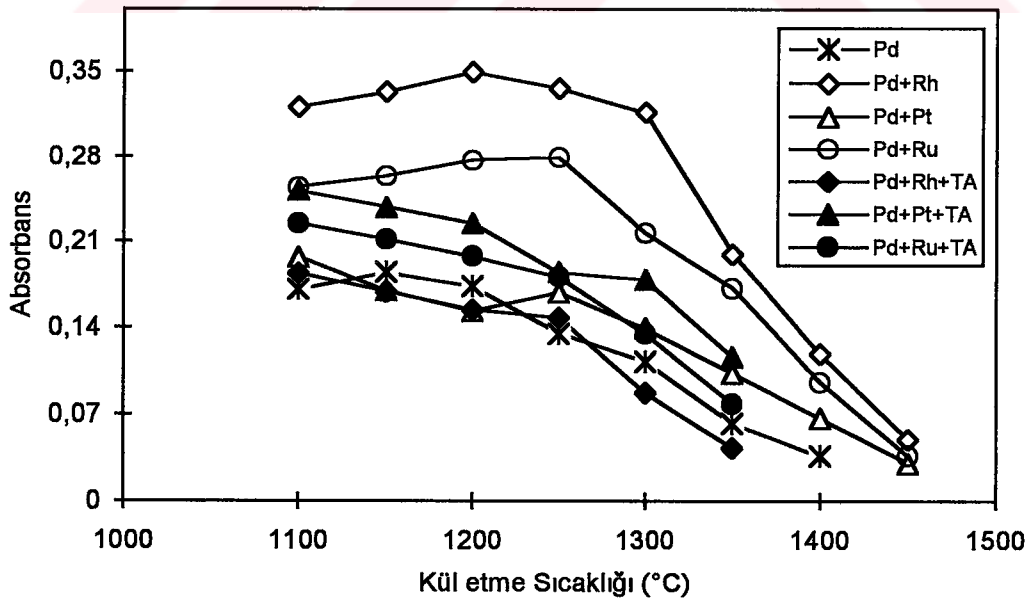


Şekil 22. Tekli ortam düzenleyicilerin antimonun (40 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi, $4 \text{ } \mu\text{g}$ Pd, Rh, Pt veya Ru, $20 \text{ } \mu\text{g}$ W

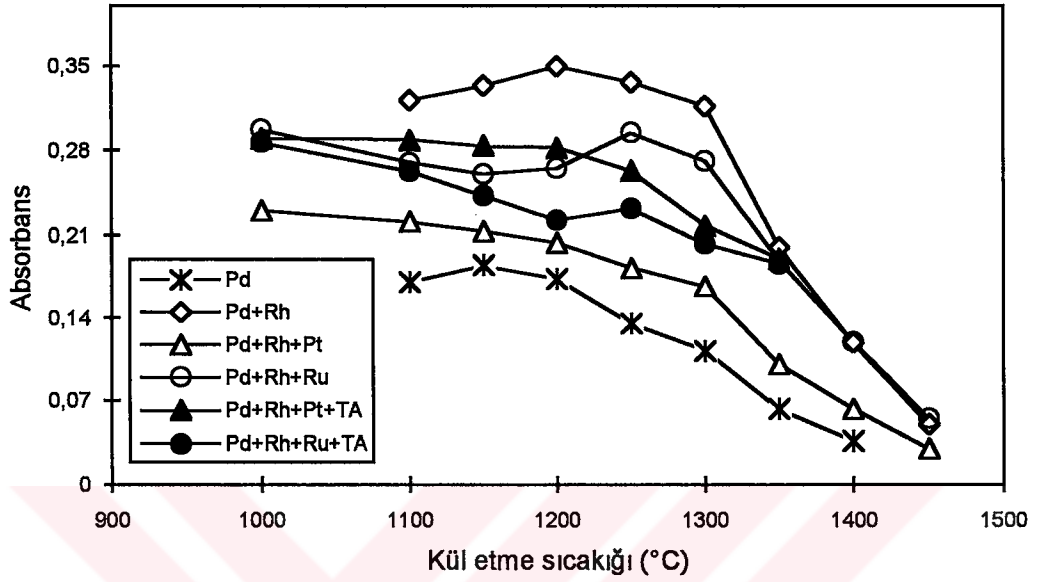
Benzer şekilde, aynı derişimlerdeki tayin elementleri ve optimum kütle oranlarındaki karışık ortam düzenleyici çözeltileri birlikte hazırlanarak karışık ortam düzenleyicilerin tayin elementlerinin kül etme sıcaklığına etkisi de araştırılmıştır. Pik yüksekliği modu ile düşük kül etme sıcaklıklarından başlayarak Bi (Şekil 23a-23g), In (Şekil 24a-24h), Pb (25a-25g) ve Sb (Şekil 26) elementleri için absorbans/kül etme sıcaklığı eğrileri elde edilmiştir. Bazı karışımlarda indirgen madde olarak tartarik asit (TA) de kullanılmıştır. TA, $20 \text{ } \mu\text{L}$ 'lik örnek hacminde $200 \text{ } \mu\text{g}$ TA olacak şekilde örneklere ilave edilmiştir.



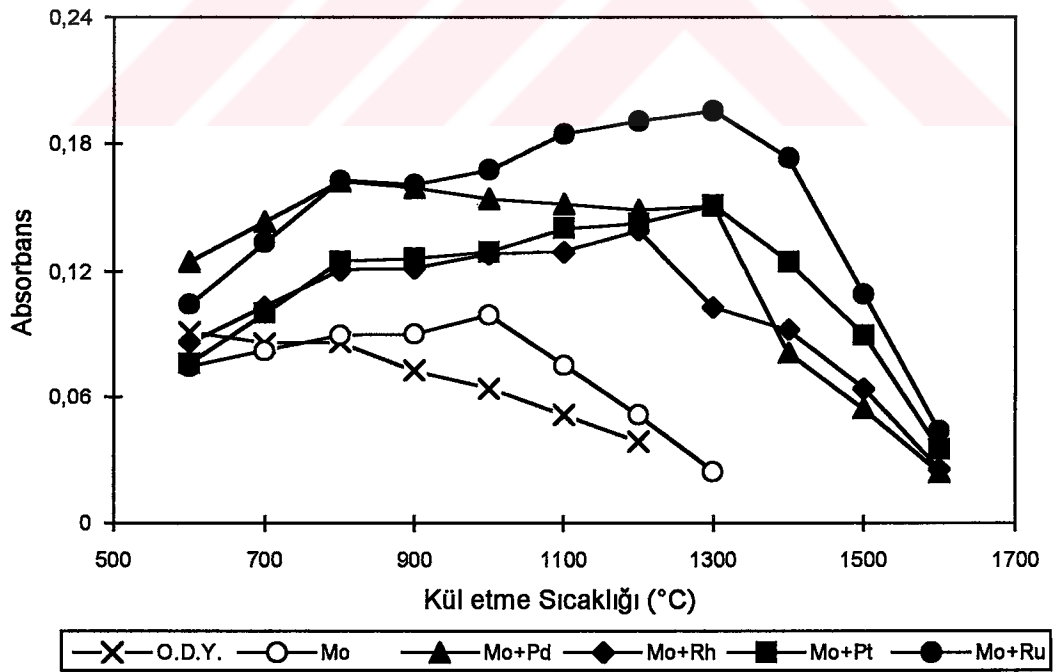
Şekil 23a. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



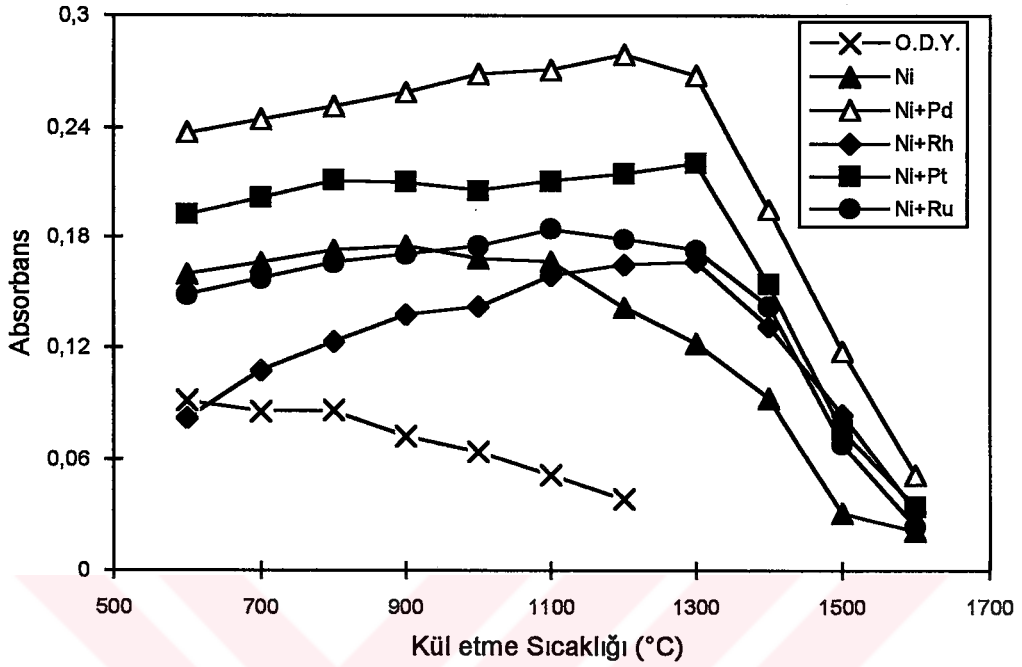
Şekil 23b. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



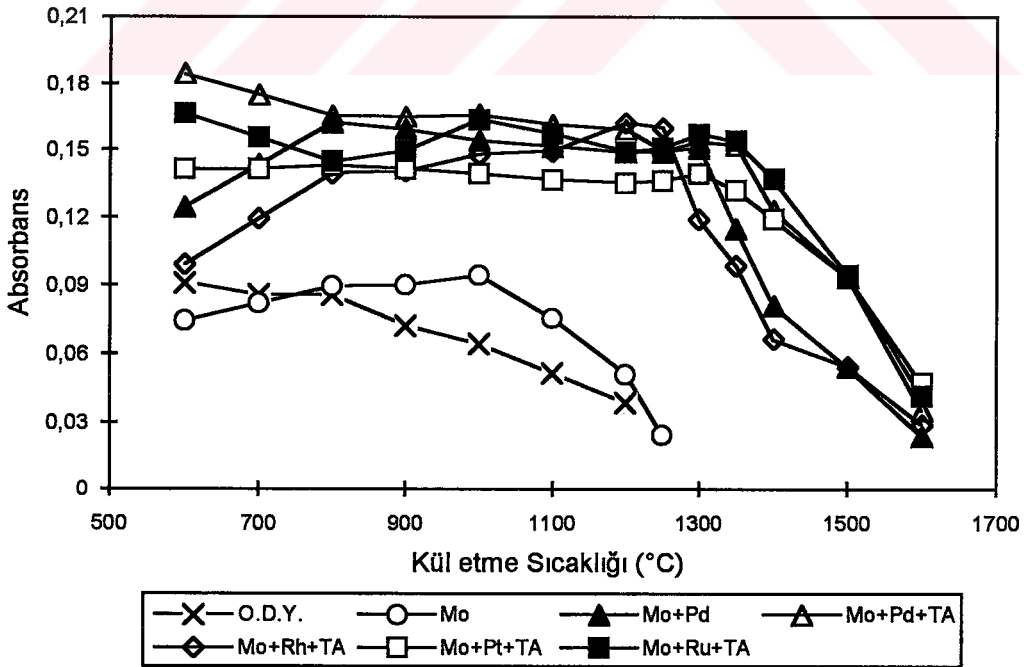
Şekil 23c. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



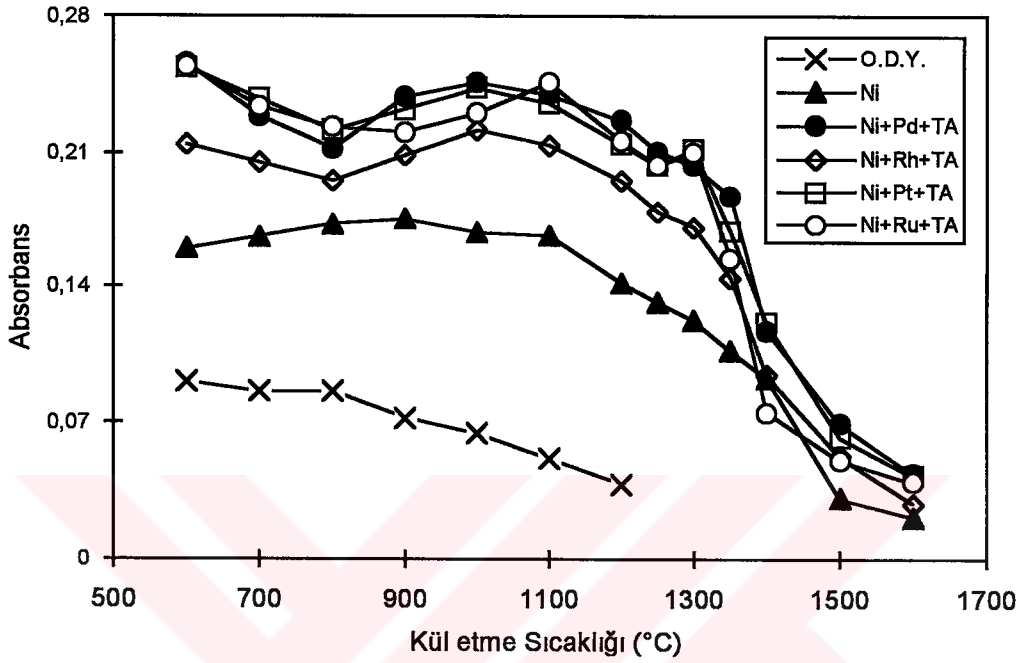
Şekil 23d. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



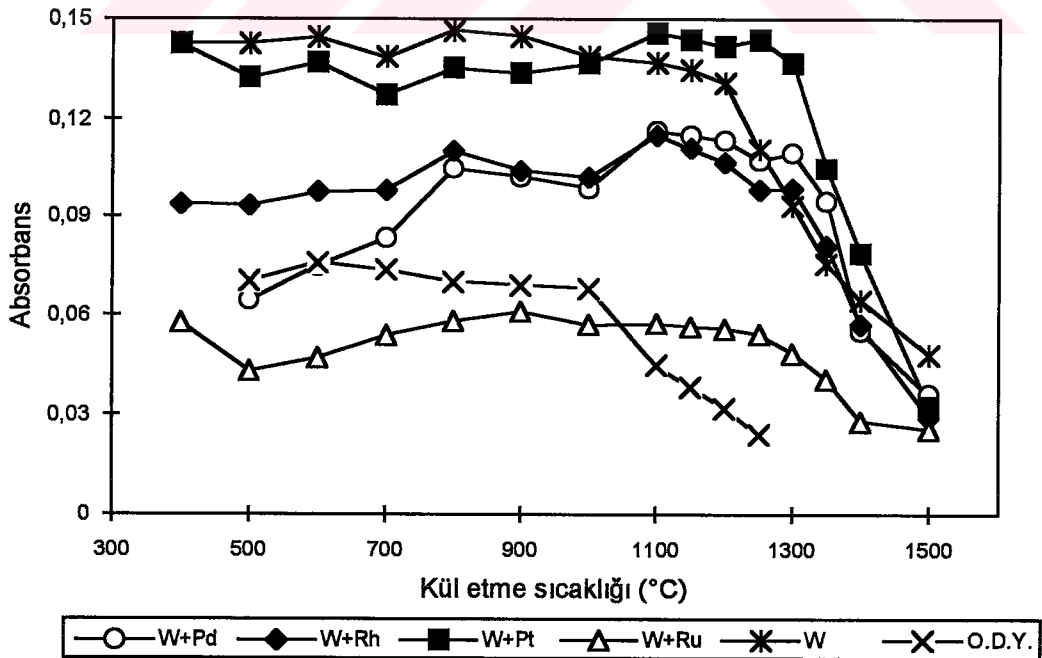
Şekil 23e. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



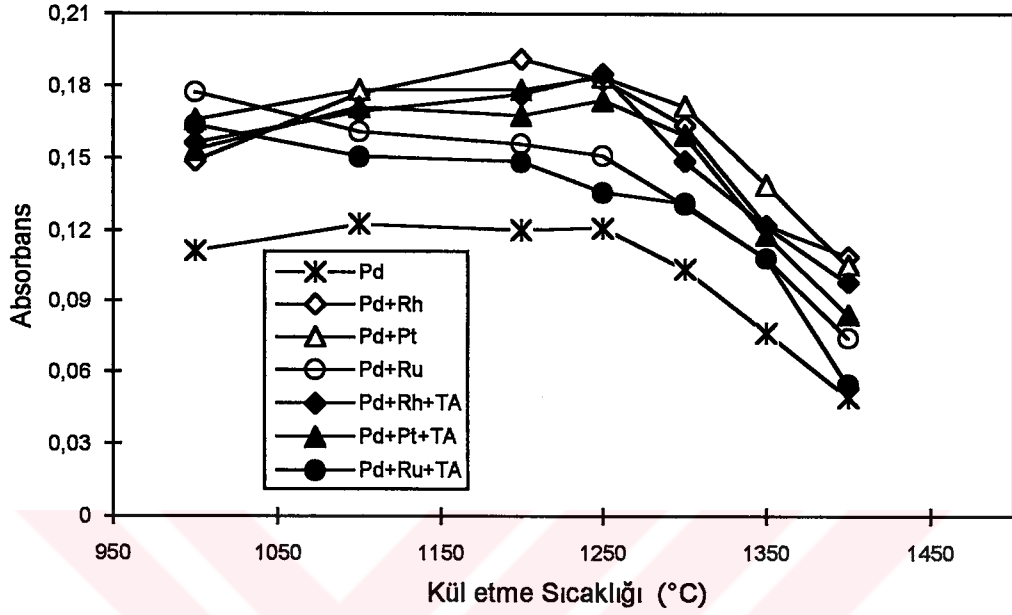
Şekil 23f. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



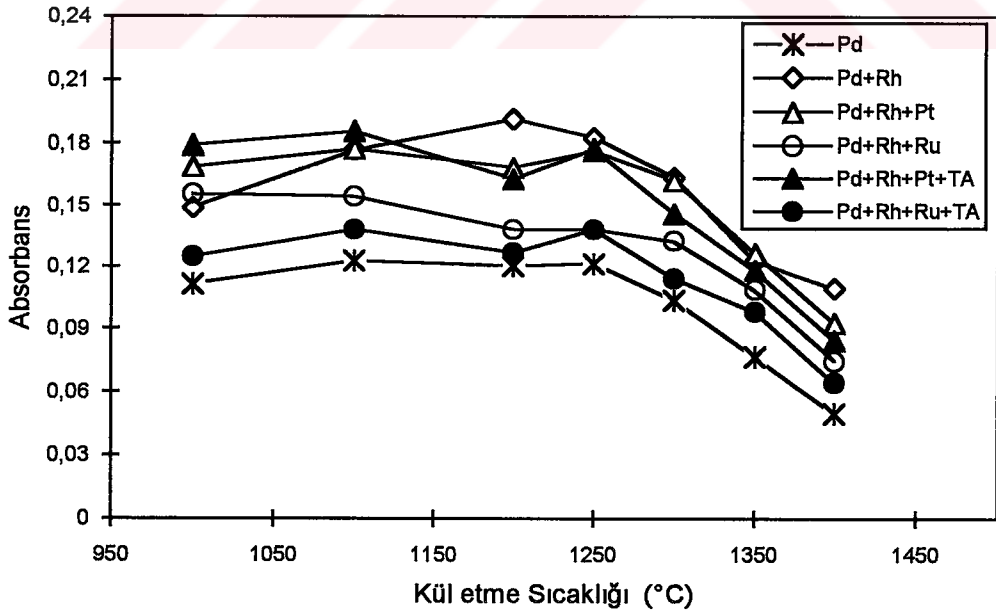
Şekil 23g. Karışık ortam düzenleyicilerin bizmutun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



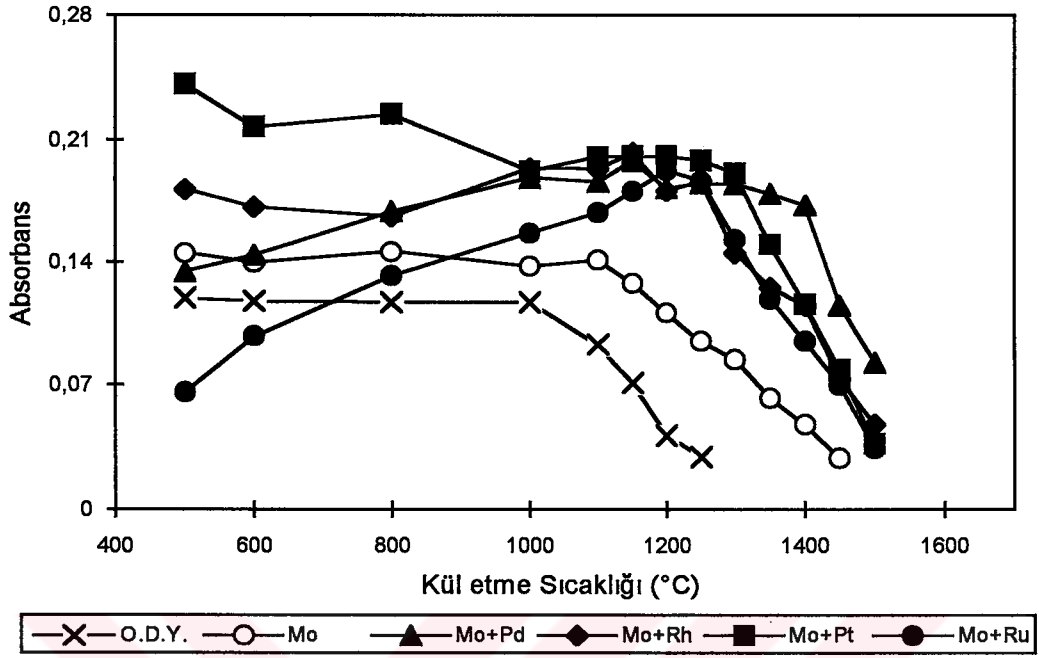
Şekil 24a. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



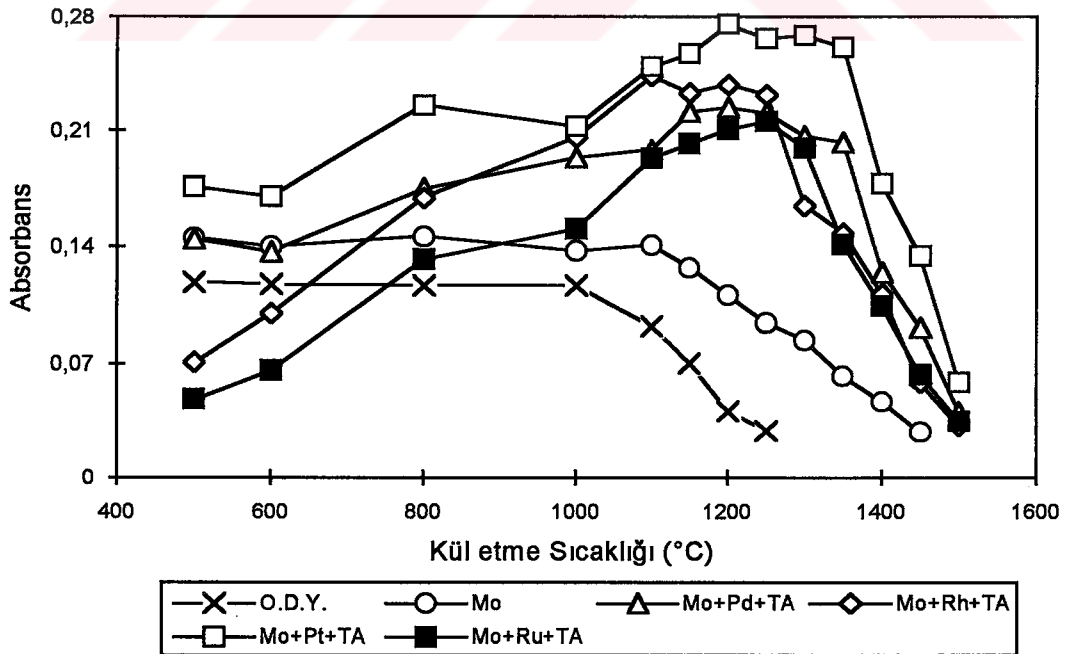
Şekil 24b. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



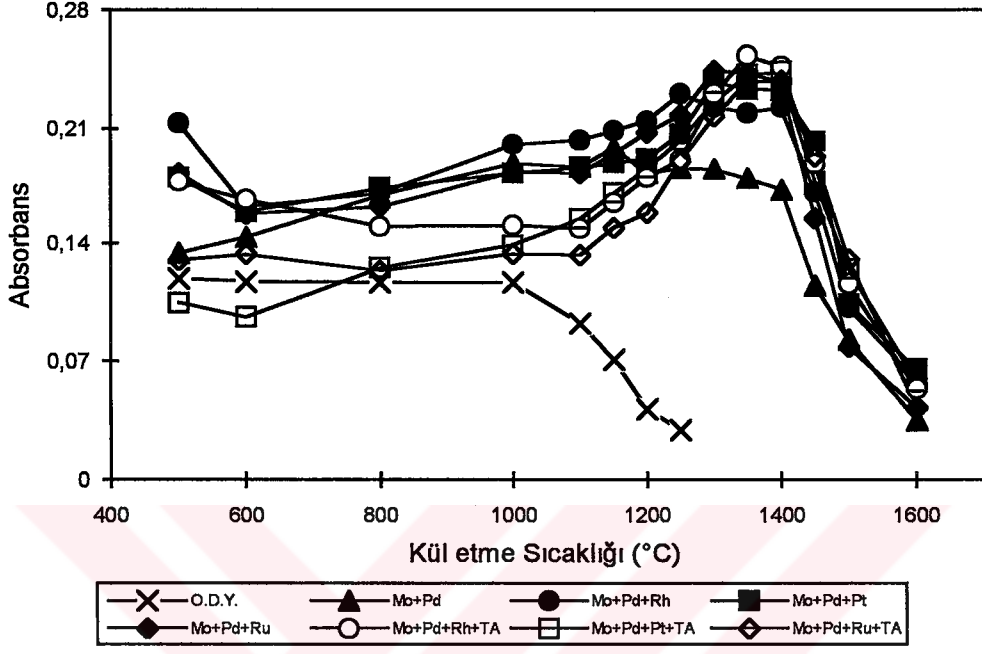
Şekil 24c. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



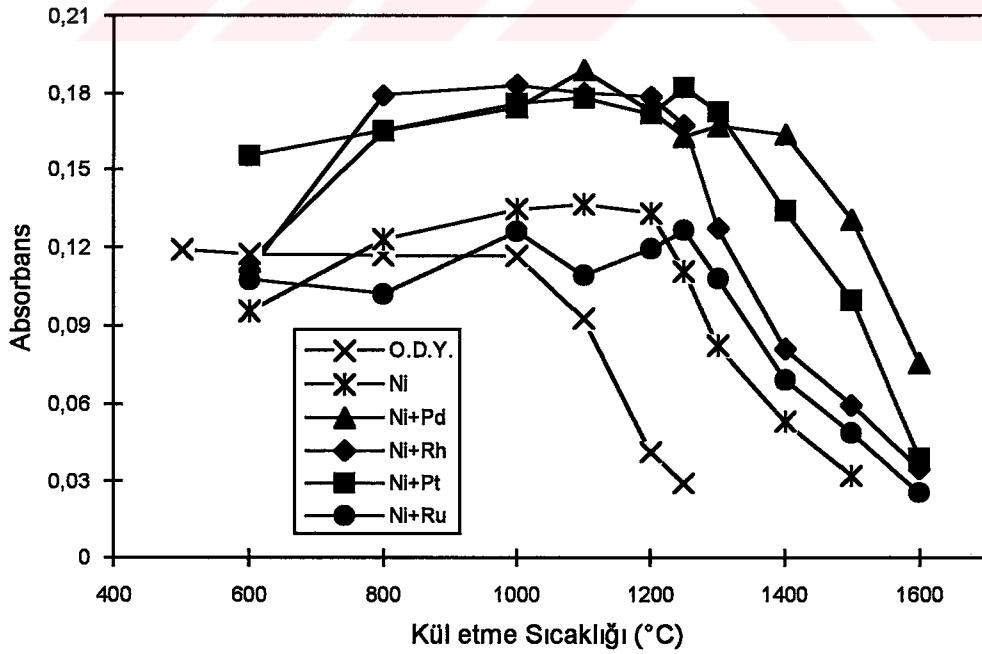
Şekil 24d. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



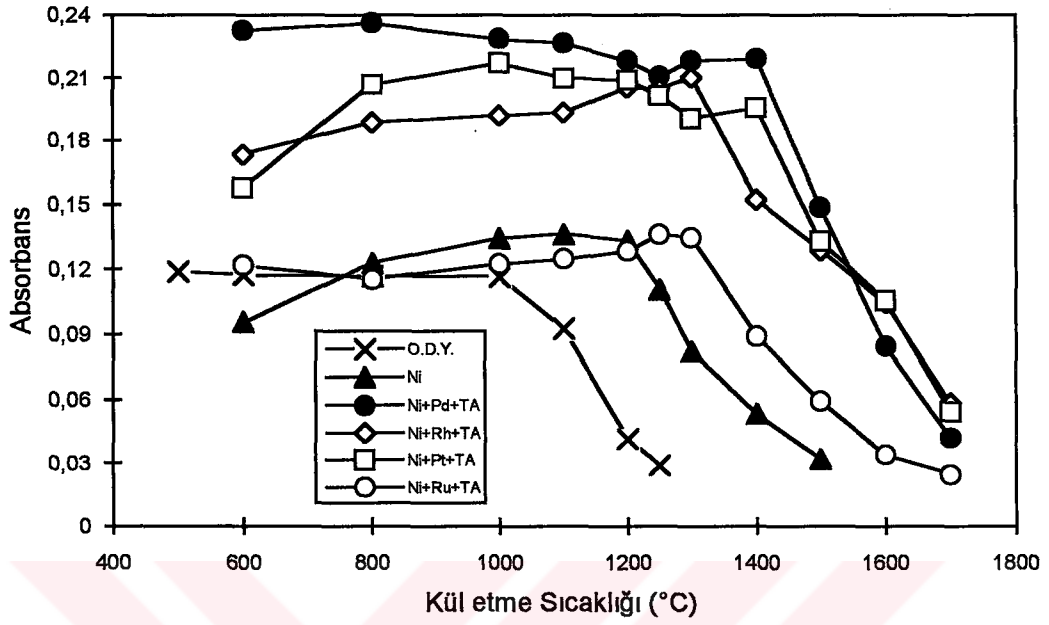
Şekil 24e. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



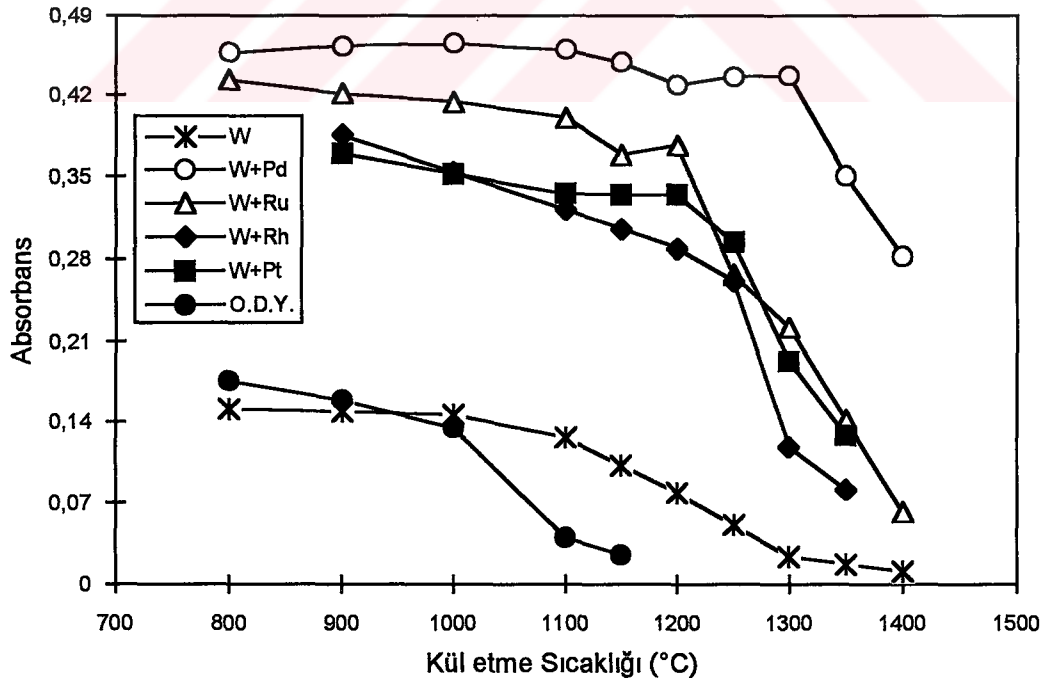
Şekil 24f. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



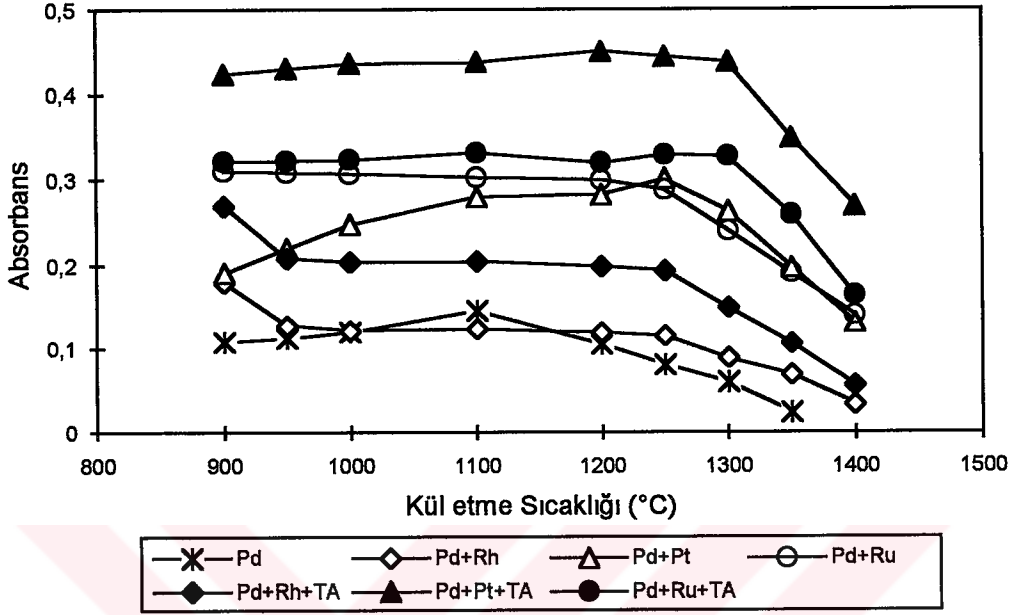
Şekil 24g. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



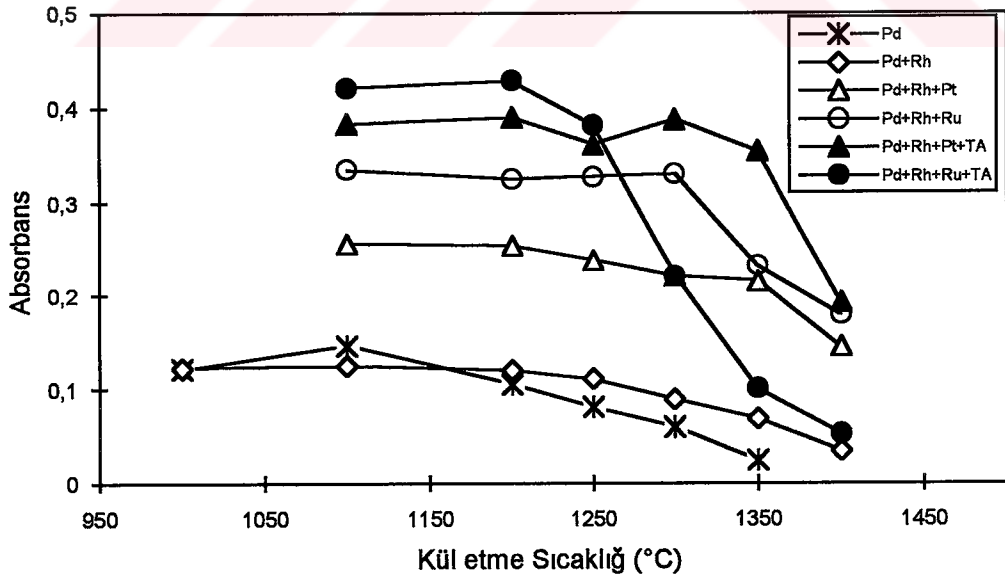
Şekil 24h. Karışık ortam düzenleyicilerin indiyumun (50 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



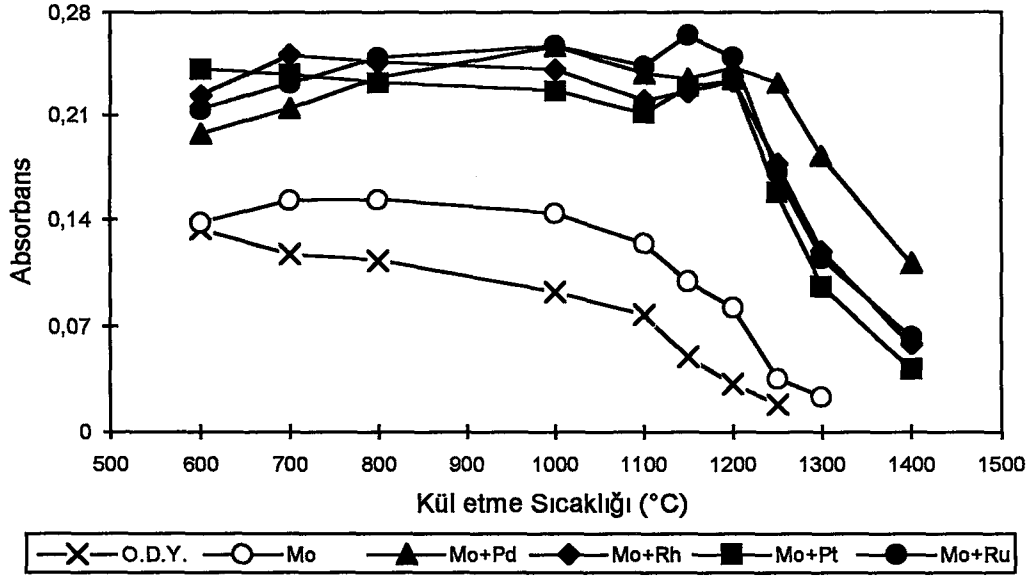
Şekil 25a. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



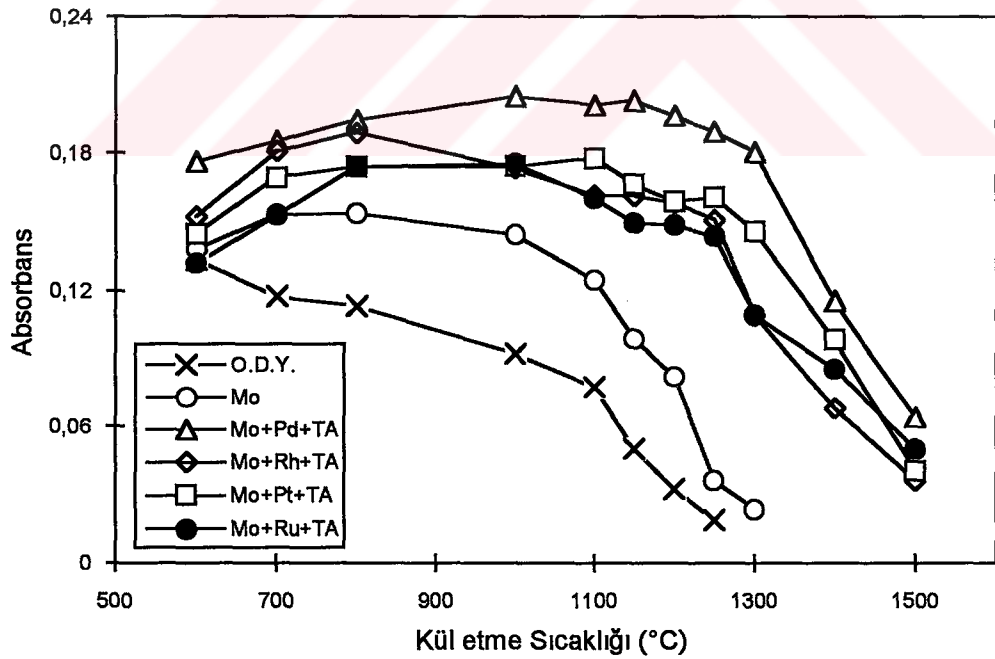
Şekil 25b. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



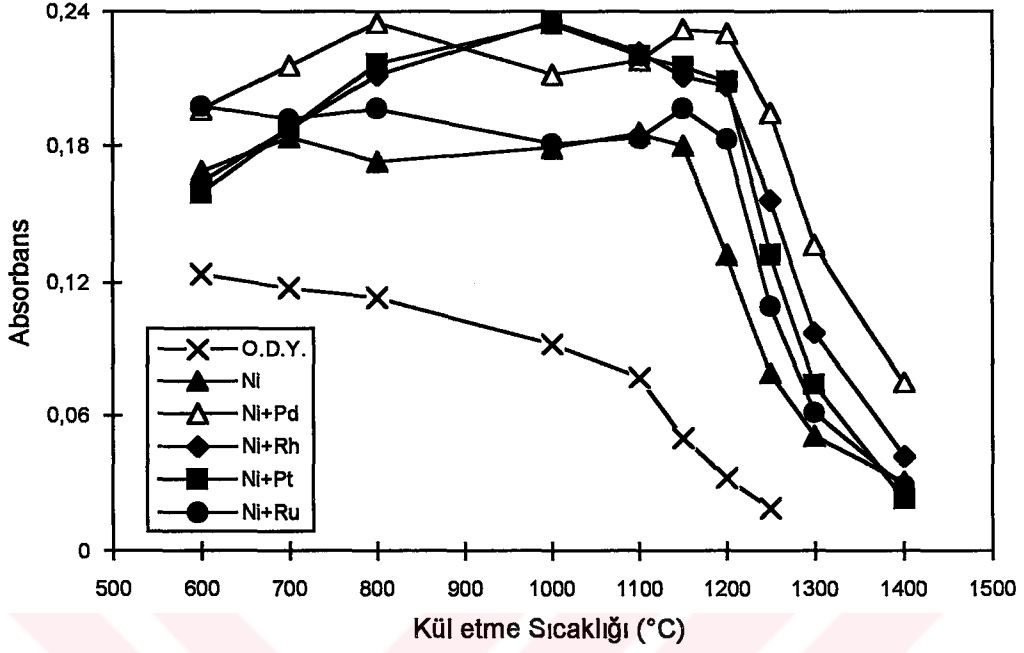
Şekil 25c. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi,



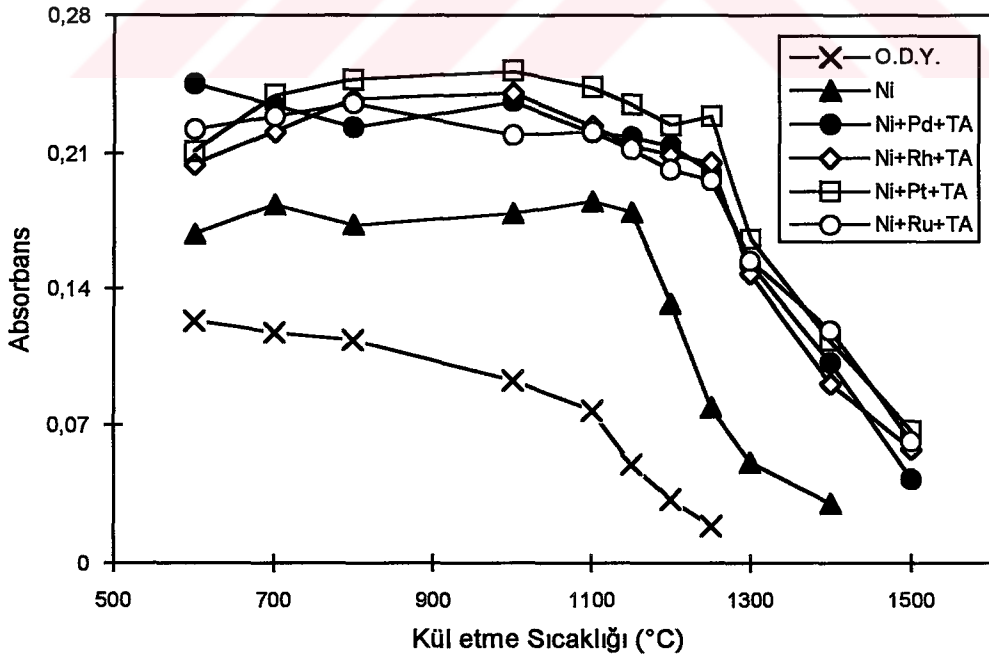
Şekil 25d. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



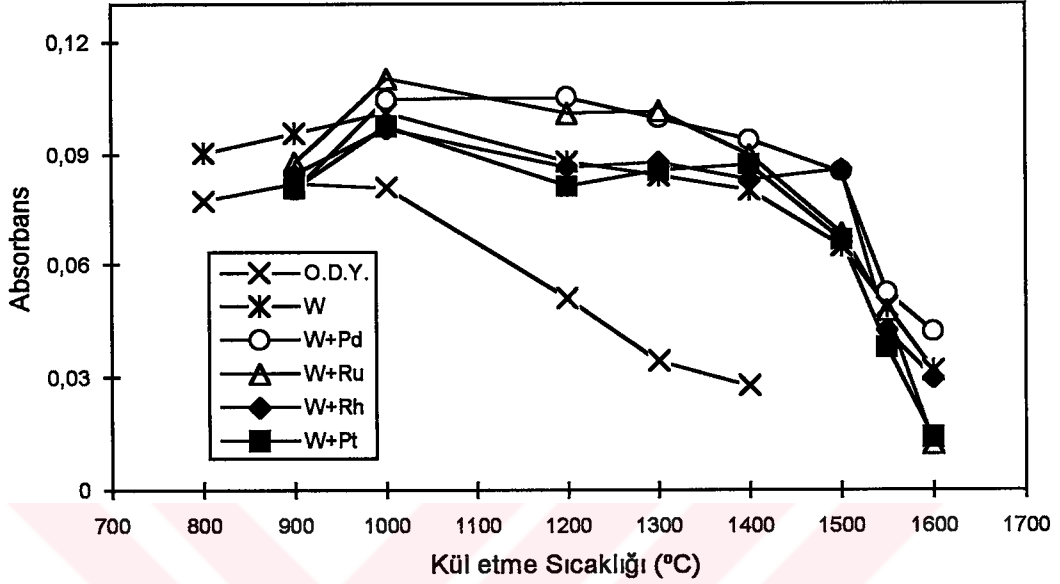
Şekil 25e. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



Şekil 25f. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



Şekil 25g. Karışık ortam düzenleyicilerin kurşunun (60 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi



Şekil 26. Karışık ortam düzenleyicilerin antimonun (40 ng mL^{-1}) kül etme sıcaklığına etkisi

Şekillerdeki eğrilerden karışık ortam düzenleyiciler ve karışık ortam düzenleyiciler+TA varlığında tayin elementlerinin kül etme sıcaklıkları tesbit edilmiş ve sonuçlar topluca Tablo 5’de verilmiştir. Tablo 5 incelendiğinde karışık ortam düzenleyiciler veya karışık ortam düzenleyici+TA varlığında tayin elementlerinin kül etme sıcaklıklarının tek ortam düzenleyici varlığında elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülür. Karışık ortam düzenleyici+TA varlığında ise tayin elementlerinin kül etme sıcaklıkları karışık ortam düzenleyicilere eşit veya $50\text{-}100^\circ\text{C}$ daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 5. İncelenen elementler için ortam düzenleyiciler varlığında ulaşılan maksimum kül etme sıcaklıkları

Kül etme Sıcaklıkları (°C)				
Tayin Elementleri				
Ortam Düzenleyiciler	Bi	In	Pb	Sb
O.D.Y.	800	1000	800	1000
Pd	1200	1250	1100	1300
Rh	1100	1200	1100	1300
Pt	1100	1200	1050	1300
Ru	1200	1150	1100	1300
W	900	1200	1050	1400
Mo	1000	1100	1000	
Ni	1100	1200	1150	
W+Pd	1350	1300	1250	1500
W+Pd+TA	1400	1350	1300	1550
W+Rh	1200	1300	1200	1500
W+Rh+TA	1200	1300	1200	1500
W+Pt	1200	1250	1200	1400
W+Pt+TA	1200	1300	1200	1400
W+Ru	1200	1250	1150	1400
W+Ru+TA	1200	1300	1150	1500
Pd+Rh	1250	1250	1250	
Pd+Rh+TA	1250	1250	1250	
Pd+Pt	1250	1300	1250	
Pd+Pt+TA	1250	1250	1300	
Pd+Ru	1250	1250	1250	
Pd+Ru+TA	1250	1200	1300	
Pd+Rh+Pt	1300	1300	1350	
Pd+Rh+Pt+TA	1250	1250	1300	
Pd+Rh+Ru	1300	1300	1300	
Pd+Rh+Ru+TA	1250	1250	1200	
Mo+Pd	1300	1400	1250	
Mo+Pd+TA	1400	1350	1300	
Mo+Rh	1200	1250	1200	
Mo+Rh+TA	1250	1250	1250	
Mo+Pt	1300	1300	1200	
Mo+Pt+TA	1350	1350	1250	
Mo+Ru	1300	1250	1200	
Mo+Ru+TA	1350	1300	1250	
Ni+Pd	1300	1400	1200	
Ni+Pd+TA	1350	1400	1250	
Ni+Rh	1300	1250	1200	
Ni+Rh+TA	1300	1250	1250	
Ni+Pt	1300	1300	1200	
Ni+Pt+TA	1300	1400	1250	
Ni+Ru	1300	1250	1200	
Ni+Ru+TA	1300	1300	1250	

3.4.3 Uygun ortam düzenleyicilerin seçimi

Bi, In, Pb ve Sb uçucu tayin elementleri için karışık ortam düzenleyiciler veya karışık ortam düzenleyici+TA varlığında absorpsiyon/kül etme sıcaklığı eğrileri ve Tablo 5 incelendiğinde Bi için W+Pd+TA ve Mo+Pd+TA; In için Mo+Pd, Ni+Pd, Ni+Pd+TA ve Ni+Pt+TA; Pb için Pd+Rh+Pt; Sb için W+Pd+TA ortam düzenleyici karışımlarının uygun olduğu bulunmuştur.

3.5. Uygulama

Yeni bir ortam düzenleyici tavsiye edildiği zaman, kompleks ve yüksek derişimde tuz içeren örnek ortamında tayin elementi için kararlılık sağlanması önemlidir. Tayin elementleri için standard çözeltilerle yapılan çalışmalarla belirlenen uygun ortam düzenleyicilerin girişimleri ne ölçüde önlediğini belirlemek amacıyla söz konusu ortam düzenleyici varlığında sentetik tuzlu sularda Bi, In ve Pb, ve jeolojik örneklerde de Bi ve Pb tayinleri yapılmıştır.

Analiz sonuçlarının kesinliği ve doğruluğu belirlenerek ortam düzenleyici varlığında veya yokluğunda elde edilen değerler karşılaştırılmıştır.

3.5.1. Sentetik tuzlu sularda Bi, In ve Pb tayinleri

Özellikle NaCl etkisini araştırmak amacıyla tuz derişimleri farklı iki sentetik tuzlu su çözeltisi hazırlanmıştır. Her iki çözeltide de tayin elementlerinin derişimleri 200 ng mL^{-1} olarak aynı tutulmuştur. Aşağıdaki miktarlarda alınan analitik saflıktaki tuzlar suda çözülerek toplam hacim su ile 100 mL 'ye tamamlanmıştır. Çözelti I sentetik deniz suyu olarak hazırlanmıştır (71). Verilen değerler ortalama deniz suyu bileşimini temsil etmektedir.

Çözelti I : 2,67 g NaCl, 0,54 g MgCl_2 , 0,11 g CaCl_2 ve 0,08 g KCl

Çözelti II: 0,40 g NaCl, 0,41 g MgCl_2 , 0,40 g CaCl_2 ve 0,08 g KCl

Her iki çözeltideki Bi, In ve Pb, kalibrasyon grafiği metodu ile tayin edilmişlerdir. Tayinde önceden belirlenen deneysel parametreler (Tablo 3), grafit fırın ısıtma programı (Tablo 4) ve tayin elementlerinin O.D.Y.'da veya ortam düzenleyici varlığında elde edilen maksimum kül etme sıcaklıkları (Tablo 5) kullanılmıştır.

Sonuçlar Tablo 6-8'de verilmiştir. Tablolar incelendiğinde, ortam düzenleyici olmadığı zaman tuz içeren çözeltilerdeki hataların çok yüksek olduğu bulunmuştur. Karışık ortam düzenleyici ve TA varlığında ise doğruluğun genelde iyi olduğu bulunmuştur.

Tablo 6. Sentetik tuzlu su örneklerinde bizmut¹⁾ tayini

Örnek		Çözelti I		Çözelti II	
Referans Derişimi (ng mL ⁻¹)		50,0		50,0	
Ortam Düzenleyici	Kül etme Sıcaklığı (°C)	Bulunan* (ng mL ⁻¹)	Hata %	Bulunan* (ng mL ⁻¹)	Hata %
O.D.Y.	800	24,4±4,6	-51,2	25,8±4,2	-48,4
W.	900	28,6±2,7	-42,8	30,2±2,9	-39,6
Mo	1000	36,1±2,4	-27,8	37,8±2,1	-24,4
Pt	1100	3,7±2,2	-20,6	41,4±2,0	-17,2
Pd	1200	41,2±2,5	-17,6	42,9±2,1	-14,2
Ni	1100	42,2±2,1	-15,6	44,3±1,9	-11,4
W+Pd	1350	43,1±1,8	-13,8	43,9±1,6	-12,2
W+Pd+TA	1400	49,9±1,4	-0,2	50,4±1,3	+0,8
Pd+Pt	1250	44,8±2,1	-10,4	45,5±1,9	-9,0
Pd+Pt+TA	1250	51,1±1,6	+2,2	49,1±1,5	-1,8
Pd+Rh+Pt	1250	49,8±1,4	-0,4	50,4±1,3	+0,8
Mo+Pd	1300	40,7±1,9	-18,6	41,2±1,7	-17,6
Mo+Pd+TA	1400	47,2±1,8	-5,6	49,5±1,4	-1,0
Mo+Pt	1300	43,9±1,9	-12,2	44,4±1,8	-11,2
Mo+Pt+TA	1350	48,4±1,5	-3,2	49,9±1,3	-0,2
Ni+Pd	1300	40,6±1,8	-18,8	41,7±1,7	-16,6
Ni+Pd+TA	1350	47,7±1,6	-4,6	48,7±1,6	-2,6
Ni+Pt	1300	44,2±1,9	-11,6	46,1±1,9	-7,8
Ni+Pt+TA	1300	47,7±1,7	-4,6	48,9±1,6	-2,2

* % 95 güven seviyesinde yedi ölçümün ortalamasıdır.

¹⁾ En doğru sonuç, çözelti I için W+Pd+TA ile 50 ± 1 ng mL⁻¹ olarak ve çözelti II için Mo+Pd+TA ile 50 ± 1 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur.

Tablo 7. Sentetik tuzlu su örneklerinde indiyum¹⁾ tayini

Örnek		Çözelti I		Çözelti II	
Referans Deger (ng mL ⁻¹)		50,0		50,0	
Ortam Düzenleyici	Kütleme Sıcaklığı (°C)	Bulunan* (ng mL ⁻¹)	Hata %	Bulunan* (ng mL ⁻¹)	Hata %
Yok	1000	28,9±2,5	-42,2	29,7±2,6	-40,6
W	1200	39,2±1,9	-21,6	40,6±2,2	-18,8
Mo	1100	36,4±2,1	-27,2	39,8±2,3	-20,4
Pt	1200	38,3±2,4	-23,4	38,8±2,1	-22,4
Pd	1250	39,6±2,1	-20,8	41,6±1,9	-16,8
Ni	1200	39,5±2,2	-21,0	41,1±2,4	-17,8
W+Pd	1300	43,9±1,6	-12,2	44,4±1,7	-11,2
W+Pd+TA	1350	48,6±1,4	-2,8	50,1±1,2	+0,2
Mo+Pd	1400	42,5±1,8	-15,0	43,9±1,5	-12,2
Mo+Pd+TA	1350	48,3±1,5	-3,4	49,6±1,4	-0,8
Ni+Pd	1400	40,7±1,8	-18,6	43,7±1,7	-12,6
Ni+Pd+TA	1400	47,4±1,4	-5,2	49,6±1,2	-0,8
Ni+Pt	1300	43,5±1,7	-13,0	44,2±1,6	-11,6
Ni+Pt+TA	1400	47,4±1,7	-5,2	48,9±1,3	-2,2

* % 95 güven seviyesinde yedi ölçümün ortalamasıdır.
¹⁾ En doğru sonuç, çözelti I ve çözelti II için W+Pd+TA ile elde edilmiştir. Çözelti I için 49 ± 1 ng mL⁻¹, çözelti II için 50 ± 1 ng mL⁻¹ dir.

Tablo 8. Sentetik tuzlu su örneklerinde kurşun¹⁾ tayini

Örnek		Çözelti I		Çözelti II	
Referans Deger (ng mL ⁻¹)		50,0		50,0	
Ortam Düzenleyici	Kütleme Sıcaklığı (°C)	Bulunan* (ng mL ⁻¹)	Hata %	Bulunan* (ng mL ⁻¹)	Hata %
Yok	800	24,3±2,6	-51,4	18,9±2,1	-62,2
W	1050	37,1±1,8	-25,8	38,6±1,9	-22,8
Mo	1000	35,6±2,2	-28,8	38,7±2,2	-22,6
Pt	1050	37,9±1,9	-24,2	40,3±1,9	-19,4
Pd	1100	38,4±2,1	-23,2	41,6±2,1	-16,8
Ni	1150	36,8±1,8	-26,4	40,5±2,0	-19,0
W+Pd	1250	42,6±1,9	-14,8	43,8±1,8	-12,4
W+Pd+TA	1300	49,4±1,4	-1,2	50,6±1,5	+1,2
Mo+Pd	1250	45,3±2,1	-9,4	46,1±1,9	-7,8
Mo+Pd+TA	1300	47,5±1,6	-5,0	48,7±1,6	-2,6
Mo+Pt	1200	42,9±1,9	-14,2	45,7±1,8	-8,6
Mo+Pt+TA	1250	51,4±1,5	+2,8	49,9±1,4	-0,2
Ni+Pd	1200	43,5±2,0	-13,0	46,6±1,9	-6,8
Ni+Pd+TA	1250	47,2±1,6	-5,6	48,9±1,5	-2,2
Ni+Pt	1200	44,6±1,8	-10,8	46,4±1,8	-7,2
Ni+Pt+TA	1250	48,5±1,9	-3,0	49,3±1,7	-1,4

* % 95 güven seviyesinde yedi ölçümün ortalamasıdır.
¹⁾ En doğru sonuç çözelti I için W+Pd+TA ile 49 ± 1 ng mL⁻¹ olarak, çözelti II için ise Mo+Pt+TA ile 50 ± 1 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur.

3.5.2. Jeolojik örneklerde bizmut ve kurşun tayinleri

Tavsiye edilen ortam düzenleyiciler olarak seçilen W+Pd+TA, Pd+Rh+Pt, Mo+Pd+TA, Mo+Pt+TA, Ni+Pd+TA ve Ni+Pt+TA ve bunların bileşenleri, Wismuterz II ve Blei Technical VII (Handels und Hütten Laboratorium, Almanya), AGV-1 (USGS, andesite, A.B.D), JG-1a (JGS, "igneous rock series", Japonya) jeolojik standard örneklerinde Bi ve Pb elementleri tayinlerine uygulanmıştır. Kullanılan jeolojik örneklerin bileşimleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Jeolojik örneklerin bileşimi

Bileşen	AGV-1 ($\mu\text{g/g}$)	JG-1a ($\mu\text{g/g}$)	Wismuterz II (mg/g)	Blei Technical VII (mg/g)
As	0,8	0,4	1,0	-
Ag	-	-	17,0	-
Ba (mg/g)	1,2	0,5	-	-
Bi	57,0 (ng/g)	-	36,0	0,5
Ce	63,0	47,1	-	-
Co	14,1	5,7	-	-
Cr	12,2	10,6	-	-
Cu	59,7	1,3	17,1	0,6
F	435,0	450,0	-	-
Ga	20,5	17,0	-	-
In (ng/g)	40,0	-	-	-
La	35,0	23,0	-	-
Ni	18,5	6,4	-	-
Nd	39,0	19,7	-	-
Pb	35,1	27,0	0,3	994,4
Sb	-	-	-	3,8
Sn	-	-	-	0,5
Sr	657,0	185,0	-	-
V	125,0	23,0	-	-
Y	21,3	32,0	-	-
Zn	84,0	30,8	-	-
Zr	225,0	115,0	-	-
SiO ₂ (mg/g)	590,0	721,9	-	-
Al ₂ O ₃ (mg/g)	172,5	142,2	-	-
Fe ₂ O ₃ (mg/g)	67,6	20,5	-	-
MgO (mg/g)	15,3	6,9	-	-
CaO (mg/g)	49,0	21,3	-	-
Na ₂ O (mg/g)	42,6	34,1	-	-
K ₂ O (mg/g)	28,9	40,1	-	-
MnO (mg/g)	1,0	0,6	-	-
TiO ₂ (mg/g)	10,4	2,5	-	-
P ₂ O ₅ (mg/g)	4,9	0,8	-	-

3.5.2.1. Örneklerin çözülmesi

Jeolojik örnekler, Shan ve arkadaşlarının (13,22) yayınlarındaki metot esas alınarak çözülmüştür.

0,500-0,600 g arasında 0,1 mg hassasiyetle tartılarak 50 mL lik teflon beherlere konan toprak örnekleri minimum hacimde 0,02 M HNO₃ çözeltisi ile yumuşatılarak üzerlerine 5 mL HClO₄ (% 72-74, Merck) eklendi. Teflon beherlerin üzeri teflon kapaklar ile kapatılıp ısıtıcı tabla üzerinde 120°C da yaklaşık iki saat ısıtıldı. Isıtıcıdan alınıp soğutulan teflon kapağın iç yüzeyi yaklaşık 2 mL derişik HNO₃ ile beher içine temizlenip teflon behere 4 mL daha derişik HNO₃ eklendi ve örnek hacmi yaklaşık 2 mL olana kadar ısıtıcıda 150°C da tekrar ısıtıldı. Isıtıcıdan alınıp soğutulduktan sonra teflon kapağın ve beherin iç yüzeyi beher içine yaklaşık 6 mL 0,02 M HNO₃ ile temizlendi. Örneğe 12 mL derişik HF eklenip önce 100°C da 45 dakika ısıtıldı ve sonra örnek tamamen çözüne kadar 150°C da ısıtıldı. Eğer çözünme tamamlanmamış ise yaklaşık 1 mL derişik HNO₃ ve 0,6 mL HClO₄ eklenip yukarıdaki işlem tekrar edildi. Örnek tamamen çözüldüğü zaman, 10 mL 0,1 M HNO₃ ekleyip berrak ve temiz bir çözelti elde edilene kadar yavaş bir şekilde kaynatıldı. Küçük karbon parçacıkları görüldüğünde örnekler süzüldü ve süzgeç kağıdı bir kaç defa 0,02 M HNO₃ ile yıkandı. Çözelti 100 mL'lik ölçülü balonlara aktarılıp teflon beherin iç yüzeyi bir kaç defa 0,02 M HNO₃ ile yıkanarak ölçülü balona eklendi ve hacim su ile 100 mL'ye tamamlandı. Ayrıca jeolojik örnek yerine saf su alınarak ve örneklere uygulanan bütün işlemler aynen tekrar edilerek bir tanık deney çözeltisi de hazırlanmıştır.

3.5.2.2. Tayin

Örnek çözeltilerindeki Bi ve Pb derişimleri uygun ortam düzenleyicilerin varlığında veya yokluğunda kalibrasyon grafiği metodu ile tayin edilmişlerdir. Tayinde önceden belirlenen deneysel parametreler (Tablo 3), grafit fırın ısıtma programı (Tablo 4), pirolitik karbon kaplamalı grafit tüpler ve tayin elementlerinin ortam düzenleyici varlığında veya yokluğunda elde edilen maksimum kül etme sıcaklıkları (Tablo 5) kullanılmıştır. Örnek ve tanık deney çözeltilerinin absorban değerlerinden yararlanılarak çözeltilerdeki tayin elementlerinin derişimi ve seyrelme

faktörleri dikkate alınarak jeolojik örneklerde Bi ve Pb derişimleri bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 10 ve Tablo 11’de verilmiştir. Örneklerde Bi ve Pb elementleri için karışık ortam düzenleyici+TA varlığında bulunan analitik sonuçlar referans değerleri ile karşılaştırdığında geri kazanımlar % 97 üzerinde bulunmuştur.

Sonuçların belirsizlikleri arasındaki farkın daha iyi anlaşılabilmesi için karşılaştırma amacıyla Tablo 6-8, Tablo 10 ve Tablo 11’de bulunan değerler gerekenden bir fazla anlamlı rakamla verilmiştir. Sonuçlar istatistiksel kurala uygun olarak anlamlı rakamlara yuvarlatılırsa sapma değerleri arasındaki farklar görülemez. Örneğin $32,4 \pm 1,8$ ile $31,9 \pm 1,9$ değerlerinin her ikisinin de 32 ± 2 şeklinde verilmeleri gerekir. Bu sonuç ise karşılaştırma amacı bakımından uygun değildir. Tablolardaki değerler bu yüzden, sadece karşılaştırma amacıyla verilmiş değerler olarak kabul edilmelidir. Tabloların altında dip not olarak ilgili analiz için en doğru sonucu veren ortam düzenleyici ve bu ortam düzenleyici ile elde edilen sonuç istatistik kurallara uygun olarak verilmiştir.

Tablo 10. Jeolojik örneklerde bizmut¹⁾ tayini

Örnek		Wismuterz II		Blei Technical VII	
Referans Deger		36,0 (mg/g)		500 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Ortam Düzenleyici	Kül etme Sıcaklığı (°C)	Bulunan* (mg/g)	Hata %	Bulunan* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hata %
O.D.Y.	800	$28,8 \pm 2,3$	-20,0	474 ± 22	-5,2
W	900	$31,3 \pm 1,9$	-13,1	483 ± 18	-3,4
Mo	1000	$33,4 \pm 1,8$	-7,2	484 ± 19	-3,2
Pt	1100	$29,4 \pm 2,1$	-18,3	481 ± 20	-3,8
Pd	1200	$30,5 \pm 1,7$	-15,3	485 ± 18	-3,0
Ni	1100	$33,4 \pm 1,6$	-7,2	480 ± 17	-4,0
W+Pd	1350	$33,9 \pm 1,5$	-5,8	487 ± 15	-2,6
W+Pd+TA	1400	$35,0 \pm 1,3$	-2,8	492 ± 14	-1,6
Pd+Pt	1250	$31,4 \pm 1,3$	-12,8	487 ± 15	-2,6
Pd+Pt+TA	1250	$33,6 \pm 1,2$	-6,7	491 ± 14	-1,8
Pd+Rh+Pt	1300	$35,3 \pm 1,1$	-1,9	494 ± 12	-1,2
Mo+Pd	1300	$34,4 \pm 1,5$	-4,4	489 ± 16	-2,2
Mo+Pd+TA	1400	$35,8 \pm 1,3$	-0,6	496 ± 13	-0,8
Mo+Pt	1300	$34,3 \pm 1,5$	-4,7	490 ± 15	-2,0
Mo+Pt+TA	1350	$35,7 \pm 1,3$	-0,8	498 ± 12	-0,4
Ni+Pd	1300	$33,4 \pm 1,6$	-7,2	493 ± 16	-1,4
Ni+Pd+TA	1350	$35,5 \pm 1,4$	-1,4	497 ± 13	-0,6
Ni+Pt	1300	$34,9 \pm 1,8$	-3,0	489 ± 15	-2,2
Ni+Pt+TA	1300	$35,5 \pm 1,4$	+1,4	495 ± 11	-1,0

*% 95 güven seviyesinde yedi ölçümün ortalamasıdır.
¹⁾En doğru sonuç Wismuterz II için Mo+Pt+TA ile $36 \pm 1 \text{ mg g}^{-1}$ olarak, Blei Technical VII için Mo+Pt+TA ile $(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^2 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Tablo 11. Jeolojik örneklerde kurşun¹⁾ tayini

Örnek		AGV-1		JG-1a		Wismuterz II	
Referans Değer		35,1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)		27,0 ($\mu\text{g g}^{-1}$)		300 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Ortam Düzenleyici	Kül etme Sıcaklığı (°C)	Bulunan* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hata %	Bulunan* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hata %	Bulunan* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hata %
O.D.Y.	800	31,4±1,9	-10,5	23,8±1,8	-11,9	282±6	-6,0
W	1050	32,2±2,2	-8,3	23,9±1,9	-11,5	296±6	-1,3
Mo	1000	31,9±1,9	-9,1	24,1±2,1	-10,7	284±7	-5,3
Pt	1050	32,1±1,8	-8,5	24,9±2,1	-7,8	288±6	-4,0
Pd	1100	32,4±1,8	-7,7	24,6±1,8	-8,9	304±5	+1,3
Ni	1150	32,9±1,7	-6,3	25,4±1,7	-5,9	289±7	-3,7
W+Pd	1250	32,6±1,6	-7,1	24,9±1,6	-7,8	297±6	-1,0
W+Pd+TA	1300	34,7±1,5	-1,1	27,2±1,5	+0,7	299±4	-0,3
Pd+Pt	1250	34,2±1,5	-2,6	25,6±1,4	-5,2	290±6	-3,3
Pd+Pt+TA	1300	34,4±1,4	-2,0	26,2±0,9	-3,0	296±6	-1,3
Pd+Rh+Pt	1350	35,3±1,3	+0,6	26,9±0,6	-0,4	298±5	-0,7
Mo+Pd	1250	33,7±1,7	-4,0	25,9±1,6	-4,1	291±4	-3,0
Mo+Pd+TA	1300	35,2±1,5	+0,3	26,7±1,3	-1,1	297±4	-1,0
Mo+Pt	1200	34,2±1,5	-2,6	26,2±1,5	-3,0	293±5	-2,3
Mo+Pt+TA	1250	35,5±1,3	+1,1	27,1±1,3	+0,4	298±4	-0,7
Ni+Pd	1200	33,7±1,6	-4,0	25,9±1,5	-4,1	293±4	-2,3
Ni+Pd+TA	1250	34,6±1,4	-1,4	26,8±1,2	-0,7	303±4	+1,0
Ni+Pt	1200	33,8±1,6	-3,7	26,1±1,5	-3,3	294±5	-2,0
Ni+Pt+TA	1250	34,8±1,3	-0,8	27,1±1,1	+0,4	305±4	+1,7

* % 95 güven seviyesinde yedi ölçümün ortalamasıdır
¹⁾ En doğru sonuç AGV-1 için Mo+Pd+TA ile $35 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak, JG-1a için Pd+Rh+Pt ile $26,9 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak ve Wismuterz II için W+Pd+TA ile $299 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

3.5.2.3. Tayin sınırı

Karışık ortam düzenleyici varlığında ve direk kalibrasyon grafiği metodu ile jeolojik örneklerdeki analiz elementlerinin tayin sınırları da belirlenmiştir. Bu amaçla, tanık deney çözeltisi için bir seri ölçüm (N= 10) yapılarak ortalama tanık çözelti absorbans değeri ve bunların standard sapmaları hesaplanmıştır. Standard sapmanın üç katına karşılık gelen derişim bulunarak (3 σ kriteri) elementler için tayin sınırları hesaplanmıştır. Çalışılan bazı ortam düzenleyiciler varlığında Bi ve Pb elementleri için hesaplanan tayin sınırları Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 12. Bizmut ve kurşun elementlerinin tayin sınırları

Ortam düzenleyici	Bi ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)
W+Pd+TA	20,0	4,0
Pd+Rh+Pt	12,2	2,8
Mo+Pd+TA	9,8	1,0
Mo+Pt+TA	8,1	4,0

BÖLÜM 4

TARTIŞMA

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek duyarlılığı sebebiyle jeolojik, biyolojik v.b. örneklerde uçucu eser elementlerin tayininde yaygın olarak kullanılan metodlardan biridir (8,23,26,46,50). Ancak tayin elementinin bulunduğu ortama (matriks) bağlı olarak çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Kütlece, matriksin analiz elementine oranı daima çok büyüktür. Bu yüzden matriks bileşenlerinin tayin elementi üzerine girişimleri söz konusu ise, şüphesiz analizde doğruluk kötüleşecektir. Örnek az uçucu ortamda uçucu tayin elementlerini veya kolay uçucu ortamda uçucu olmayan tayin elementlerini içerebildiği gibi, zemin absorpsiyonu oluşturan kompleks bileşenleri de (asitler, tuzlar, organik maddeler v.b.) içerebilir.

Bilindiği gibi AAS de diğer aletli analiz metodları gibi bağıl bir metod olup standard çözeltiler ile kalibrasyon gerektirir. Doğru sonuçlar için kalibrasyonda kullanılan standard çözeltilerin bileşimi ile örnek çözelti bileşiminin benzer olması gerekir. Aksi halde örnekte ve standard çözeltilerde bulunan aynı elementin aynı derişimi için farklı sinyaller elde edilir ki, bu durum analizde hataya yol açar. Bu hatalardan kurtulmak için yapılan işlemlerden biri, standard çözelti bileşimini örnek çözeltisi bileşimine benzetmektir. Ancak çoğu durumda örnek bileşimi tam bilinemediğinden, bu benzetme kolay yapılamaz. Girişimleri önlemenin bir başka yolu da girişim yapan bileşenler ile tayin elementini fiziksel olarak iyon değiştirme, ekstraksiyon v.b. ayırma metodları ile birbirinden ayırmak ve tayin elementini bizce bileşimi bilinen bir ortama almaktır. Bu şekildeki fiziksel ayırma, girişimleri azaltmak için etkili bir yoldur, ancak bu metodlar çok zaman alıcıdır. Özellikle örnek sayısı çok olduğunda analiz süresi oldukça uzar. Ayrıca ayırma işlemleri sırasında tayin elementi kaybı da söz konusu olabilir. Bu da hatalara yol açar. Girişim ve zemin absorbansı oluşturan bileşenlerin derişimlerinin çok yüksek olduğu durumlarda da bu metodlar çok etkili olmayabilir.

Kimyasal girişim oluşturan asitler, bazlar ve organik maddeler gibi bileşenlerin etkisi iyi bir grafit fırın ısıtma programı ile azaltılabilir. Kül etme basamağında girişim oluşturan bu maddeler ortamdaki uzaklaştırılabilirse atomlaşma basamağında

buhar fazında herhangi bir girişim olmaz. Birçok durumda uygun sıcaklık programı ile zemin absorpsiyonu en aza indirilebilir. Ancak tayin elementinin uçucu olması durumunda bu iş çok zordur ve hatta imkansızdır. İkinci basamak sıcaklığının yüksek tutularak girişim yapan bileşenlerin (asitler, organik maddeler v.b.) atomlaşma basamağından önce uçurulması sırasında uçucu tayin elementi de kaybedilebilir. Sıcaklık düşük tutulursa kimyasal ve zemin girişimleri artar, sıcaklık yüksek tutulursa da tayin elementi kaybı olur. Tayin elementi kaybı olmadan girişim yapan bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için tayin elementinin güç uçucu kararlı bileşiklerine çevrilmesi, kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikte örnek ve standard çözeltilere "ortam düzenleyici" adı verilen kimyasal maddeler ilave edilir. Basit ve uygulaması kolay olan bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır (11,46). Madde 2.8'de bu konuda yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Bu çalışmada, uçucu elementlerin tayininde girişimleri önleyerek tayin için kullanılacak ortam düzenleyiciler araştırılmış ve en uygun ortam düzenleyici sistemleri belirlenmiştir. Belirlenen ortam düzenleyiciler analize uygulanarak etkileri gösterilmiştir. Bu amaçla tayin elementi olarak Bi, In, Pb ve Sb elementleri seçilmiştir. Ortam düzenleyici olarak da Pd, Rh, Ru, Pt, W, Mo, ve Ni elementleri ve bu elementlerin karışımları ile bunlara ilaveten tartarik asit (TA) denenmiştir.

Çalışmada öncelikle grafit fırın sıcaklık programının optimizasyonu yapılmıştır. Her element için uygun kurutma sıcaklığı ve süresi denenerek Tablo 4'de değerleri verilen iki basamaklı kurutma programının daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Çalışılan elementlerin tümü için 300°C'a kadarlık kurutma basamağının uygun olduğu gözlenmiştir.

Grafit fırın optimizasyonunda en önemli basamak olan kül etme sıcaklıkları ise ayrıntılı olarak deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Bu çalışmalar tezin esasını teşkil eden çalışmalar olmuştur. Kül etme sıcaklığı aynı zamanda elementin termal kararlılığının bir ölçüsü olarak değerlendirilmiştir. Kül etme sıcaklığı olarak tayin elementinde kütle kaybı olmaksızın ulaşılabilen en yüksek sıcaklık değerleri esas alınmıştır. Yapılan ön çalışmalarda hem optimum kül etme sıcaklığının hem de uygun ortam düzenleyici kütlesinin belirlenmesi amacıyla her tayin elementi için, çalışılan her ortam düzenleyici varlığında, ortam düzenleyici kütlesine bağlı olarak absorbans/kül etme sıcaklığı eğrileri elde edilmiştir (Şekil 8a,b). Absorbansın azalmaya başladığı en yüksek sıcaklıklar kül etme sıcaklığı olarak kabul edilerek,

bu eğrilerden yaklaşık kül etme sıcaklıkları ve en yüksek absorbands değeri veren ortam düzenleyici kütleleri bulunmuştur.

Uçucu element analizinde herhangi bir ortam düzenleyici maddeden beklenen özellik hassasiyeti düşürmeden kül etme sıcaklığını mümkün olduğu kadar yükseltebilmektir. Bu nedenle ortam düzenleyici ilavesiyle elementin absorbandsında azalma olmamalıdır. Hem yüksek kül etme sıcaklığı hem de yeterli absorbands değeri oluşturan optimum kütlelerin belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla ön çalışma ile belirlenen kaba kül etme sıcaklığı kullanılarak en yüksek absorbands değeri veren ortam düzenleyici kütleleri bulunmuştur. Örnek olarak verilen Şekil 9-18 benzeri şekiller, çalışılan bütün ortam düzenleyiciler için çizilmiş, optimum kütle değerleri ve karışık ortam düzenleyiciler için kütle oranları bulunmuştur. Genelde Pd, Rh, Ru, Pt gibi metaller için yaklaşık 4 µg'lık değerler yeterli olurken Mo, Ni ve W için 20-30 µg'lık miktarlar ile en yüksek absorbands değerleri elde edilmiştir. Bulunan bu değerler benzer elementler ile yapılan diğer araştırmacıların sonuçları ile uyum içindedir (6,9,47,57,64,65). Kül etme sıcaklığının daha doğru olarak bulunabilmesi için belirlenen optimum kütlede ortam düzenleyiciler kullanılarak absorbands/kül etme sıcaklığı eğrileri elde edilmiştir. Çalışılan bütün tayin elementleri için, denenen bütün ortam düzenleyici maddeler varlığında, bu tür eğriler çizilmiştir (Şekil 19-26). Absorbansın ilk azalmaya başladığı noktalar maksimum kül etme sıcaklığı olarak kabul edilerek, bu eğrilerden tayin elementlerinin daha doğru ve duyarlı kül etme sıcaklıkları bulunmuştur (Tablo 5). Çalışmalar sırasında meydana gelen teknik eksiklik sebebiyle Sb elementi için sadece 14 farklı ortam düzenleyici denenebilmiştir. Her element için en uygun ortam düzenleyiciler genellikle karışık ortam düzenleyiciler olarak bulunmuştur. En uygun ortam düzenleyici, en yüksek kül etme sıcaklığı ve yeterli absorbands değeri veren ortam düzenleyicidir. Bu kriterlere göre Bi için W+Pd+TA ve Mo+Pd+TA karışımı en uygun ortam düzenleyici olarak belirlenmiştir. Bi için ortam düzenleyici yok iken 800°C olan kül etme sıcaklığı, tekli ortam düzenleyiciler ile (Pd ve Ru) 1200°C'a kadar artırılabilmiştir. Pd yanında W'nin kullanılması ile 1350°C'a ve bu karışıma indirgen organik madde (TA) ilavesi ile de 1400°C'a kadar yükselmiştir. Benzer şekilde Pd'a Mo ilavesi ile 1300°C'a çıkan kül etme sıcaklığı TA ilavesiyle 1400°C'a çıkmıştır. Denenen diğer karışımlarda da, tekli ortam düzenleyici sistemlerine göre yüksek kül etme sıcaklıkları bulunmuştur. Fakat bu sıcaklıklar

genelde yukarıda ifade edilen karışımlarla elde edilen sıcaklıklardan düşüktür. Ancak kül etme sıcaklığı tayininde grafik okumasından gelen belirsizlik $\pm 25^{\circ}\text{C}$ kadardır. Bu yüzden 1350°C 'luk kül etme sıcaklığı veren karışımların da uygun ortam düzenleyici karışımlar olduğu söylenebilir.

İn için bulunan en uygun ortam düzenleyiciler ise Mo+Pd, Ni+Pd, Ni+Pd+TA ve Ni+Ru karışımları olarak bulunmuştur. Bu dört karışım ile de 1400°C 'luk kül etme sıcaklığı elde edilmiştir. Ortam düzenleyici yok iken bulunan 1000°C 'luk kül etme sıcaklığı Pd varlığında 1250°C , Ni varlığında 1200°C ve Mo varlığında 1100°C iken, Pd'a Ni veya Mo ilavesiyle 1400°C 'a yükselmiştir. Bu karışıma TA eklenmesiyle kül etme sıcaklığında ilave bir artış gözlenememiştir.

Kurşununun kül etme sıcaklığı ortam düzenleyici yokken 800°C olarak tesbit edilmişken, tekli ortam düzenleyiciler varlığında en çok 1150°C 'a (Ni varlığında) yükselmiştir. Ancak en yüksek kül etme sıcaklığına Pd+Rh+Pt üçlü karışımı ile ulaşılmıştır. Bir çok karışım ile de 1350°C 'a ulaşılmıştır (Tablo 5).

Sb için elde edilen en yüksek kül etme sıcaklığı, W+Pd+TA karışımı ile elde edilmiş olup kül etme sıcaklığı 1000°C 'dan 1550°C 'a kadar yükseltilebilmiştir. Genellikle karışımların kullanılması ile kül etme sıcaklıkları 1400 - 1500°C arasında bulunmuştur. Tekli ortam düzenleyici ile ortalama kül etme sıcaklığı 1300°C civarındadır. Karışımların kullanılması ile yeterli kül etme sıcaklığına ulaşılmıştır. Tablo 5'de gösterilen denenen karışımların hepsi Sb için uygun olarak düşünülebilir.

Yüksek kül etme sıcaklığı girişimlerin giderilmesinde her zaman etkili olmayabilir (72) fakat aşağıda açıklanan faydalı etkileri vardır.

- i) Yüksek sıcaklıktaki kül etme basamağında uçucu matriks bileşenlerinin uzaklaştırılmasını kolaylaştırır.
- ii) Girişim yapan türlerin hidrolizine termal olarak yardımcı olur (örneğin 700°C 'da MgCl_2 'ün hidrolizi).
- iii) Daha yüksek sıcaklıklara kadar atomlaşma geciktirilir ve daha izotermal şartlar sağlanır.
- iv) Tayin elementi ve zemin absorpsiyon sinyalleri daha iyi ayrılır.
- v) Atomlaşma sıcaklığı ile kül etme sıcaklığı arasındaki fark azaltılır ve böylece atomlaşma sırasında tayin elementi buharının konveksiyonla kaybı azalır.

İncelenen dört tayin elementi için uygun ortam düzenleyici karışımları incelendiğinde genellikle hepsinde de Pd elementinin bulunduğu görülmektedir. Karışımı oluşturan elementin biri Pd olmak üzere diğerleri farklıdır.

Pd, Ni, Rh, Ru veya Pt elementleri genellikle yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler, 1000°C'un altındaki sıcaklıklarda kolaylıkla aktif metallerine indirgenebilirler ve uçucu elementler ile intermetalik bileşik oluşturabilirler (49). Böylece uçucu elementlerin termal kararlılıklarını artırır (6, 11, 46, 67). Bi ve Pb gibi elementlerin Pd ile metalik bağ oluşturdıkları deneysel olarak gösterilmiştir (61). Bu elementlere W ve Mo gibi metallerin ilavesi ise elde edilen termal kararlılığı biraz daha artırmaktadır. Mo ve W metalleri grafit atomlaştırıcıda düşük sıcaklıklarda bile karbürlerine dönüşebilir. Ancak bu metaller uçucu elementler ile hemen $PbWO_4$, Pb_xWO_4 , In_xWO_4 gibi bileşikler de oluşturulabilir (9, 13, 27). Nikel de soy metaller gibi düşük sıcaklıklarda indirgenerek uçucu elementler ile kararlı bileşikler oluşturmaktadır (2,3,13).

Bu çalışmada denenen bazı ortam düzenleyici karışımları bundan önceki bazı çalışmalarda da denenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları ile diğer çalışmaların sonuçları Tablo 13'de karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada bulunan kül etme sıcaklıkları Havezov (7) ve Shan'ın (22) sonuçlarından biraz yüksektir. Ancak Tsalev'in (9) sonuçları ile uyum içerisindedir. Farklı çalışmalar arasındaki farklılıklar, grafit fırın sıcaklık programı ve ortam düzenleyici kütlesi gibi deneysel parametrelerdeki farklılıklar da olabilir.

Tablo 5 incelendiğinde, ortama indirgen madde olarak tartarik asit ilave edildiğinde, tayin elementlerinin kül etme sıcaklıkları ya hiç artmamış yada 50°C kadar artmıştır. En azından TA'nın azaltıcı etkisi gözlenmemiştir. Tartarik asit gibi organik asitler, ortam düzenleyici elementleri ve tayin elementlerini aktif metallerine indirgeyebildiği gibi örneklerde bolca bulunabilen ve girişim oluşturan klorür iyonlarının atomlaştırıcıdan uzaklaştırılmasını da sağlarlar (46). Organik asitlerin termal bozunması sonucu oluşan C, CO, H₂O, H₂, H gibi indirgen radikaller, ortamdaki klorür iyonlarını hidrojen klorür gazına (HCl) dönüştürür ve böylece klorürün uzaklaşmasını sağlarlar. Ayrıca oluşan indirgen radikaller tayin elementlerin ve ortam düzenleyici diğer metallerin aktif metallerine indirgenmelerine de yardımcı olurlar. Bunun sonucu olarak elementler arasında intermetalik bağ oluşumu artar ve tayin elementinin uçuculuğu azalır. Sonuç olarak TA ilavesi deniz

suyu gibi klorürlü ortamlardaki analizler için uygun bir madde olarak düşünülebilir. Gerçekten Tablo 6-Tablo 8 incelendiğinde genellikle TA varlığında bulunan değerler, TA yokluğuna göre daha doğrudur. Ortam düzenleyici karışımına TA ilavesiyle doğruluk her durumda artmıştır. Gerçek örneklerde klorür çok sık rastlanan bir iyondur ve katı örneklerin çözülmesi sırasında ortama ilave edilen HCl'den, örneklerdeki çeşitli tuzlardan ve klorürleri halinde ilave edilen ortam düzenleyicilerden kaynaklanabilir.

Tablo 13. Bi, In, Pb ve Sb elementleri kül etme sıcaklıklarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

		Kül etme sıcaklığı (°C)	
Element	Ortam Düzenleyici	(Kaynak)	Bu Çalışma
Bi	O.D.Y.	400 (6,9,12), 600 (22)	800
	Pd	1200 (6,9,12), 1100 (7,22)	1200
	Rh	1100 (6)	1100
	Ru	1100 (6)	1200
	Mo	800 (3,57)	1000
	W	800 (9)	900
	W+Pd	1350 (9), 1200 (7)	1350
	Mo+Pd	1250 (3)	1300
In	O.D.Y.	800 (6,9,12), 600 (22)	1000
	Pd	1250(6,9,12), 1200(22), 1000(7)	1250
	Rh	1200 (6)	1200
	Ru	1100 (6)	1150
	Mo	1100 (3,57)	1100
	W	1200 (9)	1200
	W+Pd	1300 (9), 1300 (7)	1300
	Mo+Pd	1400 (3)	1400
Pb	O.D.Y.	500 (6,9,12), 600(22)	800
	Pd	1050 (6,9,12), 1100(22), 800(7)	1100
	Rh	950 (6)	1100
	Ru	950 (6)	1100
	Mo	950 (3,57)	1000
	W	950 (9)	1050
	W+Pd	1250 (9), 900 (7)	1250
	Mo+Pd	1250 (3)	1250
Sb	O.D.Y.	1000 (6,9,12), 900(22)	1000
	Pd	1300(6,9,12), 1300(22), 1200(7)	1300
	Rh	1300(6)	1300
	Ru	1300 (6)	1300
	Mo	1300 (3,57)	-
	W	1400 (9)	1400
	W+Pd	1450 (9), 1300 (7)	1500

Bir çok yayında ortam düzenleyicilerin klörürleri halinde ilavesinin onların analitik performanslarını etkilemediği belirtilmiştir (6, 8, 11, 12, 22, 23, 27, 32, 65, 66, 70). Çünkü bu şekilde ilave edilen klorür çok fazla değildir.

Bu çalışma ile belirlenen uygun ortam düzenleyici karışımları, Pb, Bi ve In tayinlerine uygulanmıştır. Sentetik tuzlu sularda her üç element, jeolojik örneklerde de Bi ve Pb tayinleri yapılmıştır. Sonuçları karşılaştırabilmek için sadece en uygun ortam düzenleyiciler varlığında değil, ortam düzenleyici yokken de analizler tekrarlanmıştır. Tablo 6-Tablo 8 incelendiğinde ortam düzenleyici kullanılmadan tuzlu sularda In, Bi ve Pb'un doğru olarak tayin edilmesinin mümkün olmadığı görülmektedir. Çözelti I deniz suyuna karşılık gelen bir çözeltilerdir. Deniz suyunda yapılacak bir tayinde ortam düzenleyici yokken yapılacak bağıl hata In için %42, Pb ve Bi %51 dir.

Bir çok araştırmacı tarafından üniversal ortam düzenleyici olarak kabul edilen Pd'un tek başına kullanılması durumunda ise hata, Bi için %18, In için %21 ve Pb için %23 dür. Tekli ortam düzenleyici kullanıldığında, deniz suyunda Bi tayini Ni varlığında (%16 hata), In tayini Ni veya Pd varlığında (%21 hata), Pb tayini de Pd varlığında (%23 hata) en doğru olarak tayin edilmişlerdir. Ancak görüldüğü gibi hata yine de çok büyüktür.

Karışık ortam düzenleyicilerin kullanılması ile bağıl hata değerleri oldukça azalmıştır. Pd yanında W kullanılması ile hata Bi'da %14'e, In'da %12'ye ve Pb'da %15'e düşmüştür (Tablo 6-8). Ancak bu değerler bile oldukça büyük hatalardır. Karışık ortam düzenleyicilere TA ilavesiyle hatalar kabul edilebilir seviyelere düşmüştür. Sentetik deniz suyunda Bi tayininde W+Pd+TA ile hata %0,2'ye, In tayininde %3'e ve Pd tayininde de %1,2'ye düşmüştür.

Jeolojik örneklerde Pb ve Bi tayinlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 10-11). Bi derişimi daha büyük olan Wismuterz II örneğinde en doğru sonuç Mo+Pd+TA ile elde edilmiştir. Bu ortam düzenleyici ile elde edilen sonucun bağıl hatası %0,6 dır. Mo+Pd+TA, Ni+Pd+TA ve Ni+Pt+TA için elde edilen sonuçlar da tatminkardır ve hata %1,5'den düşüktür. Bi derişimi daha az olan Blei Technical VII örneğinin analizinde ise en doğru sonuç Mo+Pt+TA ile elde edilmiştir. Mo+Pd+TA, Ni+Pd+TA ve Ni+Pt+TA ile elde edilen sonuçların hatası da %1'den düşüktür. Normal olarak en doğru sonucun en yüksek kül etme sıcaklığı uygulandığında elde edilmesi gerektiği düşünülebilir. Burada ise 1400°C yerine 1350°C'luk kül etme

sıcaklığı uygulandığında en doğru sonuç elde edilmiştir. Bunun böyle olmasının sebebi örnekdeki girişim oluşturan bileşenlerin 1350°C'da da giderilebilmesidir. Sıcaklık, 1300°C'a düşürüldüğünde hata biraz artmaktadır. Ancak hatanın düşük çıkmasında sadece sıcaklığın etkili olmadığı düşünülmelidir. 1400°C sıcaklık sağlayan W+Pd+TA varlığında Wismuterz II'de Bi tayininde yaklaşık %3 hata yapılmakta iken aynı sıcaklığın uygulandığı Mo+Pd+TA ile hata %0,6 ya kadar düşmüştür. Bu iki ortam düzenleyici arasındaki tek fark, W yerine Mo olmasıdır. Söz konusu ortamda molibden tungstenen daha uygun bulunmuştur. Ancak bu uygunluk her türlü matris için genelleştirilemez. Örneğin Blei Technical VII örneğinde Bi tayini için en uygun ortam düzenleyici Mo+Pt+TA , sentetik deniz suyunda ise W+Pd+TA dır. Yani Wismuterz II de Bi tayininde W+Pd+TA ile hata %3 iken, sentetik deniz suyunda Bi tayininde aynı ortam düzenleyici ile hata %0,2 olmaktadır. Matris göre uygun ortam düzenleyici belirlenmelidir.

Kurşun tayini üç farklı jeolojik örnekte yapılmıştır. Her üç matristeki kurşun tayini için en doğru sonucu veren ortam düzenleyici farklıdır. AGV-1 için Mo+Pd+TA, JG-1a için Pd+Rh+Pt ve Wismuterz II için W+Pd+TA en uygun ortam düzenleyiciler olarak bulunmuştur. Ancak her üç karışımda da ortak element Pd bulunmaktadır. Aslında, Pd+Rh+Pt karışımı ile her üç örnek için de tatminkar sonuç elde edilmiştir. Bu ortam düzenleyici varlığında Pb tayinindeki hata her üç örnekte de %1'in altındadır. Bu ortam düzenleyici aynı zamanda analizde denenen ortam düzenleyiciler arasında en yüksek kül etme sıcaklığını veren ortam düzenleyicidir. Ortam düzenleyici yokken ve tekli ortam düzenleyiciler kullanıldığında Pb tayinindeki bağıl hatalar oldukça yüksektir. Pb derişiminin düşük olduğu AGV-1 ve JG-1a'da bağıl hata kurşun derişiminin büyük olduğu Wismuterz II'den daha büyüktür.

Bu çalışma ile uçucu elementlerin deniz suyu gibi tuzlu sular da ve jeolojik örnekler gibi karmaşık ortamlarda yeterli doğrulukla tayin edilmesini mümkün kılan yeni ortam düzenleyiciler bilim dünyasına kazandırılmıştır. Deniz suyu ve jeolojik örneklerde Pb, Bi, In ve Sb tayini için denenen ortam düzenleyicilerden en az iki tanesinin uygun olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Denenen karışımlardan bir kısmı daha önceki çalışmalarda da yer almıştır. Ancak hiç bir çalışma da ortam düzenleyiciler bu kadar ayrıntılı ve sistematik olarak incelenmemiştir. Ya sadece kül etme sıcaklıkları (6,9) belirlenerek çeşitli yorumlar yapılmış, ya da belirli bir ortam

düzenleyici belirli bir analize uygulanmış ve girişimleri azaltma etkileri gösterilmiştir (8,21,22,47). Bu çalışmada ise 4 elementin tayini için 34 adet ortam düzenleyici denenmiştir (Bazı ortam düzenleyiciler Sb için denenememiştir). Her ortam düzenleyici için optimum kütle değerleri belirlenerek, her uçucu elementin kül etme sıcaklıkları tayin edilmiştir. Tayin edilen bu sıcaklıklar kullanılarak bazı elementlerin tuzlu sularda ve jeolojik örneklerde tayinleri gerçekleştirilmiştir. Tayinde sonuçların hataları bulunarak seçilen ortam düzenleyicilerin hangi ortamlarda uygulanabilecekleri tartışılmıştır. Jeolojik örneklerde Pb ve Bi tayini için oldukça iyi tayin sınırlarına ulaşılmıştır.



KAYNAKLAR

1. Chakrabarti, C. L., Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, 1, 1 (1973)
2. Tsalev, D. L., Slavekova, V. I., Mandjukov, P. B., Searching for new approaches to matrix modification in ETAAS, In: B. Welz, ed., 5. Colloquium atomspektrometrische spurenanalytik, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Ueberlingen, 176-205 (1989)
3. Slaveykova, V. I., Tsalev, D. L., On the way to more efficient thermal stabilization of volatile analytes in ETAAS, In: D.L. Tsalev, ed., XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, Sofia, July, 2-7, Selected papers, Vol. VII, 85-112 (1989)
4. Tsalev, D. L., Bibliography : chemical modification in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry 1973-1989, RP 143, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Ueberlingen, 1-76 (1991)
5. Schlemmer, G., Welz, B., " Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry", Spectrochim. Acta. 41B (11), 1157-1165 (1986)
6. Tsalev, D. L., Slaveykova, V. I., "Comparative study of ruthenium, rhodium and palladium as chemical modifiers in GFAAS", Spectrosc. Lett., 25, 221-238 (1992)
7. Havezov, I., Detcheva, A., Rendl, J., "Study of some palladium-containing chemical modifiers in GFAAS", Mikrochim. Acta., 119, 147-155 (1995)
8. Bin, H., Ni, Z-M., "Minimization of sulfate interference on lead atomization with palladium-strontium nitrate as chemical modifier in ETAAS", J. Anal. At. Spectrom., 11, 165-168 (1996)
9. Slaveykova, V. I., Tsalev, D. L., "Study of some tungsten-containing chemical modifiers in GFAAS", Anal. Lett., 23, 1921-1937 (1990)
10. Mandjukov, P. B., Tsalev, D. L., "Study of Ce(IV) and Ce(IV)-Pd(II) as chemical modifiers in ETAAS", Microchem. J., 42, 339-348 (1990)
11. Dahl, K., Thomassen, Y., Martinsen, I., Radziuk, B., Salbu, B., "Thermal stabilization of antimony in ETAAS", J. Anal. At. Spectrom., 9, 1-5 (1994)
12. Tsalev, D. L., Dimitrov, T. A., Mandjukov, P. B., "Study of vanadium (v) as a chemical modifier in electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry", J. Anal. At. Spectrom., 5, 189-194 (1990)

13. Shan, X. Q., Ni, Z-M., Zhang, L., "Determination of arsenic in soil, coal fly ash and biological samples by ETAAS with matrix modification" Anal. Chim. Acta, 151, 179-185 (1983)
14. Weast, R. C., Astle, M. J., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63 rd ed. CRC Press, Florida (1982-1983)
15. Mumcu, T., Minor and trace elements in diet: Determination by instrumental neutron activation analysis using duplicate portion technique, Yüksek lisans Tezi, O.D.T.Ü., Fen- Edebiyat Fakültesi, 1987, Ankara
16. Arı, Ü., Determination of selenium in human diet by Zeeman-effect graphite furnace AAS, Yüksek lisans Tezi, O.D.T.Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara, p.3-4 (1988)
17. Dittrich, K., Mandry, R., "Investigations into the improvement of the analytical application of the hydride technique in AAS by matrix modification and GFAAS, Part I. Analytical results", Analyst, 111, 269-275 (1986)
18. Nicolaos, E. P., Heyndrickx, A., "Method for improving the sensitivity and reproducibility of hydride-forming elements by AAS", Analyst, 111, 281-284 (1986)
19. Le, X. C., Cullen, W. R., Reimer, K. J., Brindle, I. D., "A continuous hydride generator for the determination of arsenic, antimony and tin by hydride generation AAS, Anal. Chim. Acta, 258, 307-315 (1992)
20. Doidge, P. S., Sturman, B. T., Rettberg, T. M., "Hydride generation AAS with in situ preconcentration in a graphite furnace in the presence of palladium", J. Anal. At. Spectrom., 4, 251-255 (1989)
21. Volynsky, A. B., Krivan, V., "Comparison of various forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by ETAAS", J. Anal. At. Spectrom., 11, 159-164 (1996)
22. Shan, X. Q., Wen, B., "Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for ETAAS", J. Anal. At. Spectrom., 10, 791-798 (1995)
23. Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J. R., "Palladium-magnesium nitrate for ETAAS Part 5. Performance for determination of 21 elements", J. Anal. At. Spectrom., 7, 1257-1271 (1992)

24. Hinds, M. W., Jackson, K. W., "Lead atomisation from soil by slurry Introduction electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry, Part 2. Atomisation characteristics with various matrix modifiers", J. Anal. At. Spectrom., 3, 997-1003 (1988)
25. Navarro, J. A., Granadillo, V. A., Parra, O. E., Romero, R. A., "Determination of lead in whole blood by GFAAS with matrix modification", J. Anal. At. Spectrom., 4, 401-406 (1989)
26. Pilar, B. B., Manuel, A. S., Rosa, M. S. F., Raquel, D. G., "Palladium-magnesium nitrate as a chemical modifier for the determination of lead in mussel slurries by ETAAS", Analyst, 118, 665-668 (1993)
27. Shan, X. Q., Ni, Z. M., Yuan, Z. M., "Determination of indium in minerals, river sediments and coal fly ash by ETAAS with palladium as a matrix modifier", Anal. Chim. Acta, 171, 269-277 (1985)
28. Hinds, M. W., Katyal, M., Jackson, K. W., "Effective of palladium plus magnesium as a matrix modifier for the determination of lead in solutions and soil slurries by electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry", J. Anal. At. Spectrom., 3, 83-87 (1988)
29. Havezov, I., Jordanov, N., Ortner, H. M., "Electrothermal AAS determination of bismuth, antimony and Tin in high-purity WO_3 ", Fresenius J. Anal. Chem., 339, 871-873 (1991)
30. Dabeka, R. W., "Refractory behavior of lead in a graphite furnace when palladium is used as a matrix modifier", Anal. Chem., 64, 2419-2424 (1992)
31. Manning, D. C., Slavin, W., "The Determination of trace elements in natural waters using the stabilized temperature platform furnace", Appl. Spectrosc., 37, 1-11 (1983)
32. Anwari, M. A., Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle germanyum tayininde girişim çalışmaları, Doktora Tezi, O.D.T.Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara, s. 2-8 (1994)
33. Arı, Ü., Volkan, M., Aras, N. K., "Determination of selenium in diet by Zeeman effect graphite furnace atomic absorption spectrometry for calculation of daily dietary intakes", J. Agric. Food Chem., 39, 2180-2183 (1991)

34. Akman, S., Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit fırında (HGA-74) atomlaşma mekanizmasının incelenmesi Doktora Tezi, H. Ü., Mühendislik Fakültesi, 1980, Beytepe, Ankara
35. Şendil, O., Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile molibden tayininde bazı iyonların girişimlerinin sistematik olarak incelenmesi ve girişimlerin bastırılması, Doktora Tezi, G. Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi, 1994, Ankara
36. Slavin, M., Atomic absorption spectroscopy, 2 nd. ed., Elving, P.J., Winefordner J.D., John Wiley and Sons, New York, 1978
37. Metcalfe, E., "Atomic absorption and emission spectroscopy", Prichard, F.E., Acol, London, 1978
38. Marunouchi, C. K., Instruction manuel for polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometry, Part No. 180-6087, 1983, Tokyo, Japan
39. Ebdon, L., "An introduction to atomic absorption spectroscopy", Heyden, London, 1982
40. Smith, S. B., Hieftje, G. M., "A new background-correction method for atomic absorption spectrometry", Appl.Spectrosc., 37, 419-424 (1983)
41. Skoog, D. A., West, D. M., Principles of instrumental analysis, Third ed., Sounders College, Philadelphia, p.272-273 (1985)
42. Brown, S. D., "Zeeman effect- based background correction in atomic absorption spectrometry", Anal. Chem., 49, 1269A-1282A (1977)
43. Fernandez, F. J., Myers, S. A., Slavin, W., "Background correction in atomic absorption utilizing the Zeeman effect ", Anal. Chem., 52, 741-746 (1980)
44. Fernandez, F. J., Giddings, R., "Elimination of spektral interferences using Zeeman effect background correction", At. Spectrosc., 3,61-65 (1982).
45. Wennrich, R., Frech, W., Lundberg, E., "Spectral interferences in graphite furnace Zeeman effect atomic absorption spektrometry", Spectrochim. Acta, 44B, 239-246 (1989)
46. Ni, Z. M., Shan, X. Q., "The reduction and elimination of matrix interferences in GFAAS", Spectrochim. Acta, 42B, 937-949 (1987)
47. Niskavaara, H., Virtasalo, J., Lajunen, L. H. J., "Determination of antimony in geological samples by GFAAS using different matrix modifiers", Spectrochim. Acta, 40B, 1219-1225 (1985)

48. Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J. R., "Pd-Mg(NO₃)₂ modifier for GFAAS, Part 2. Determination of As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Se and Tl in Water", J. Anal. At. Spectrom., 3, 695-701 (1988)
49. Voth-Beach, L. M., Shrader, D. E., "Investigation of reduced Pd as chemical modifier for GFAAS", J. Anal. At. Spectrom., 2, 45-50 (1987)
50. Tsalev, D. L., Slaveykova, V. I., Mandjukov, P. B., "Chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry", Spectrochim. Acta, Rev., 13, 225-274 (1990)
51. Arpadjan, S., Karadjova, I., Tscrovsky, E., Avena, Z., " Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of metallic impurities in platinum and palladium", J. Anal. At. Spectrom., 5, 195-198 (1990)
52. Lynch, S., Littlejohn, D., "Palladium as a chemical modifier for the determination of lead in food slurries by electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry", J. Anal. At. Spectrom., 4, 157-161 (1989)
53. Ediger, R. D., At. Absorpt. Newslett., 14, 127 (1975)
54. Tsalev, D. L., AAS in occupational and environmental health practice, Vol.II : Determination of individual elements, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1984)
55. Welz, B., Bazsai, G., Sperling, M., Radziuk, B., " Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry, Part 4. interference of sulfate in the determination of selenium", J. Anal. At. Spectrom., 7, 505-509 (1992)
56. Bauslaugh, J., Radziuk, B. Saeed, K., Thomassen, Y., "Reduction of effects structured non-specific absorption in the determination of As, and Se by ETAAS", Anal. Chim. Acta, 165, 149-157 (1984)
57. Tsalev, D. L., Slaveykova, V. I., "Chemical modification in ETAAS. Organization and classification of data by multivariate methods, J. Anal. At. Spectrom., 7, 147-153 (1992)
58. Slavin, W., Carrick, G. R., Manning, D. C., "Mg(NO₃)₂ as a matrix in the stabilized temperature platform furnace, Anal. Chem., 54, 621-624 (1982)
59. Rettberg, T. M., Beach, L. M., "Peak profile characteristics in the presence of Pd in GFAAS", J. Anal. At. Spectrom., 4, 427-432 (1989)
60. Wendl, W., Müller-Vogt, G., "Chemical reactions of lead in GFAAS", J. Anal. At. Spectrom., 3, 63-66 (1988)

61. Shan, X. Q., Wang, D. X., "X-ray photoelectron spectroscopic study of the mechanism of Pd matrix modification in ETAAS, determination of Bi and Pb", Anal. Chim. Acta, 173, 315-319 (1985)
62. Volynsky, A., Tikhomirov, S., Elagin, A., "Proposed mechanism for the action of palladium and nickel modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry", Analyst, 116, 145-148 (1991)
63. Gilchrist, G. F. R., Chakrabarti, C. L., Byrne, J. P., Lamoureux, M., "Gas-phase thermodynamic equilibrium model and chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry", J. Anal. At. Spectrom., 5, 175-181 (1990)
64. Frech, W., Berglung, K. L. M., Baxter, D.C., "Effect of modifier mass and temperature gradients on analyte sensitivity in ETAAS", J. Anal. At. Spectrom., 7, 141-145 (1992)
65. Egila, J., Littlejohn, D., Ottaway, J. M., Shan, X.Q., Comparison of interferences and matrix in the determination of gold by ETAAS with Zeeman-effect background correction", J. Anal. At. Spectrom., 2, 293-298 (1987)
66. Hinds, M. W., Jackson, K. W., "Comparison of palladium nitrate and chloride as a chemical modifier for the determination of lead in solutions and soil slurries by ETAAS", J. Anal. At. Spectrom., 5, 199-202 (1990)
67. Anwari, M. A., Abhasi, H.U., Vokan, M., Ataman, O.Y." Determination of germanium by AAS in chloride-containing matrices", Fresenius J. Anal. Chem., 355, 284-288 (1996)
68. Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J. R., "Pd-Mg(NO₃)₂ modifier for GFAAS, Part 1. Determination of As, Sb, Se and Tl in airborne particulate matter", J. Anal. At. Spectrom., 3, 93-97 (1988)
69. Byrne, J. P., Chakrabarti, C. L., Gilchrist, G. F. R., Lamoureux, M. M., Bertels, P., "Chemical modification by ascorbic acid and oxalic acid in GFAAS", Anal. Chem. 65, 1267-1272 (1993)
70. Russeva, E., Havezov, I., Detcheva, A., " Arsenic speciation in waste waters by extraction chromatography followed by AAS", Fresenius, J. Anal. Chem., 347, 320-323 (1993)
71. Cantle, J. E., "Atomic absorption spectrometry", Elsevier scientific publishing company, New York, (1982)
72. Chakrabarti, D., Jonghe, D. W., Adams, F., Anal. Chim. Acta, 119, 331 (1980)

ÖZGEÇMİŞ

Orhan ACAR 1962 yılında Ankara' da doğdu. 1978 yılında Çubuk lisesini bitirdi. 1979 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi (O.D.T.Ü.) Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1985 yılında mezun oldu. Yüksek lisansına 1986 yılında O.D.T.Ü. Mühendislik Fakültesi Makina Nükleer Mühendislik programında başladı ve 1988 yılında tamamladı. 1986 yılında O.D.T.Ü. Kimya Bölümü'de Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1990-1991 yılları arasında Diyarbakır Dicle Üniversitesi Kimya Bölümü'nde araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 1990 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora başladı. 1991 yılında Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'na tayin oldu ve halen bu kurumda araştırmacı olarak devam etmektedir. Çalışmaları ile ilgi üç yayını vardır.

