

**BAZI TÜRKİYE KÖMÜRLERİNDEKİ ESER ELEMENTLERİN
ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNİ
V E
KARBON FIRIN ATOMİZERLE METALLERİN
KATI NUMUNEDEN DOĞRUDAN TAYİNİ İÇİN
YENİ BİR YÖNTEM**

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
« Fen Doktoru »
ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır

Kimya Yüksek Müh. **Bora ERGENOĞLU**

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 28.3.1980
Sözlü Sınav Tarihi : 17.9.1980

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : **Prof. Dr. Aral OLCAY**
Doktora Komisyon Üyesi : **Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ**
Doktora Komisyon Üyesi : **Doç. Dr. Yılmaz ÖZBAY**

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımı yöneten ve sonuca ulaştıran sayın hocam Prof. Dr. Aral Olcay'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarımı İngiltere'de sürdürmemi sağlayan Karadeniz Teknik Üniversitesi'ne ve Dr. A. Gaines'e Birmingham Üniversitesi laboratuvarlarından yararlanma fırsatı veren Prof. R. Belcher'e ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. A. Townshend ve Dr. M. I. Stephen'e ve kıymetli abim Dr. Fuat İNALAKDERE'ye ve A. O. Fen Fakültesi Sınai Kimya Kürsüsündeki çalışmalarım sırasında yardım ve ilgilerini esirgemeyen tüm asistan arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim. Ayrıca tezin yazım işlerinde titizlik gösteren Muammer Alıvazıcıoğlu'na da teşekkür ederim.

Trabzon, 1980

Bora ERGENÖALU

İÇİNDEKİLER

TESEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

1. GİRİŞ	1
2. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	3
2.1. Teori	3
2.2. Atomik Absorpsiyonun Konsantrasyonla Değişimi	4
2.3. Absorpsiyon Ölçülmesi	5
2.4. Walsh'ın Absorpsiyon Ölçme Yöntemi	6
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	8
2.5.1. Spektral Işık Kaynağı	8
2.5.2. Atomizasyon Ünitesi	9
2.5.3. Monokromatörler	10
2.5.4. Bekçraund Düzelticisi	11
2.5.5. Dedektörler	11
3. KARBON FIRIN ATOMİZER VE KARBON FIRIN ATOMİZERDE ATOMİZASYON HIZININ İNCELENMESİ	12
3.1. Karbon Fırın Atomizer	12
3.2. Karbon Fırında Atomizasyon	13
3.3. Atomizasyon Hızının Tayini	15
3.3.1. Teori	15
3.3.2. Yöntem	15
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE KATI NUMUNEDEN METALLERİN DOĞRUDAN TAYİNİ	16
4.1. Konunun Önemi	16
4.1.1. Katı Numuneyi Doğrudan Analiz Etmenin Numuneyi Çözerek Analiz Etmeve Karşı Östünlükleri	16
4.2. Katı Numunenin Doğrudan Analizi İçin Yapılan Çalışmalar	17
4.3. Katı Kömür Numunesinin Doğrudan Analizi İçin Geliştirdiğimiz Yeni Yöntem	18
4.3.1. Yöntemin Esasları	18
4.3.1.a. Numunelerin Hazırlanması ve Standartlaştırılması	19
4.3.1.b. Numunenin Fırına Verilmesi	19
4.3.1.c. Taşıyıcı Gaz Akışının Ayarlanması	21
4.3.1.d. Sıcaklık Programlaması	21
4.3.1.e. Atomizasyondan Sonra Fırın Temizliği	22
4.3.1.f. Numunedeki Metal Miktarının Tayini	23

5. DENEYLER	26
5.1. Deneylerin Yapılışı ve Uygulanan Parametreler	26
5.1.1. Atomizasyon Hızının Tayini İçin Yapılan Deneyler	27
5.1.1.a. Deney Koşulları	28
5.1.2. Kömürdeki Elementlerin Tayini	28
5.1.2.a. Numune ve Standartların Hazırlanması	28
5.1.2.b. Deney Koşulları	29
6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	31
6.1. Atomizasyon Hızının Tayini İçin Yapılan Deneylerden Alınan Sonuçlar ve Değerlendirilmeleri	31
6.1.1. Numunenin Fırından Uzaklaşmasının, Birinci Atomizasyon Kademesi Sıcaklık ve Süresi ile Değişimi	31
6.1.2. Atomizasyon Hızını Tayin Etmek İçin Yapılan "II.Grup" Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi	35
6.1.3. Atomizasyon Hız Sabitinin Tayini	38
6.1.4. Atomizasyonun Başlama Sıcaklığının Tayini ve Sıcaklıkla Atomizasyon Hızı Arasındaki Bağıntı	39
6.2. Kömürde Doğrudan Vanadyum Tayini	43
6.2.1. Vanadyum Tayinine Alüminyumun Etkisi	43
6.2.2. Numunede Alüminyum Olması Halinde Vanadyum Tayini	46
6.2.3. Fırının Çalışma Durumunun Sonuçlar Üzerine Etkisi	50
6.2.4. Vanadyum Tayinlerinde Kömüre Grafit Katılmasının Önemi ve Vanadyum Miktarının Hesaplanması	51
6.2.5. Bazı Türkiye Kömürlerinde Vanadyum Konsantrasyonları	67
6.3. Kömürde Doğrudan Germanyum Tayini	68
6.3.1. Standart Çözelti ile Yapılan Deneylerden Alınan Sonuçlar	68
6.3.2. Doğrudan Germanyum Tayininde Sıcaklık Programlaması	69
6.3.3. Numunenin Fırına Konulduğu Yerin Önemi	72
6.3.4. Kömüre Grafit Karıştırılmasının Germanyum Tayinine Etkisi	73
6.3.5. Bazı Türkiye Kömürlerinde Tayin Edilen Germanyum Miktarları	74
6.4. Bazı Türkiye Kömürlerindeki Eser Elementler	78
7. TARTIŞMA	81
7.1. Atomizasyon Hızı Üzerine	81
7.1.1. Atomizasyonun Başlama Sıcaklığı	82
7.1.2. En Uygun Çalışma Aralığının Genişletilmesi	82
7.2. Vanadyumun Doğrudan Tayini Üzerine	83
7.3. Germanyum Tayini Üzerine	84
7.4. Kömürdeki Eser Elementler Üzerine	84
SONUÇ	85
Ek-I. Bazı Ülke Kömürlerindeki Elementler	86
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	95

Ö Z E T

Uygarlığın ilerlemesi ile kişinin gereksinimleri her geçen gün daha da artarken, bu gereksinimlerin karşılandığı doğal kaynaklar da gün geçtikçe azalmaktadır. Günlük yaşamda kullanılan binlerce esyanın hammaddesi ve enerji kaynağı olan petrolün fiyatı ise, birçok ülkelerde ekonomik kriz yaratacak bir hızla artmaktadır. Böyle bir dünyada özellikle petrol bakımından fakir ülkeler için, kömür hem bir enerji kaynağı hem de endüstriyel hammadde kaynağı olarak büyük önem taşımaktadır.

Kömürün büyük önem taşımasının doğal sonucu olarak, kömür üzerinde çok yönlü bir çalışma ülkemizde ve bütün dünyada yoğun bir biçimde devam etmektedir. Kömürdeki eser elementler kömürle ilgili proseslerde katalizör zehirleyici olarak rol oynamaktadırlar. Kömürün yakıt olarak kullanılmasında ise, eser elementlerin yakma üniteleri ve yakma prosesi üzerindeki etkilerinin bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca kömürün çok kullanılan bir yakıt olması nedeniyle, içerdiği eser elementlerin belirli bir değerın üzerinde olması çevre ve insan sağlığı için tehlikelidir. Gelişmiş ülkelerde kömürler içerdikleri eser elementler bakımından incelenmekte ve standartlaştırılmasına çalışılmaktadır. Kömürdeki eser elementlerin önemi anlaşılıp kabul edilmesine karşın, bunların nicel ve nitel tayinlerini sağlayacak standart bir yöntem henüz ortaya konmamıştır.

Türkiye kömürlerindeki eser elementlerin Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile tayini amacı ile girişilen bu çalışmada, önce Atomik Absorbsiyonla yapılan metal tayinlerinde doğru sonuçlar alınabilmesi için uygun koşullar aranmış, karbon fırında atomizasyon mekanizması yeni bir yöntemle incelenmiştir.

Daha sonra kömürdeki eser elementlerin tayininde ortaya çıkan yöntem sıkıntısını gidermek amacı ile kömür ve maden filizlerinin doğrudan analiz edilebilmesini sağlayacak yeni bir yöntem geliştirilmiş ve bu yöntem ile bazı Türkiye Kömürlerinde Vanadyum ve Germanyum tayin edilmiştir.

Ayrıca bazı Türkiye kömürlerinde Al,Cu,Fe,Ni ve Zn metalleri tayin edilerek diğer ülkelerin kömürlerinde bulunan miktarlarla karşılaştırılmıştır.

SUMMARY

Developing civilization and increasing worlds population increases of demand for all kind of goods used by humanbeing on the other hand, natural resources which raw material provided for those goods decreases day after day. While petroleum which is the main source of energy and raw material of thousands of goods used in daily life decreasing, the price of it increases as fast as causing economic crises in a number of countryes.

In such a world especially for those countryes which they are poor in petroleum, coal gains a great importance as a source of energy and raw material for industrial goods. Because of its great importance, intensive and multiarmed researches are maintaining on coal arround the world and in Turkey.

Amounts of trace elements in coal desired to be known for several reasons. Trace elements involve sometimes as a catalyst but sometimes function as poisons of costly catalysts in coal liquidation and coal gasification processes. While liquidation of coal, those trace elements remains in coal liquid and whenever those liquids used power generation or in petrochemicals, for a number of reasons to know the amounts of trace elements is necessary. Because coal is the mostly used solid fuel, some of the trace elements in it causes potential enviromental pollution and show harmful effects on humanhealth after certain amount. So in some of developed countryes, determination and standardization of trace elements in coal is considered by state rather than individual investigators. The significance of trace elements in coal is being accepted but a standard method to determine them is not provided yet.

In this research which is started by the aim of determination of some elements in Turkish coals by AAS, primarily optimum conditions are searched to get precise and sensitive results. To do this, the phenomena of atomization in carbon furnace atomizer is studied by a new method. Secondly to satisfy the handicap, which is the lack of a standart method to determine trace elements in coal, a new method is developed for direct determination

of elements from solid samples. Applying this method Ge and V is determined in some of Turkish coals from solid samples. Also amounts of Al, Cu, Fe, Ni and Zn are determined in some of Turkish coal from liquid samples and compared by the amounts in some other countries coals.

1. GİRİŞ

Kömürdeki eser elementlerin değerlendirilmesi, bu elementlerin kömürün yanması ve yakma üniteleri üzerinde nasıl etki ettiğinin anlaşılması ve kömür yatakları arasındaki ortak özelliklerin saptanması amacı ile bir çok araştırmacı tarafından kömürdeki eser elementlerin tayinine çalışılmıştır. Headle ve Hunter¹ Batı Virjinya kömürlerindeki 36 elementin miktarını, Nunn, Lowell ve Wright² Pensilvanya antrasitlerindeki metalleri tayin etmişlerdir. Ducl ve Anell³ Teksas ve Kolorado kömürlerindeki elementleri incelemişlerdir. Hawley⁴ İskoçya kömürlerini, Reynolds⁵ Kanada ve İngiltere kömürlerini, Legraye⁶ Belçika kömürlerini, Endell⁷ Almanya kömürlerini, Kuhl⁸ Portekiz kömürlerini, Szadeczky ve Kardos⁹ Macaristan kömürlerini, Mukherjee¹⁰ Hindistan kömürlerini, Vakhruskev¹¹ Rus kömürlerini, Buttler¹² Norveç kömürlerini, T. Gündüz ve İ. Onbaşıoğlu¹³ Türkiye kömürlerini içerdikleri eser elementler bakımından incelemişlerdir.

Günümüzde ise kömürdeki eser elementler bir başka açıdan ele alınmaktadır. Özellikle petrol fiyatlarının hızla artışı karşısında, kömür sıvı yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak büyük önem kazanmıştır¹⁴. Kömürle ilgili proseslerde, kömürde bulunan eser elementlerin katalizör zehirleyici olarak rol oynadıkları bilinmekte¹⁵ olup, bu nedenle de kömürdeki eser elementlerin tayini gerekmektedir. Ayrıca petrolde bulunabilecek eser elementlerin motorlar üzerinde korozif etkisi bilindiğinden, petrol ve kömürden üretilen petrolde bulunan eser elementlerin tayinine çalışılmaktadır. Costandinides¹⁶ petrolde Ni, V, Fe gibi elementlerin organometalik bileşikler halinde bulunduğunu bildirmiştir. Miller ve arkadaşları¹⁷, Gulf araştırma şirketinin kömürden katalitik hidrojenasyonla ürettiği petrolde bulunan 14 elementin miktarını emisyon spektroskopisi ile yaklaşık olarak tayin etmişlerdir. Yavorsky¹⁸ de sentetik petroldeki (synthoil) metalleri tayin etmiştir, ancak metallerin tayininde uygulanan yöntem hakkında bir bilgi vermemiştir. Güç üretiminde kullanılan sıvılaştırılmış kömürün külünde eser element tayinleri yapılmıştır¹⁹. Schwager ve Yen²⁰ de kömürden üretilen petroldeki metallerin tayinini yapmışlardır. Bu çalışmalarda da tayinlerde uygulanan yöntemler hakkında ayrıntılı bilgi verilmemektedir. Lang²¹ petrolde Atomik Absorbsi-

yon Spektroskopisi (AAS) ile Vanadyum tayin etmiş ve alkali metallerin tayinler üzerindeki etkisini incelemiştir. Runnels ve arkadaşları²² petrolde AAS ile Karbon Fırın Atomizer kullanarak Vanadyum tayin etmişler ve Karbon Fırının Lantanyum ve Zirkonyumla kaplanmasının tayin edilebilme sınırını düşüreceğini ileri sürmüşlerdir.

Kömürdeki eser elementlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri nedeniyle de bu konu gelişmiş ülkelerde bireysel çalışmalardan öte, devlet tarafından ele alınmış bulunmaktadır. Amerika'da çevre koruma örgütü yakıtlarda bulunan elementlerin tayin ve standartlaştırılması için geniş bir çalışma programı uygulamaktadır²³. Bu programda kömür, fueloil, benzin ve uçucu külde bulunan 28 elementin tayini dokuz ayrı laboratuvar tarafından yapılmaktadır. Elementlerin tayininde değişik yöntemler uygulanmakta ve alınan sonuçlar karşılaştırılmaktadır. Yöntem seçiminde analizlerin çabuk ve ucuza malolmasına önem verilmektedir. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi de kolay ve ucuz bir yöntem olarak programda yer almıştır. Çalışmalar yakıtlardaki eser elementlerin tayin edilmesinde standart bir yöntem saptanması doğrultusunda devam etmektedir.

ISO (International Organization for Standardization) da katı yakıtlardaki eser elementlerin standartlaştırılması için çalışmalarını sürdürmektedir²⁴. Bu çalışmaların bir parçası olarak Japon kömürleri içerdikleri eser elementler bakımından incelenmiştir. Dört laboratuvarın ortaklaşa yürüttükleri bu çalışmalarda; AAS nin, kömürdeki eser elementlerin tayininde uygun bir yöntem olduğu, duyarlılığın yükseltilmesi için de çalışmalarda uygulanan parametrelerin (lambda akımı, slit aralığı, kullanılan alevin sıcaklığı vb.) uygun seçilmesi gereği belirtilmiştir. Ayrıca alevsiz AAS in kömür ve külündeki eser elementlerin tayininde uygun bir teknik olduğu rapor edilmiştir.

Bu incelemelerden görülmüyor ki; kömürdeki eser elementlerin tayini önemli bir konu olarak kabul edilmiş, ancak bunların tayini için standart bir yöntem henüz ortaya konulmamıştır.

Bazı Türkiye kömürlerindeki eser elementlerin AAS ile Karbon Fırın Atomizer kullanarak tayini amacı ile girişilen bu çalışmada;

- a) Öncelikle doğru sonuçların alınabilmesi gereği olan en uygun koşullar aranmış, uygulanacak çalışma koşullarının bilinçli olarak seçilebilmesi için atomizasyon hızı incelenerek tayin edilmiş, AAS ile metal tayinlerinde en uygun çalışma aralığı genişletilmiştir. Bu çalışmalarda alınan bilgiler metal tayinlerinde ortaya çıkan interferansların giderilmesinde kullanılmıştır.

- b) Kömürdeki eser elementlerin tayininde ortaya çıkan yöntem gereksinmesini gidermek amacı ile kömür ve maden filizlerinin doğrudan analizine olanak sağlayacak yeni bir yöntem geliştirilmiş ve bu yöntem uygulanarak bazı Türkiye kömürlerinde Vanadyum ve Germanyum miktarları tayin edilmiştir.
- c) Bazı Türkiye kömürlerindeki Al, Cu, Fe, Ni ve Zn konsantrasyonları saptanmış ve diğer ülkelerin kömürlerinde bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır.

2. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Kirchoff'un²⁵, ışığın absorblanması ve emisyonu ile ilgili konuları ortaya koymasından sonra spektroskopi yeni bir kimyasal analiz tekniği olarak ortaya çıkmıştır. Bir atom uyarılmış olduğubir enerji düzeyinden daha düşük bir enerji düzeyine inerken elektromanyetik dalga halinde bir enerji yayar, buna atomik emisyon denir. Bu durumun tersi olarak atomlar gelen bir enerjiyi absorblamak suretiyle daha üst enerji düzeylerine çıkabilirler, buna da atomik absorbsiyon denilir. Absorblanan enerji atomik spektrumda siyah çizgiler halinde görülür. Gerek enerji absorblanmasında, gerekse emisyonunda atomun enerji düzeyleri arasında meydana gelen fark absorblanan ya da ışınlanan enerjinin dalga boyu ile yani spektrumdaki yeri ile belirlenir.

Atomik absorbsiyonun atomik konsantrasyona bağlı olarak değişiminin ölçülmesi pratik güçlükler gösterdiğinden²⁶ atomik absorbsiyon tekniği 1955 yılına kadar kimyasal analizlerde kullanılamamıştır. Walsh'ın²⁷ bu tarihte atomik absorbsiyon ölçme tekniğini ortaya koymasından sonra, Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi hızla gelişmiş ve metal tayinlerinde dünyada en çok kullanılan bir analiz tekniği haline gelmiştir.

2.1. Teori

Bir atom bulutu üzerinde bu atomların absorblayabilecekleri dalga boyunda bir ışık gönderildiğinde, atomlar bu ışığı absorblayarak temel enerji düzeyinden daha üst enerji düzeylerine çıkarlar. Serbest halde bir metal atomu değişik dalga boylarındaki ışınları absorblayabilir. Ancak atom üzerine gönderilen ışık içerisinde enerjisi atomların temel enerji düzeyinden ilk üst enerji düzeyine çıkmaları için gerekli enerjiye eşit olan ışın,

atomlar tarafından en çok absorblanan ışıdır, bu ışın atomun emisyon spekt-
rumunda da en kuvvetli ışıdır ve aynı cinsten bir atom topluluğunda bu ışı-
nı absorblayarak uyarılan atomların sayısı toplam atom sayısına eşit kabul
edilebilir²⁷. Atomik spektrumda absorblanan ya da ışınlanan enerji ince çiz-
giler halinde kaydedildiği için atomlar tarafından en çok absorblanan ışına
rezonans ışını yerine rezonans çizgisi denilir.

Serbest atomlar elde etmek amacı ile numune ısıtıldığı zaman; serbest
hale geçen atomlardan üst enerji düzeylerine uyarılan atomların sayısı, uya-
rılmamış atom sayısına nazaran çok küçük olduğu için ihmal edilebilir, yani
temel enerji düzeyindeki atomların sayısı numunedeki toplam atom sayısına
eşit kabul edilebilir. Ayrıca üst enerji düzeyine uyarılan atomların sayısı
sıcaklıkla logaritmik olarak arttıkları halde yine de uyarılmayan atom sa-
yısı yanında ihmal edilebilir bir orandadırlar. Dolayısı ile temel enerji
düzeyindeki atomların sayısının sıcaklıkla fazla değişmeyip sabit kaldığı
kabul edilebilir. Numunenin ısıtılması ile uyarılan atom sayısı ile toplam
atom sayısı arasındaki bağıntı (2.1) eşitliği ile verilmektedir.

$$N_j = N_0 (P_j/P_0) e^{-E_j/kT} \quad (2.1)$$

Burada;

N_0 , Temel enerji düzeyindeki atom sayısı,

N_j , j enerji düzeyindeki atom sayısı,

P_j , P_0 , j ve temel enerji düzeylerindeki atomların istatistik ağırlık-
ları,

T, sıcaklık (k), Boltzman sabiti,

E_j ise temel ve j enerji düzeyleri arasındaki enerji farkıdır.

2.2 Atomik Absorbsiyonun Atomik Konsantrasyonla Değişimi

Değişik koşullarda atomik absorbsiyon ile atomik konsantrasyonun deği-
şimi bir çok araştırmacı tarafından geniş olarak incelenmiştir²⁸⁻²⁹, burada
sadece bu bağıntıların esasları üzerinde durulacaktır.

I_0 şiddetinde ve ν frekansında paralel bir ışık demetinin bir atom bu-
lutu üzerine gönderilme durumu gözönüne alınırsa; Atom bulutu üzerine gelen
ve atom bulutunu terkeden ışığın şiddeti arasındaki bağıntı (2.2) eşitliği
ile verilmektedir.

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

Burada;

I_0 , gelen ışığın şiddeti,

I , atom bulutunu terkeden ışığın şiddeti,

K , absorpsiyon katsayısı,

l , atom bulutunun uzunluğudur (ışığın atomlar arasında aldığı yol).

Klasik dispersiyon teorisine göre absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki bağıntı da (2.3) eşitliği ile verilmektedir.

$$\int K dv = (\pi e^2 / mc) N.f \quad (2.3)$$

Burada;

e , elektronik yük,

m , elektronik kütle,

c , ışık hızı,

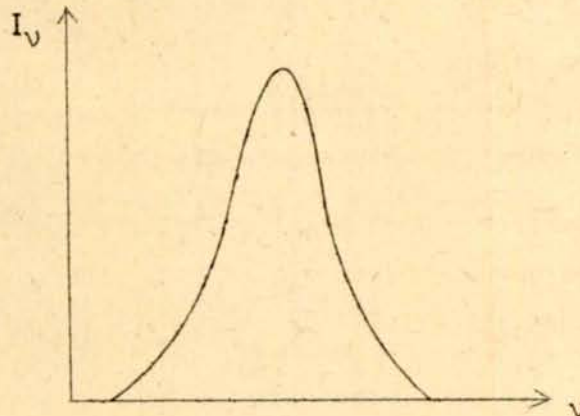
N , birim hacimdeki absorpsiyona iştirak eden atom sayısı,

f , osilatör kuvvetidir.

Absorpsiyon katsayısı absorpsiyon çizgisinin şekline, absorpsiyonun karakterine bağlı olduğu gibi, ayrıca sıcaklık, basınç ve absorpsiyon ölçme sırasında atom bulutu etrafında elektriksel alan veya atomlara komşu yüklü parçacıklar bulunup bulunmaması gibi fiziksel koşullara da bağlıdır²⁹.

2.3 Absorpsiyon Ölçülmesi

Absorpsiyonun frekansa karşı grafiğe alınması absorpsiyon çizgisinin profilini verir (Şekil 2.1). Atomik absorpsiyonun doğrudan ölçülmesi istendiğinde (Şekil 2.1) deki profil üzerinde frekansın değişimine karşı ışık şiddetinin ölçülmesi gerekir.



Şekil 2.1. Bir atomik çizginin profili

Bu durumda bir atomik çizgiyi çözebilecek güçte monokromatöre gereksinim vardır. Oysa ki bir atomik çizginin genişliği çok küçük olup (atomik çizginin genişliği üzerindeki etkenler ilerde ele alınmıştır), atomik çizgiyi çözecek güçte bir monokromatörün yapımı çok zor olduğundan bu yol atomik absorpsiyon ölçülmesinde uygun bir yol olarak kabul edilmemiştir. Atomik absorpsiyonun fotoelektriksel yolla ölçülmesi de; Çok dar bir aralıktan geçen ışığın verdiği elektrik akımının elektrik devrelerinden gelen elektriksel gürültü (noise) düzeyinde olduğu için gerçekleştirilememiştir. Ayrıca pek çok pratik ve teorik güçlükleri nedeniyle, atomik absorpsiyon Walsh'ın absorpsiyon ölçme yönteminin ortaya koymasına kadar spektrokimyasal bir analiz tekniği olarak kullanılamamış, ancak yıldız ve güneş gibi gök cisimlerinin atmosferlerinde bulunan elementlerin nitel tayinlerinde kullanılabilmektedir³⁰. Oysa her elementin belli dalga boylarındaki ışığı absorbladıkları çok eskiden beri bilinmekteydi³¹.

2.4 Walsh'ın Atomik Absorpsiyon Ölçme Yöntemi

Bir absorpsiyon çizgisinin tepe noktasında maksimum absorpsiyon katsayısı (2.4) eşitliği ile verilmektedir.

$$K_{\text{maks}} = (2 \lambda^2 / D_\lambda) \cdot (\ln 2 / \pi) \cdot (\pi e^2 / mc) \cdot (N) \cdot (f) \quad (2.4)$$

Burada;

K_{maks} , maksimum absorpsiyon katsayısı,

λ , spektral çizgi dalga boyu,

e , elektron yükü,

m , elektron kütlesi,

D_λ , λ dalga boyundaki spektral çizginin doppler genişliği,

f , osilatör kuvveti,

N , birim hacimdeki absorpsiyona iştirak eden atom sayısıdır.

(2.4) eşitliğinde maksimum absorpsiyon katsayısının atomik konsantrasyonla doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bu durumda eğer; genişliği absorpsiyon çizgisinden daha dar bir atomik emisyon çizgisi numune üzerine gönderilerek bu çizginin absorpsiyonu ölçülürse, sorun çok kuvvetli monokromatörlere gerek kalmadan çözümlenmiş olacaktır. Bir atomik çizginin genişliğini belirleyen en önemli faktörler;

- a. Atomik çizginin doğal genişliği (atomun uyarılmış enerji düzeyinde geçirdiği süre nedeniyle),
- b. Doppler çizgi genişliği (atomun gözleyiciye göre olan relatif hareketi nedeniyle),
- c. Basınc çizgi genişliği (atomik konsantrasyon nedeni ile),
- d. Stark çizgi genişliğidir (atomun bir elektriksel alanda ya da etrafında yüklü parçacıklar bulunması nedeni ile),

Bir atomik çizginin doğal genişliği 10^{-4} Å civarında olup, çizgiyi genişleten diğer faktörler yanında ihmal edilebilir³². Atomik spektrumun elde edildiği ortamda elektriksel alan çok küçük olursa ve basınc düşük tutulursa; Atomik çizginin genişliğinin Doppler çizgi genişliği ile belirlendiği kabul edilebilir^{27,28,33,34}. Bir atomik çizginin Doppler genişliği (2.5) eşitliği ile verilmektedir.

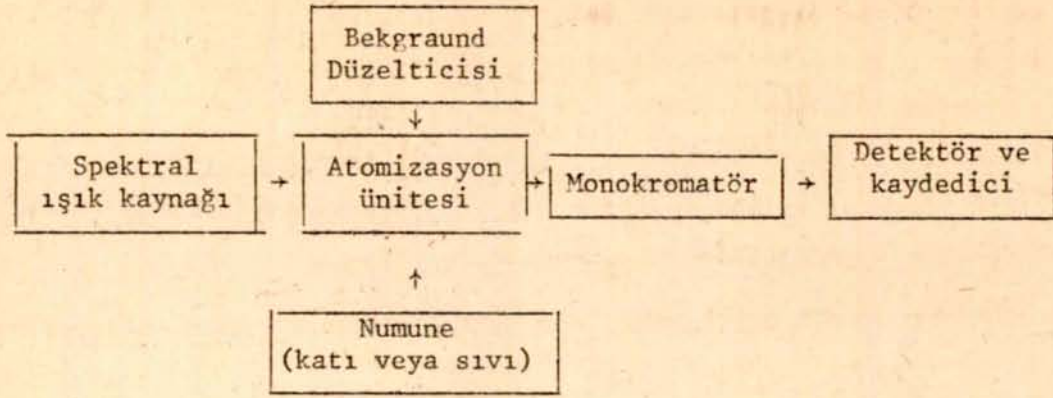
$$D_{\lambda} = 1,67 (\lambda/c) \cdot (2RT/M)^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada;

- D, spektral çizginin Doppler genişliği,
- T, sıcaklık,
- M, atom ağırlığı,
- c, ışık hızı,
- λ , spektral ışığın dalga boyudur.

Keskin spektral ışık elde etmek için kullanılan çukur katot lambalarının (Hallow Cathode Lamp HCL) sıcaklığının numunenin atomizasyonu için kullanılan sıcaklıklardan daha düşük olması ayrıca lamba içerisindeki inert gaz basıncının da atmosfer basıncından daha düşük olması nedeniyle, lambanın verdiği çizginin genişliği, absorpsiyon çizgisinin genişliğinden çok daha dar olur, böylece yukarıda ileri sürülen koşul sağlanmış olur.

2.5 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi



Sekil 2.2. Bir Atomik Absorbsiyon Spektrometresinin Sematik Gösterilişi

Şekil (2.2) de bir atomik absorbsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, alet basit bir yapıya sahiptir. Kolayca otomatikleştirilebilmesi ise, tekniğin üstün bir yanıdır. Esas olarak numune serbest atomlar haline getirilmekte, serbest haldeki atomlar spektral ışık kaynağından gelen ışığı absorblamakta, absorbsiyon miktarından numune-de tayini istenen metal konsantrasyonuna geçilmekte ve bu işlem elektronik aygıtlar yardımı ile otomatik olarak gerçekleştirilmektedir. Bir atomik absorbsiyon spektrometresi şu kısımlara ayrılarak incelenebilir.

- spektral ışık kaynağı,
- atomizasyon aygıtı,
- monokromatör,
- bekgraund düzelticisi,
- dedektör.

2.5.1. Spektral Işık Kaynağı

Atomik absorbsiyon spektroskopisinde, spektral ışık kaynağı olarak en çok çukur katot lambaları kullanılmaktadır. Bunların çok kullanılmalarının nedeni geniş bir spektrum aralığında düşük akım kullanarak kuvvetli atomik emisyon çizgileri vermeleridir.

Çukur Katot Lambası; Bir cam tüp içerisine yerleştirilmiş bir anot ve bir katotdan meydana gelir. Tüp içerisinde uygun bir basınçta inert bir gaz vardır. Anot Tungsten telden, katot ise ya spektrumu istenen metalden ya da yüzeyi bu metalle kaplanarak yapılmıştır (Şekil 2.3) de çukur katot lambası görülmektedir.

2.5.4. Bekgraund Düzelticisi

Spektral ışık kaynağından gelen ışık yalnızca tayini istenen elementin atomları tarafından absorblanmaz, bunun yanında moleküller tarafından da absorblanabilir (moleküler spektrumlar bant halindedirler) ya da ortamda bulunan çok ince partiküller tarafından saptırılarak absorblanmış gibi görülebilir^{38,39}. Böylece ortaya çıkan absorbsiyona bekgraund absorbsiyonu denilir. Bekgraund absorbsiyonunun atomik absorbsiyondan ayrılması çok önemli bir konudur ve şu şekillerde yapılır;

i. İki farklı dalga boyunda absorbsiyon ölçülür, atomik olmayan absorbsiyon her iki ölçümde de aynı miktarda görüldüğü halde atomik absorbsiyon birinde görülür, diğesinde ise görülmez. İkisi arasındaki farktan atomik absorbsiyonun değeri bulunur^{40,41}.

ii. Deuteryum (D_2) lambası kullanılarak geniş bir frekans aralığında sürekli bir spektrum elde edilir. Deuteryum lambasının verdiği spektrumun absorblanması ile çukur katot lambasının spektrumunun absorblanması arasındaki farktan net atomik absorbsiyon ölçülür⁴². Kullanılan otomatik aletler yardımı ile toplam absorbsiyon, sadece atomik absorbsiyon ya da sadece bekgraund absorbsiyonu ölçülebilir.

iii. Son yapılan çalışmalarda^{42,43} ; Bekgraund absorbsiyonunun düzeltilmesi için Zeeman etkisinden yararlanılmaktadır. Uyarılan atomların bir manyetik alan içersinde olmaları halinde, atomların manyetik kuantum sayılarında bir farklılaşma meydana gelmekte, bunun sonucu olarak da absorbsiyon çizgisi birbirine dik iki bileşene ayrılmaktadır. Bunlardan birisi numune üzerine gönderilen spektral ışığı absorbladığı halde, diğeri absorblamamaktadır. Oysa ki, her iki bileşen de atomik olmayan absorbsiyondan aynı ölçüde etkilenmektedir. İki absorbsiyon arasındaki farktan net atomik absorbsiyon ölçülmektedir.

2.5.5. Dedektörler

Dedektörler, monokromatörden gelen ışığı elektrik akımına çeviren aygıtlardır. Elektronik devreler yardımı ile absorbsiyon ya doğrudan okunur, ya da numunedeki tayin edilen (atomik absorbsiyonu ölçülen) elementin konsantrasyonuna çevrilerek verilir. Dedektör olarak fotosellerden yararlanır. Dedektör çıkışı bir kaydedici ya da bir osiloskopa bağlanarak absorbsiyonun zamana karşı değişimi izlenebilir. Özellikle elektrotermal atomizasyon yöntemi uygulandığında, absorbsiyon sinyallerinin kaydedilmesi kaçınılmaz şekilde gereklidir. Bu sayede bir çok interferanslar bulunarak giderilmesine çalışılır ve en uygun çalışma koşulları saptanır.

3. KARBON FIRIN ATOMIZER VE KARBON FIRIN ATOMIZERDE ATOMİZASYON HIZININ İNCELENMESİ

3.1. Karbon Fırın Atomizer

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde numunenin atomizasyonu için kullanılan Karbon Fırın Atomizer (Heated Graphite Atomizer HGA) iki kısımdan meydana gelmiştir. Bu kısımlar;

- a. atomizasyon ünitesi,
- b. güç ve kontrol ünitesidir.

a. Atomizasyon ünitesi; 5 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında bir grafit silindir olup, iki ucundan grafit konilerle desteklenerek metalik bir koruyucu içersine yerleştirilmiştir. Metal koruyucu ile grafit silindir birbirlerine temas etmemektedirler. Grafit silindirin içinden ve etrafından inert bir gaz geçirilmektedir. Bu gazın ödevi, fırının yüksek sıcaklıkta sinterleşmesini ve numunenin oksidasyonunu önlemek, fırında oluşan atomları dışarı atarak fırının temizliğini sağlamaktır. Grafit silindirin oturduğu grafit konileri soğutmak amacı ile metal gömleğin içerisinden uygun bir düzenek ile su akımı sağlanmıştır. Numune, metal gömlek üzerindeki kapak açılıp, fırın üzerindeki delikten fırına verilmektedir. Numunenin fırına verilmesinde mikropipet kullanılmaktadır.

b. Güç ve Kontrol Ünite karbon fırının ısıtılmasını sağlar. Üzerinde dört adet zaman ve sıcaklık ayarlayıcı devre bulunmaktadır. Bu devreler yardımı ile istenirse belli bir hızla ya da kademeli olarak (bir sıcaklıktan diğerine geçiş çok ani) fırın ısıtılabilir. Güç ünitesi 10 volt gerilim ve 500 amper şiddetinde akımla karbon fırının sıcaklığının 2660 °C'a kadar çıkmasını sağlar. Karbon fırın birkaç saniye içinde oda sıcaklığından 2660 °C çıkabilmekte, bu sıcaklıktan oda sıcaklığına ise 10-15 s de inebilmektedir. Karbon fırında atomların fırın içinde yani spektral ışığın yolu üzerinde kalma süresi 1 s civarında olup; bu süre atomların alev içinde kalma sürelerinin yaklaşık 1000 katı kadardır. Bu nedenle atomizasyonun karbon fırınla yapılması halinde metallerin tayin edilebilme sınırları çok daha düşük olmaktadır. Ayrıca karbon fırında atomizasyonun inert gaz atmosferinde

rinde yapılması, numunenin oksidasyonunu önlemekte ve böylece interferanslar azalmaktadır. Bunlardan başka, sıcaklığın kontrol edilebilir ve programlanabilir olması, numunenin amaca uygun şekilde atomizasyona hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Anılan üstünlükleri nedeniyle, numunenin atomizasyonunda karbon fırın kullanılması hızla yaygınlaşmaktadır.

3.2. Karbon Fırında Atomizasyon

Fırına verilen numune uygun bir sıcaklık programlaması ile kurutulup parçalanarak (ashing) atomizasyona hazırlandıktan sonra, tayini istenen elementin hızla buharlaştığı bir sıcaklığa çıkılarak atomizasyon gerçekleştirilir. Numunenin parçalanması için yüksek sıcaklık gerekir ya da tayini istenen element dayanıklı oksitler verirse; bu durumda numunenin atomizasyona yüksek sıcaklıklarda hazırlanması gerekir. Ancak atomizasyona hazırlama sıcaklığının yüksek tutulması halinde numunenin bir kısmı buharlaşarak atomizasyon kademesinden önce fırından uzaklaşabilir. Atomizasyona hazırlık süre ve sıcaklığının bilinçli olarak seçilebilmesi için atomizasyonun başlama sıcaklığının ve hızının bilinmesi gerekir.

Atomizasyon kademesinde numune ne kadar hızlı buharlaşırsa, birim miktar için ölçülen pik uzunluğu (maksimum absorpsiyon değeri) da o kadar yüksek olur ve sonuçların duyarlılığı artar. Atomizasyon yavaş olduğu zaman pik uzunluğu ile numune miktarı arasındaki doğru orantı bozulur, sonuçların duyarlılığı azalır. Kısaca; Atomizasyon hızı, sonuçların doğruluk ve duyarlılığı üzerinde önemli bir etkidir.

Karbon fırında atomların oluşma ve fırını terketme hızları üzerinde ilk çalışma, L'vov⁴⁴ tarafından yapılmış ve fırında buhar fazındaki atom sayısının zamanla değişimi (3.1) eşitliği ile verilmiştir.

$$dN(t)/dt = (dN/dt)_{\text{oluşma}} - (dN/dt)_{\text{uzaklaşma}} \quad (3.1)$$

Burada;

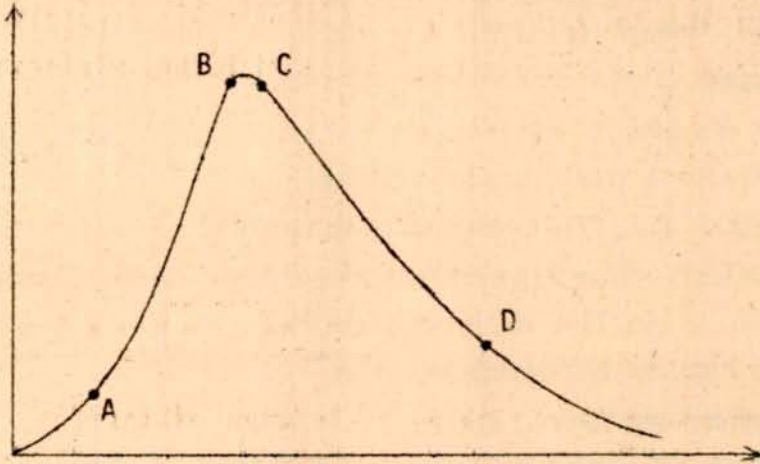
$dN(t)/dt$, fırında buhar fazındaki atom sayısının zamanla değişimi,

$(dN/dt)_{\text{oluşma}}$, buhar fazında geçen (oluşan) atom sayısının zamanla değişimi,

$(dN/dt)_{\text{uzaklaşma}}$, fırından uzaklaşan atom sayısının zamanla değişimidir.

Fuller^{45,46,47}, Sturgeon ve arkadaşları^{48,49} atomizasyon kademesinde kaydedilen bir absorpsiyon-zaman profili üzerinde (Şekil 3.1) absorpsiyonun zamanla değişiminin (AB) arasında, oluşan atom sayısının zamanla değişimine, (CD) arasında ise, fırından uzaklaşan atom sayısının zamanla değişimine eşit

olarak kabul edip, atomizasyon hızını incelemeye çalışmışlardır. Ancak oluşan ve fırını terkeden atom sayısının zamanla değişimi, birbirinden bağımsız değildir. Çünkü bir (t) anında fırından uzaklaşan atom sayısı, fırında bulunan atom sayısına o da atomların oluşma hızına bağlıdır. Ayrıca atomların oluşma ve fırını terk etme olayı aynı anda cereyan etmekte yani; atomlar bir taraftan oluşurlarken diğer taraftan uzaklaşmaktadırlar. Bu nedenlerle atomizasyon hızının anılan yöntemle tayin edilmesine itirazlar olmuştur⁵⁰.



Şekil 3.1. Atomizasyon sırasında absorpsiyonun zamanla değişimi

Torsi ve arkadaşları⁵¹, atomların oluşma ve uzaklaşma hızlarını zamana ve sıcaklığa bağlı birer fonksiyonla (supply function - removal function) ifade ettikten sonra, fırındaki atom sayısını da bu fonksiyonların bir fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir.

Bu ifadeye göre;

i. atomların uzaklaşma hızının, oluşma hızı yanında çok yüksek olması halinde absorpsiyon zaman değişiminin, oluşma fonksiyonuna uyacağını (kaydedicinin çizdiği absorpsiyon - zaman değişiminin oluşma fonksiyonunun şekline benzeyeceğini),

ii. Oluşma hızının uzaklaşma hızı yanında çok yüksek olması halinde ise; absorpsiyon - zaman değişiminin uzaklaşma fonksiyonuna uyacağını ileri sürmüşlerdir.

Oluşma fonksiyonunu teorik olarak çizip, atomizasyon sırasında kaydedici tarafından çizilen absorpsiyon - zaman değişimleri ile karşılaştırarak teorilerini kanıtlamaya çalışmışlardır^{52,53}.

Sunulan bu çalışmada ise; atomizasyon iki kademedeyle gerçekleştirilip, birinci kademedeyle numunenin bir kısmı buharlaştırıldıktan sonra, geri kalan kısmından, birinci atomizasyon kademesi sıcaklığındaki atomizasyon hızı tayin edilmiştir.

3.3. Atomizasyon Hızının Tayini

3.3.1. Teori

Sabit bir sıcaklıkta yapılan atomizasyonda, oluşan (buhar fazına geçen) atomlar fırında birikmeden taşıyıcı gaz tarafından dışarı atılırsa, birim zamanda buhar fazına geçen atom sayısı fırındaki numune miktarına bağlı kalır.

$$\begin{aligned} dC/dt &= -kC \\ \ln(C_t/C_0) &= -kt \\ C_t &= C_0 e^{-kt} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Burada;

C_t , atomizasyon sonunda fırında kalan numune miktarı,

C_0 , başlangıçta fırına konulan numune miktarı,

t , atomizasyon süresi,

k , atomizasyon hız sabitidir.

Sabit bir sıcaklık ve belli bir atomizasyon süresi sonunda fırında kalan numune miktarı ölçülebilirse, atomizasyon hız sabiti de (3.3) eşitliğinden bulunabilir.

$$k = \ln(C_0/C_t)/t \quad (3.3)$$

3.3.2. Yöntem

Fırına verilen numunenin atomizasyonu iki kademedeyle gerçekleştirilir. Birinci atomizasyon kademesi, numunenin ani olarak atomize olduğu sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilerek, bu kademedeyle numunenin kısmının ağır ağır buharlaşarak fırından uzaklaşması sağlanır.

İkinci atomizasyon kademesi, numunenin ani olarak atomize olduğu bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve atomik absorpsiyon değeri ölçülür. Bu kademedeyle ölçülen atomik absorpsiyon değeri numunenin birinci atomizasyon kademesi sonunda fırında kalan kısmına eşdeğerdir.

Başlangıçta fırına verilen numune miktarı (C_0), gram cinsinden bilindiği halde, fırında kalan miktar (C_t) atomik absorpsiyon cinsinden bilinmektedir. Bu absorpsiyon değerinin ne kadar gram numuneye eşdeğer olduğu, bir kalibrasyon grafiği hazırlanarak bulunur.

Kalibrasyon grafiği; farklı miktarda numuneleri fırına vererek tek kademede atomize edip, ölçülen absorpsiyon pik uzunluklarını fırına verilen numune miktarına karşı grafiğe geçirerek hazırlanır.

4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE KATI NUMUNEDEN METALLERİN DOĞRUDAN TAYİNİ

4.1. Konunun Önemi

Atomik absorpsiyon spektrometresi ile katı numunenin doğrudan analiz edilebilmesi çok önemli aynı zamanda çok karışık bir sorundur. Önemli oluşu katı numunenin doğrudan analiz edilebilmesinin, numuneyi çözerek analiz etmeye karşı tartışmasız üstünlükleri olduğundandır. Karışık olması ise, interferansların çok ve çeşitli olması, katı numunenin atomizasyonunun güçlüğü ve numunelerin standartlaştırılmasındaki zorluklar nedeniyledir.

4.1.1. Katı Numuneyi Doğrudan Analiz Etmenin Numuneyi Çözerek Analiz Etmeye Karşı Üstünlükleri

- Numunenin analizi için gerekli süre doğrudan analizlerde çok kısa olmakta, böylece büyük ölçüde iş gücü tasarrufu sağlanmaktadır.
- Numuneyi çözmekte kullanılan kimyasal maddelerin tasarrufu sağlanmaktadır.
- Numune hazırlanması için laboratuvarda daha az yere gereksinme duyulmakta, ayrıca numune hazırlanması kolaylıkla gerçekleştirilmektedir.
- Doğrudan analizlerde, çözme, süzme, seyreltme gibi işlemler ortadan kalktığı için bu işlemlerden gelecek hatalar da kendiliğinden ortadan kalkmış olmaktadır.
- Katı numunenin doğrudan analizinde çok az numune ile tayinler yapılabilir.
- Katı numuneden doğrudan yapılan tayinlerde tayin edilebilme sınırı, sıvı numunelerden yapılan tayinlere oranla çok daha düşük olmaktadır.

g. Katı numune ile çalışmanın en önemli üstünlüklerinden birisi, çalışmanın sağlığının büyük ölçüde korunmuş olmasıdır. Sıvı numune ile çalışılırken numuneyi çözmek için genellikle asitler kullanıldığından, bu işi devamlı yapan kişi gerek solunum yolu ile gerekse deri yolu ile asitlerin tehlikeli etkilerine maruz kalmaktadır. Katı numunenin doğrudan analizinde ise, bu tehlikeler ortadan kalkmış olmaktadır.

h. Numuneyi çözmekte kullanılan asitlerin interferans etkileri önlenmiş olmaktadır.

4.2. Katı Numunenin Doğrudan Analizi İçin Yapılan Çalışmalar

Metallerin katı numuneden doğrudan tayinini gerçekleştirmek amacı ile L'vov ve arkadaşları⁵⁴ onbeş yıldır devamlı çalışmaktadırlar. Çalışmalarında değişik tipte atomizerler kullanmışlardır. Bu atomizerlerin bazılarında toz numune, karbon çubuk üzerinde bir oyuğa konulup, çubuğun elektrotermal yolla ısıtılması ile numunenin atomizasyonu sağlanmıştır. Bazılarında ise numune grafit bir kapsül içersine kapatılıp, alevde ısıtılmakta, numune buharları kapsül dışına difüzyonla atomik absorpsiyon ölçülmektedir. L'vov tarafından en son geliştirilen katı numune atomizasyon aygıtı, iç içe geçmiş iki grafit silindirden oluşmaktadır. Analizi yapılacak toz numune iki silindirin arasına doldurularak sistem elektrotermal yolla ısıtılmaktadır. Spektral ışık kaynağından gelen ışık, içteki silindirin ortasından geçmektedir. Dıştaki silindirin iç yüzeyi pirolizlenerek numune buharlarını geçirmez hale getirilmiştir. Böylece numune buharları içteki silindirin ortasına, yani spektral ışığın yolu üzerine gelmekte ve atomik absorpsiyonun ölçülmesi sağlanmaktadır.

L'vov ve arkadaşları çeşitli numunelerden (kaya, metal, curuf vb.) birçok elementin tayinine çalışmış, ancak bu güne kadar denediği yöntemler seri analizlerde kullanılamamıştır. M. Kashika⁵⁵ alimına katalizörlerinde molibden ve kobaltı, numuneyi süspansiyon halinde alevde vererek tayin etmeye çalışmış, Willis⁵⁶ de aynı yöntemle kaya ve toprak numunelerinden, Co, Ni, Cu, Pb, Zn tayin etmeğe çalışmıştır. Walsh⁵⁷ D.S. Gough⁵⁸, metal yüzeylerini katot ışınları, T.Kantor⁵⁹ ise, lazer ışınları ile bombarduman ederek katı numunenin atomizasyonunu gerçekleştirmeye çalışmışlardır. P.Girgis⁶⁰, plastik kaplardaki kurşun miktarını doğrudan tayin etmeye çalışmıştır. Küçük parçalar halinde kesilip tartılan numuneleri karbon çubuk üzerinde atomize etmiş, kalibrasyon grafiklerini ise standart çözeltilerle hazırlamıştır. J.B. Headridge, D.R. Smith⁶¹, kuyu fırın adını verdikleri bir fırın

kullanarak kurşun alaşımları, pik demir ve paslanmaz çelikteki bizmut, çinko alaşımları içinde kadmiyum tayin etmeğe çalışmışlardır. Standart numunelerden ölçülen absorpsiyon değerlerini, standart çözeltilerle hazırlanan kalibrasyon grafikleri ile karşılaştırarak sonucun ümit verici olduğunu belirtmişlerdir. J.Y.Marks ve arkadaşları⁶², nikel-alüminyum alaşımında kurşun, bizmut ve seleniyumu doğrudan tayin etmişlerdir. Bu çalışmalarda, standart alaşım ile tayini istenen elementi toz halinde karıştırıp standart hazırlamışlardır. Perkin-Elmer firması, katı numuneyi fırına vermekte kullanılacak özel kaşık ve kayıkcıklar piyasaya çıkarmıştır. Toz numune kayıkcık içinde tartılır, özel kaşıkla tutularak numune fırına döküldükten sonra kayıkcık tekrar tartılmaktadır. F.J. Langmyr ve arkadaşları⁶³, bu kayıkcıkları kullanarak fosfat kayalarında 13 elementin tayinini yapmışlardır. Bizmut, kadmiyum ve indiyum tayinlerinde, kalsine hayvan kemiğine standart çözelti ilave ederek standartları hazırlamışlar, diğer elementlerin tayininde ise, kalibrasyon grafiklerini standart çözeltilerden ölçülen absorpsiyon değerlerini, numune konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirerek hazırlamışlardır.

4.3. Katı Kömür Numunelerinin Doğrudan Analizi İçin Geliştirdiğimiz Yeni Yöntem

Yapılan literatür araştırmasından, AAS ile katı kömür numunelerinin doğrudan analiz edilebilmesini sağlayacak, basit, ucuz ve seri analizlere uygulanabilecek standart bir yöntemin henüz ortaya konulmadığı görülmüştür.

Takdim edilen bu çalışmada, AAS ile katı kömür numunelerinin doğrudan analizi basit ve pratik bir yöntemle gerçekleştirilmiş ve bu yöntem uygulanarak bazı Türkiye kömürlerindeki Vanadyum ve Germanyum miktarları katı kömür numunesinden doğrudan tayin edilmiştir.

4.3.1. Yöntemin Esasları

Katı kömür numunelerinin doğrudan analiz edilmesinde uygulanan yöntemin esasları sırasıyla şunlardır;

- Numunelerin hazırlanması ve standartlaştırılması,
- Numunenin fırına verilmesi,
- Taşıyıcı gaz akışının ayarlanması,
- Sıcaklık programlanması,
- Atomizasyondan sonra fırının temizlenmesi,
- Tayini istenen elementin numunedeki miktarının bulunmasıdır.

4.3.1.a. Numunelerin Hazırlanması ve Standartlaştırılması

Numuneler bir ağıt havanda döğülüp 100 meşlik bir elekten geçirildikten sonra, bir saat camı üzerine 0,1 - 0,2 g civarında hassas olarak tartılıp alınır. Tartılan numunelere tayini istenen elementin standart çözeltisinden belli miktar ilave edilir. Bir bağıtle karşılaştırılarak etüvden 100 °C civarında kurutulur. Kurutulan numune etüvden alındıktan sonra tekrar iyice karıştırılır. Numuneye ilave edilecek standart çözeltinin hacmi ve bu yolla ilave edilecek metal miktarı önemlidir. Numuneye ilave edilen metal miktarı, numunede bulunan miktarla kıyaslanabilir bir düzeyde olmalıdır. İlave edilen miktar numunedeki miktara nazaran çok fazla olursa; numunedeki metalın absorpsiyonu ilave edilen metalın absorpsiyonu yanında çok küçük kalacağından, numunedeki metalın miktarı duyarlı olarak tayin edilemez. Bu durumun tersi de uygun değildir; yani ilave edilen metal miktarı numunedeki miktarın yanında çok az olmamalıdır. Numuneye ne kadar standart çözelti ilave edilmesinin uygun olacağı yapılan ön denemelerle belirlenir (standart çözelti katılmayan numuneden ölçülen atomik absorpsiyon değerine bakılarak numuneye ne kadar standart çözelti ilave edilmesinin uygun olacağı saptanır).

Analiz edilecek numune, tayinine çalışılan elementi içermeyen ve tayinleri bozmayacak bir madde ile karıştırılarak belli oranlarda seyreltilmiş numuneler hazırlanır. Seyreltilen bu numuneler analizi yapılan numunede tayin edilen metal konsantrasyonunun doğru bulunup bulunmadığını kontrol etmede kullanılır. Bu kontrol işleminin nasıl yapıldığını "Tayinine Çalışılan Elementin Konsantrasyonunun Bulunması" bahsinde açıklanacaktır.

4.3.1.b. Numunenin Fırına Verilişi

Katı kömür numunesinin doğrudan analizinde ortaya çıkan güçlüklerden birisi de numunenin bilinen miktarlarda ve tekrarlanabilir şekilde fırına verilmesi sorunudur. Bu sorun terazi kullanmadan, toz numuneyi metal bir çubuk üzerine açılan bir oyuğa doldurarak fırına boşaltmak suretiyle çözümlenmiştir. Karbon fırına bu şekilde numune verilerek analiz edilmesi şimdiye kadar ilk defa bu çalışmada denenmiş olup, çok başarılı sonuçlar alınmıştır.

Metal çubuk üzerindeki oyuğa, toz numune sıkıştırılmadan doldurulmakta ve oyuğun üzeri spatülün kenarı ile düzlenmekte, kağıt, bez gibi numunenin yapışabileceği maddelerle silmekten kaçınılmaktadır. Oyuğa doldurulan toz numune ağırlıklarının tekrarlanabilir ve hassas olduğunu göstermek amacı ile bazı toz numuneler oyuğa doldurularak bir seri tartım alınmış ve tartılan numune ağırlıkları (Tablo 4.1.) de verilmiştir.

Tablo 4.1. SrO_2 , Linyit kömürü, odun kömürü tozlarının metal çubuk üzerindeki oyuk hacmindeki ağırlıkları (mg).

Tartım Numarası	SrO_2	Linyit Kömürü	Odun Kömürü
1	6,95	2,50	1,10
2	7,02	2,58	1,12
3	6,90	2,55	1,09
4	7,00	2,57	1,12
5	6,96	2,55	1,11
6	6,95	2,55	1,12
7	6,98	2,53	1,10
ORTALAMA	6,96	2,55	1,11

Tablo (4.1) de verilen toz numunelerin bir özelliği yoktur. Burada gösterilmek istenen, oyuğa doldurulan numune ağırlıklarının tekrarlanabilir olup olmadığıdır. Tablo (4.1) deki değerlerden oyuğa doldurulan numune ağırlıklarının ortalama değerden en fazla % 1 civarında saptığı görülmektedir. İki tartım arasındaki ağırlık farkı 10^{-5} g mertebesinde olup, bu fark pek ala kullanılan teraziden de gelebilir. Bu fark teraziden gelmeyip, ağırlıklar arasındaki gerçek fark olsa bile, % 1 hata atomik absorpsiyon ölçümlerinde kabul edilebilir sınırlar içerisindedir. Sıvı numunenin mikropipetle fırına verilmesine de çok az da olsa bir miktar numunenin mikropipetin ucunda kaldığı görülmüştür. Sıvı numunenin fırına verilmesinde yapılan hata seyrelme oranının çarpımı halinde sonucu akseder; bu durum gözönüne alınırsa % 1 hata ile katı numunenin fırına verilmesinin tam bir başarı olduğu anlaşılır. Metal çubuk üzerine değişik çapta oyuklar açılarak gerektiğinde fırına değişik miktarlarda numune verilebilir.

Numunenin fırına konulduğu yerin yapılan tayinlerde çok büyük önemi vardır. Fırın içersinde her noktada sıcaklık aynı olmadığı için, numunenin fırın içersinde farklı yerlere konulması halinde atomizasyon hızı da farklı olacak ve aynı miktarda numune için ölçülen atomik absorpsiyon değerleri farklı olacaktır. Bu nedenle de tekrarlanabilir

sonuçlar alınabilmesi için, her çalışmada numunenin fırın içersinde aynı yere konulması zorunludur. Bu koşul metal çubuk üzerine açılan işaretler yardımı ile sağlanmıştır.

4.3.1.c. Taşıyıcı Gaz Akışının Ayarlanması

Atomizasyon kademesinde oluşan atomları fırından atmak, fırında oksidasyon ve sinterleşmeyi önlemek amacı ile fırın içerisinden inert bir gaz geçirildiği (3.1) de belirtilmişti. Katı numunenin doğrudan analizinde, numune fırına toz halinde verildiği için taşıyıcı gaz toz numuneyi sürükler. Numunenin fırından atılması değil, fırın içersindeki yerinin değişmesi bile tayinleri etkiler. Bu nedenle numunenin fırına verililişi ve atomizasyona hazırlık kademesinde fırından gaz geçirilmez. Gaz akışı atomizasyondan bir kac s önce başlatılır. Taşıyıcı gazın numuneyi srklemekteki etkinliği numune yoğunluğu ile ilgili olduğundan, özellikle yoğunluğu az olan numunelerle çalışılırken gaz akışı belirtilen sekilde ayarlanmadan tayinlerden doğru sonuçlar alınamaz. Gaz akışı her zaman programın ayrı anında başlatılmalıdır.

4.3.1.d. Sıcaklık Programlaması

Karbon fırın kullanılarak yapılan çalışmalarda, en önemli işlemlerden birisi olan sıcaklık programlaması, katı numunenin doğrudan analizinde daha da önem kazanmaktadır. Sıcaklık programlamasının amacı, tayin edilecek elementin interferans yapan maddelerden ayrı olarak atomizasyonunu sağlamaktır. Fırına verilen katı numune ısıtıldığı zaman bozunarak gaz fazında ürünler verir. Spektral ışık kaynağından gelen ışığın yolunu kapatacak her türlü olay, tayin edilecek elementin atomik absorbsiyonunun ölçülmesini engeller. Ayrıca numunede bulunan elementler de birbirleri üzerinde interferans etkisi sterebilirler. Bu nedenlerle tayin edilecek elementin interferans veren maddelerden ayrı olarak atomize edilmesi zorunluluğu vardır. Bu zorunluluğun yerine getirilebilmesi için numune farklı sıcaklıklarda ısıtılır, yapılan iş bir çeşit fraksiyonlu destilasyondur. Böylece numune bileşenlerinin ayrı ayrı ya da gruplar halinde buharlaştırılması sağlanır. Numunenin ısı işlemi ile parçalanması sırasında genellikle üç durumla karşılaşılabilir;

i. tayini istenen element interferans veren maddelerden daha düşük sıcaklıklarda buharlaşmaktadır,

ii. tayini istenen element, interferans veren maddelerden daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşmaktadır,

iii. tayini istenen elementle, interferans veren maddeler birbirlerine çok yakın sıcaklıklarda buharlaşmaktadırlar.

i. Tayini istenen element, numunedeki interferans veren diğer bileşenlerden daha düşük sıcaklıklarda buharlaşıyorsa; önce tayin edilecek element buharlaştırılarak atomik absorpsiyonu ölçülür, sonra da daha yüksek sıcaklıklarda diğer maddeler buharlaştırılarak fırın temizliği sağlanır.

ii. Tayin edilecek element numunedeki diğer bileşenlerden daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşıyorsa, önce numunedeki diğer bileşenler buharlaştırılarak fırından atılır, daha sonra tayin edilecek element buharlaştırılarak atomik absorpsiyonu ölçülür.

iii. Tayin edilecek element ile interferans maddeleri birbirlerine çok yakın sıcaklıklarda buharlaşıyorlarsa, bu durumda yapılacak ilk iş; çok dar bir sıcaklık aralığında dahi olsa, bunların tek başına buharlaşabilecekleri sıcaklıkların aranmasıdır. Eğer interferans yapan madde ile tayin edilecek elementin ayrı ayrı buharlaştırılması sağlanmaz ise, bu durumda buharlaşma hızlarından yararlanılabılır. Örneğin;

Tayinine çalışılan element ile interferans yapan element aynı sıcaklıklarda buharlaşmaya başlasınlar ve interferans yapan elementin buharlaşma hızı daha yüksek olsun, böyle bir durumda atomizasyona hazırlık kademesinde (ani atomizasyondan daha düşük sıcaklıklarda) numunenin bir kısmı buharlaştırılarak fırından atılırsa, interferans veren madde ya tamamen uzaklaşır, ya da fırında kalan miktarı tayinleri bozmayacak bir düzeye iner. Bu arada tayini istenen elementin bir kısmı da buharlaşarak fırından uzaklaşmış olur, bununla birlikte atomizasyon hızı bahsinde görüldüğü gibi fırında kalan miktar, başlanıçta fırına konulan miktarla doğru orantılı olduğu için atomik absorpsiyon ölçülecek kadar bir miktar fırında kaldığı sürece tayinler yapılabilir.

4.3.1.e. Atomizasyondan Sonra Fırın Temizliği

Sıvı numunelerle yapılan çalışmalarda, atomizasyondan sonra fırın temizliği, fırını maksimum sıcaklıkta uygun bir süre (5-15 s) tutularak

yapılmaktadır. Katı numune ile yapılan çalışmalarda ise, atomizasyondan sonra fırını temizlemek için, önce katı numune artıklarının temizlenmesi gerekir. Katı artıkların temizlenmesinden sonra fırın maksimum sıcaklıkta uygun bir süre tutularak temizlik işlemi tamamlanır. Katı artıklar temizlenmeden fırının yüksek sıcaklıkta tutulması temizlik açısından bir yarar sağlamaz.

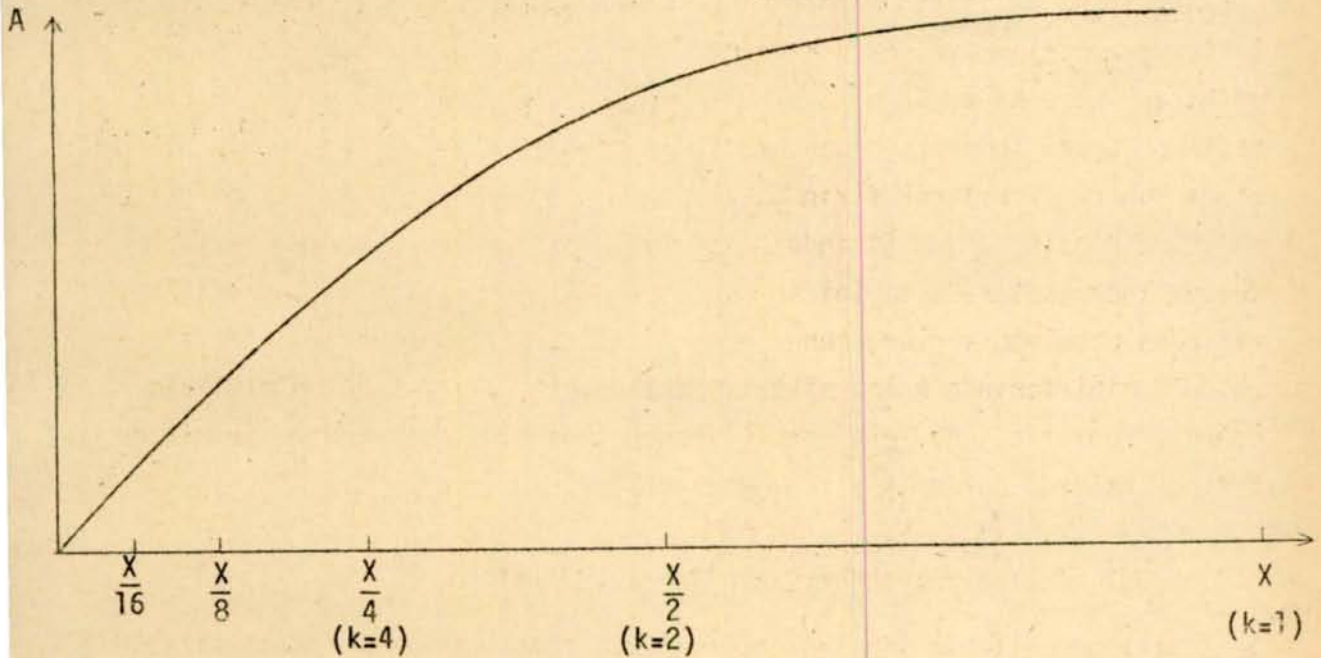
4.3.1.f. Numunedeki Metal Miktarının Tayini

Katı kömür numunesinden metallerin doğrudan tayininde sonuçların doğru ve duyarlı olabilmesi için;

i. numunedeki metal miktarı ile ölçülen absorpsiyon değerinin doğru orantılı olarak değişmesi,

ii. numeneye ilave edilen ve numunede bulunan birim miktar metalden, aynı absorpsiyon değerinin ölçülmesi gerekir. Bu koşullar kömürde Vanadyum tayin edilirken, kömürü uygun bir oranda grafitle karıştırarak sağlanmıştır.

Değişik oranda grafitle karıştırılan numunelerden ölçülen absorpsiyon değerleri (A), kömürdeki Vanadyum konsantrasyonu (X) birim alınıp, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiştir. Absorpsiyonla konsantrasyonun doğru orantılı olarak değiştiği oran (kömür + grafit / kömür) = k , uygun oran olarak kabul edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Vanadyum absorpsiyonunun, kömüre grafit katılması ile değişimi

(Şekil 4.1) deki gibi bir durumda doğru sonuçların alınabilmesi için $k=4$ olmasının yeterli olacağı anlaşılmıştır.

Uygun oran, kömürdeki Vanadyum miktarına, kömürün cinsine ve fırının çalışma durumuna göre değişebilmektedir. Bu nedenle, her çalışmada absorpsiyon ölçümüne en seyreltik numuneden başlanmış, konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki doğru orantının bozulduğu numunelerden ölçülen absorpsiyon değerleri metal miktarının tayininde kullanılmamıştır.

Hesap;

Kömüre ilave edilen 1 ppm Vanadyumdan ölçülen absorpsiyon değeri (a), (4.1) eşitliği ile bulunmuştur.

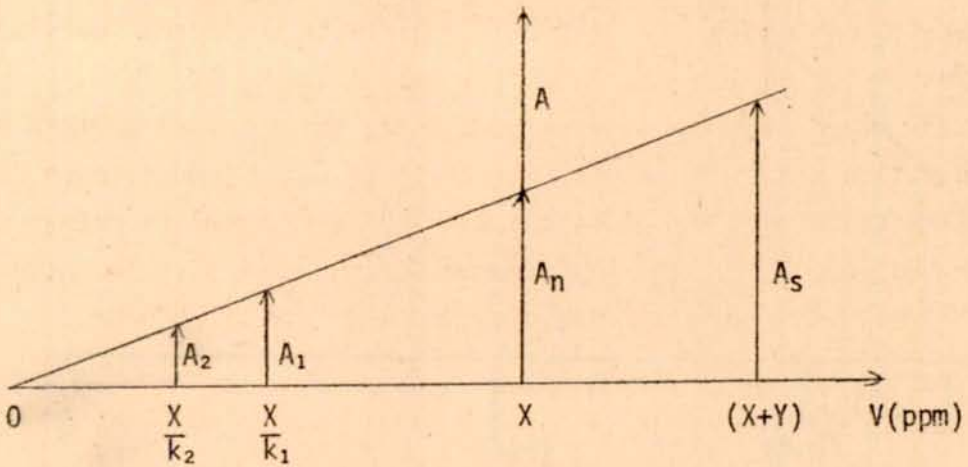
$$a = (A_S - A_n) / Y \quad (4.1)$$

Burada;

A_S , standarttan (Vanadyum katılan kömür) ölçülen absorpsiyon değeri,
 A_n , numuneden (Vanadyum katılmayan kömür) ölçülen absorpsiyon değeri,
 Y , kömüre ilave edilen Vanadyum miktarıdır (ppm).

Kömürde bulunan (ilave edilmiş değil) 1 ppm Vanadyumdan ölçülen absorpsiyon değerine (b) denildiğinde, (a) ve (b) değerlerinin eşit olabilmesi için; absorpsiyon - konsantrasyon grafiğinin eğiminin, $(0-X) [X-(X+Y)]$ konsantrasyon aralıklarında eşit olması gerekir. Burada; (X), kömürde bulunan Vanadyum konsantrasyonudur.

Bu koşulun sağlanması halinde ise, (4.2) ve (4.3) eşitlikleri yazılabilir.



Şekil 4.2. Absorpsiyonla konsantrasyonun doğru orantılı olarak değişmesi ve $a=b$ olması halinde absorpsiyon konsantrasyon grafiği.

$$a = (A_1 - A_2) / [X(k_2 - k_1) / (k_2 \cdot k_1)] \quad (4.2)$$

$$X = (A_1 - A_2) / [a(k_2 - k_1) / (k_2 \cdot k_1)] \quad (4.3)$$

Burada;

k_1 ve k_2 , numunelerin grafitle karıştırılma oranları,
 A_1 ve A_2 ise, k_1 ve k_2 oranında grafitle karıştırılan numunelerden ölçülen absorpsiyon değerleridir (pik uzunlukları).

(4.3) eşitliği ile bulunan (X) değerinden, kömürdeki 1 ppm Vanadyum için ölçülen absorpsiyon değeri (b), (4.4) eşitliği ile bulunur.

$$b = (k \cdot A_k) / X \quad (4.4)$$

Burada;

k , kömürün grafitle seyreltilme oranı,
 A_k ise, grafitle (k) oranında seyreltilen numuneden ölçülen absorpsiyon değeridir.

(a) ve (b) değerleri birbirlerine uyuyorlarsa, kömürdeki Vanadyum konsantrasyonu doğru tayin edilmiş demektir. Ayrıca değişik oranda grafitle karıştırılan kömür numunelerinden ölçülen absorpsiyon değerleri;

- a. kömürdeki Vanadyum konsantrasyonu (X), birim kabul edilerek,
- b. kömürdeki V konsantrasyonu (4.3) eşitliğinden bulunarak,

Vanadyum konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmiş, bu grafiklerin karakteristik olarak birbirlerine benzemesinden, hesaplanan V konsantrasyonunun ve uygulanan formülün doğruluğu anlaşılmıştır (bu konu, deneyler kısmında örneklerle daha ayrıntılı anlatılmıştır).

Metallerin katı kömür numunesinden doğrudan tayini yönteminin esasları, anlatılan konular olmakla birlikte, katı kömür numunesinden doğrudan yapılan tayinlerde her elementin kendine özgü sorunları ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle de katı kömür numunesinden belli bir elementin tayini ancak o elemente özgü sorunların çözümlenmesi ile mümkündür.

5. DENEYLER

Yapılan çalışmalarda numunenin atomizasyonu HGA-72 Karbon Fırın Atomizer kullanılarak gerçekleştirilmiş, atomik absorpsiyon ise Varian Tectron AA-6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile ölçülüp, Oxford 3000 kaydedicisi ile kaydedilmiştir. Atomik absorpsiyon değerleri kaydedilen pik uzunlukları* cinsinden verilmiştir. Spektral ışık kaynağı olarak, çukur katot lambaları (Hollow Cathode Lamp HCL) kullanılmıştır. Standart çözeltiler*** BDH firmasından temin edilmiş, sıvı numunelerin fırına verilmesinde Gilson Pipetman mikropipeti kullanılmıştır. Alevli çalışmalarda Asetilen - Hava alevi kullanılmıştır. Karbon fırında, taşıyıcı gaz olarak, Oksijenden arıtılmış Azot gazı kullanılmıştır.

5.1. Deneylerin Yapılışı ve Uygulanan Parametreler

Bu kısımda deneylerin nasıl ve ne amaçla yapıldığı anlatılmış, deneylerde uygulanan parametrelerle bunların nelere dikkat edilerek seçildiği belirtilmiştir. Deney sonuçları ise "Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi" bölümünde (6. Bölüm) verilmiştir. Deney sonuçlarının, sonuçların değerlendirilmesi ile birlikte verilmesiyle konuların daha iyi anlaşılabilceği düşünülmüştür. Çünkü yapılan çalışmalarda, deney sonuçları her zaman bir rakam olarak değil, çoğu zaman bir olayın gözlenmesi halinde ortaya çıkmaktadır; Demirin iki kademeli atomizasyonunda kaydedilen sinyallerin durumu, fırının çalışma durumunun tayinler üzerindeki etkisi, numunenin fırına konulduğu yerin tayinler üzerindeki etkisinin anlaşılması gibi durumlar absorpsiyon sinyallerinin incelenmesi ile kolaylaşmaktadır. Bu nedenlerle, deney sonuçları değerlendirilmeleri ile birlikte verilmiştir.

* Kaydedici duyarlılığı 10 mV iken 1 Absorbans; $\log(I_0/I_t) = 1$ 100 birim pik uzunluğu olarak ölçülmektedir (1 birim = 2 mm),

*** 1000 ppm olarak temin edilen standart çözeltiler saf su ile seyreltilerek, değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır.

5.1.1. Atomizasyon Hızının Tayini İçin Yapılan Deneyler

Bu çalışmada atomizasyon hızı, sadece Fe numunesi ile yapılan çalışmalarla yani; sadece Fe için incelenmiştir. Önce fırına konulan numunenin nasıl bir tarzda buharlaşarak fırından uzaklaştığını anlamak amacı ile bir seri deney yapılmış ve bunlara "I.Grun" deneyler denilmiştir. Bu deneyler tamamen bir gözlem niteliğindedir.

Bu deneylerde fırına verilen numune miktarı sabit tutularak; ($10 \mu\text{l} \cdot 10 \text{ ppm} = 10^{-7} \text{ g Fe}$),

a. birinci atomizasyon süresi sabit (10 s) tutulup sıcaklığı ise, 1998-2283 °C arasında değiştirilmiş,

b. birinci atomizasyon sıcaklığı sabit tutulup (1660 °C), süresi ise, 10-60 s arasında değiştirilmiş ve her iki durumda da ikinci atomizasyon 2540 °C da gerçekleştirilerek absorpsiyon sinyalleri kaydedilmiştir. Kaydedilen absorpsiyon sinyalleri (Şekil 6.1 ve 6.2) de (bkz, deney sonuçları ve değerlendirilmesi Bölüm 6) gösterilmiş ve değerlendirilmeleri yapılmıştır.

Bu deneylerde birinci atomizasyon süre ve sıcaklıkları keyfi seçilmiş olmakla birlikte, deneyden güdülen amacı sağlayacak şekilde birbirleri ile ilgilidirler. Bu deneylerden amaç; birinci atomizasyon kademesi süre ve sıcaklığındaki değişimlere bağlı olarak, ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen piklerdeki değişimin gözlenmesidir. Bu amaçla, birinci atomizasyon süresi 10 s ile yapılan deneylerde, birinci atomizasyon sıcaklığı Fe nin ani değilse bile hızlı bir şekilde buharlaştığı 1998-2283 °C arasında değiştirilmiştir. Böyle yapılmasaydı da, birinci atomizasyon sıcaklığı, Fe nin çok yavaş buharlaştığı sıcaklıklar arasında değiştirilirse idi, bu durumda 10 s de fırını terkeden numune miktarları arasında belirgin bir fark olmayacak, dolayısı ile ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen pik uzunluklarında da belirgin bir fark gözlenemeyecekti.

Birinci atomizasyon kademesi süresinin 10-60 s arasında değiştirilerek yapılan deneylerde sıcaklık daha düşük tutulmuştur; eğer sıcaklık yüksek (2000-2200 °C gibi) tutulmuş olsaydı; bu sıcaklıklarda 30 veya 60 s sonunda fırına verilen numunenin, hemen tamamına yakın bir kısmı buharlaşarak fırını terkemiş olacak ve ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen pik uzunluklarında belirgin bir farklılık gözlenemeyecekti. Bu nedenle birinci atomizasyon kademesi süresi 10-60 s seçilerek yapılan deneylerde, sıcaklığın 1660 °C olarak seçilmesi uygun görülmüştür.

I. Grup deneylerde kaydedilen absorpsiyon sinyalleri yorumlanıp, Fe nin atomizasyonu hakkında genel bir yargıya varıldıktan sonra (6.1.1.), Fe nin atomizasyon hızını tayin etmek amacı ile bir seri deney daha yapılmış ve bu deneylere de "II. Grup Deneyler" denilmiştir.

II. Grup Deneylerde, birinci atomizasyon kademesi sıcaklık ve süresi sabit tutulup, başlangıçta fırına verilen numune miktarı değiştirilmiş ve ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen pik uzunlukları ölçülmüştür. Bu deneyler değişik birinci atomizasyon kademesi sıcaklıklarında tekrarlanmıştır. Uygulanan birinci atomizasyon kademesi sıcaklık ve süreleri ile ikinci atomizasyon kademesinde ölçülen pik uzunlukları "Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

5.1.1.a. Deney Koşulları

Fe nin atomizasyon hızının incelenmesinde uygulanan deney koşulları;

Numune	10 ppm standart Fe çözeltisi
Absorpsiyonun ölçüldüğü Dalga Boyu	273 nm
Kaydedici Duyarlılığı	10 mV
Lamba Akımı	5 mA
Slit Aralığı	0,2 nm
Kurutma	100 °C da 15 s
İkinci Atomizasyon Sıcaklığı ve Süresi	2450 °C da 10 s

Bu değerler aletin çalışma kitabından alınmış olup (Numune miktarı ve kaydedici duyarlılığı hariç), birinci atomizasyon kademesi sıcaklık ve süreleri tarafımızdan seçilmiş ve deney sonuçları ile birlikte verilmiştir (Bölüm 6).

5.1.2. Kömürdeki Elementlerin Tayini

5.1.2.a. Numune ve Standartların Hazırlanması

Kömür numuneleri bir agat havanda döğülüp, 100 meşlik bir elekten geçirildikten sonra;

i. Doğrudan tayinlerde, 0,1-0,4 g arasında numune hassas olarak tartılıp, konsantrasyonu bilinen standart çözeltiden belli bir miktar ilave edilmiş, kurutulmuş karıştırıldıktan sonra standart

ilave edilmiş, kurutulup karıştırıldıktan sonra standart* olarak kullanılmıştır. İlk hazırlanan standart, kömürle belli oranlarda karıştırılarak değişik konsantrasyonlarda standartlar hazırlanmıştır. Karıştırma işleminde, numuneyi fırına vermekte kullanılan metal çubuk üzerindeki oyuklardan birim hacim olarak yararlanılmıştır. Standart ve kömürün homojen olarak karışmaları, ölçülen absorpsiyon piklerinin tekrarlanabilir ve standardın konsantrasyonu ile doğru orantılı değişmesinden anlaşılmıştır.

Vanadyum tayinlerinde, standart ve numuneler grafitle karıştırılarak fırına verilmiştir. Burada kullanılan grafit, karbon fırınlarından birinin toz haline getirilmesi ile elde edilmiştir.

Germanyumun, kömür içersinde daha kolay atomize olduğu anlaşıldığından, Ge tayinlerinde kömür her hangi bir madde ile karıştırılmadan fırına verilmiştir.

ii. Sıvı numunelerden yapılan tayinlerde; 0,2 g civarında numune hassas olarak tartıldıktan sonra, 4 ml asit karışımında (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 1:1:2) $120^\circ C$ da 4-6 saat tutularak parçalanmış ve numunedeki metaller çözeltiye alınmıştır (I). Süzme işleminden sonra, çözelti 25 ml'ye tamamlanmış ve tayinlerde kullanılmıştır.

Çözülmeyen kısım alınıp, bir polipropilen beher içinde (HF-HCl) karışımında çözülmüş, bu çözültiden karbon fırına verilerek absorpsiyon ölçülmüş, böylece (I) işleminden sonra çözünmeyen kısımda metallerin kalıp kalmadığı kontrol edilmiştir. Bu kontrolde sıfır absorpsiyon değeri ölçülmesinden; (I) işleminden sonra, çözünmeyen kısımda metallerin kalmadığı anlaşılmıştır.

5.1.2.b. Deney Koşulları

Atomik absorpsiyon ölçümünde uygulanan parametreler (Tablo 5.1) de verilmiştir.

* Standart çözelti ilave edilen kömür (standart), edilmeyen ise, (numune) olarak isimlendirilmiştir.

Tablo 5.1. AAS ile kömürdeki elementlerin tayininde uygulanan parametreler

Element	Dalga boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)
Alüminyum	309	0,5	5
Bakır	324	0,5	3
Çinko	213	0,5	5
Demir	372	0,2	5
Nikel	232	0,2	5
Germanyum	265,2	1,0	5
Vanadyum	318,4	0,2	10

Tablo 5.1'deki değerler, aletin çalışma kitabından (Perkin-Elmer, *Analytical Methods for Flameless Atomic Absorption Spectroscopy with the Heated Graphite Atomizer HGA-72*) alınmıştır.

Mumunun atomizasyona hazırlanışı ve atomizasyonu sırasında uygulanan sıcaklık programlaması; Sıvı numunelerle çalışılırken fırına verilen numune önce kurutulmuştur. Kurutma işlemi 10 µl numune için 100 °C'da 15 s süre ile yapılmıştır. Fırına daha fazla numune verilmesi halinde, kurutma süresi de uzatılmıştır. Fırına daha fazla numune verilmesi halinde, kurutma süresi de uzatılmıştır. Al, Cu, Fe, Ni, V tayinlerinde atomizasyona hazırlık ve atomizasyon kademesinde uygulanan sıcaklık ve süreler, aletin çalışma kitabından alınmıştır. Çinko tayinlerinde ise, bu parametreler tarafımızdan, Zn'nun erime ve kaynama sıcaklıkları gözönünde tutularak, birim miktar Zn için en uzun absorpsiyon pikini elde edecek şekilde santanmıştır. Tayin edilen elementler için atomizasyona hazırlık, atomizasyon süresi ve sıcaklıkları (Tablo 5.2) de verilmiştir.

Süre ve Sıcaklıklar		Tayin Edilen Elementler					
		Al	Cu	Fe	Ni	V	Zn
A.H.	T °C	1600	900	1245	1560	1600	400
	t(s)	30	30	30	30	30	15
A.	T °C	2660	2600	2540	2630	2660	1000
	t(s)	10	10	30	30	30	10

Tablo 5.2. Atomizasyona hazırlık, atomizasyon kademelerinde uygulanan sıcaklık ve süreler. (A.H.), atomizasyona hazırlık, (A.) ise, atomizasyon kademesini göstermektedir.

Doğrudan yapılan deneylerde;

Germanyum 600 °C da 20 s, 1000 °C da 15 s atomizasyona hazırlanmış, atomizasyon ise 2100 °C da 10 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

Vanadyum, 600 °C da 20 s, 1600 °C da 15 s süre ile atomizasyona hazırlanmış, atomizasyon ise 2660 °C da 30 s süre ile gerçekleştirilmiştir.

V ve Ge un katı kömür numunelerinden doğrudan tayin edildiği bu çalışmalarda, uygulanan sıcaklık programlaması tarafımızdan saptanmış olup, bu koşulların saptanmasında, interferansların giderilmesi ve birim miktar madde için en uzun absorpsiyon pikinin ölçülmesi esas tutulmuştur. Kömür numunelerinden doğrudan yapılan tayinlerde kurutmaya yer verilmemiştir.

Slit aralığı, lamba akımı, absorpsiyonun ölçüldüğü dalga boyunun numunenin fırına verilmiş hali ile bir ilişkileri olmadığı için, bu parametreler katı ve sıvı numunelerle çalışılırken aynı tutulmuştur.

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMELERİ

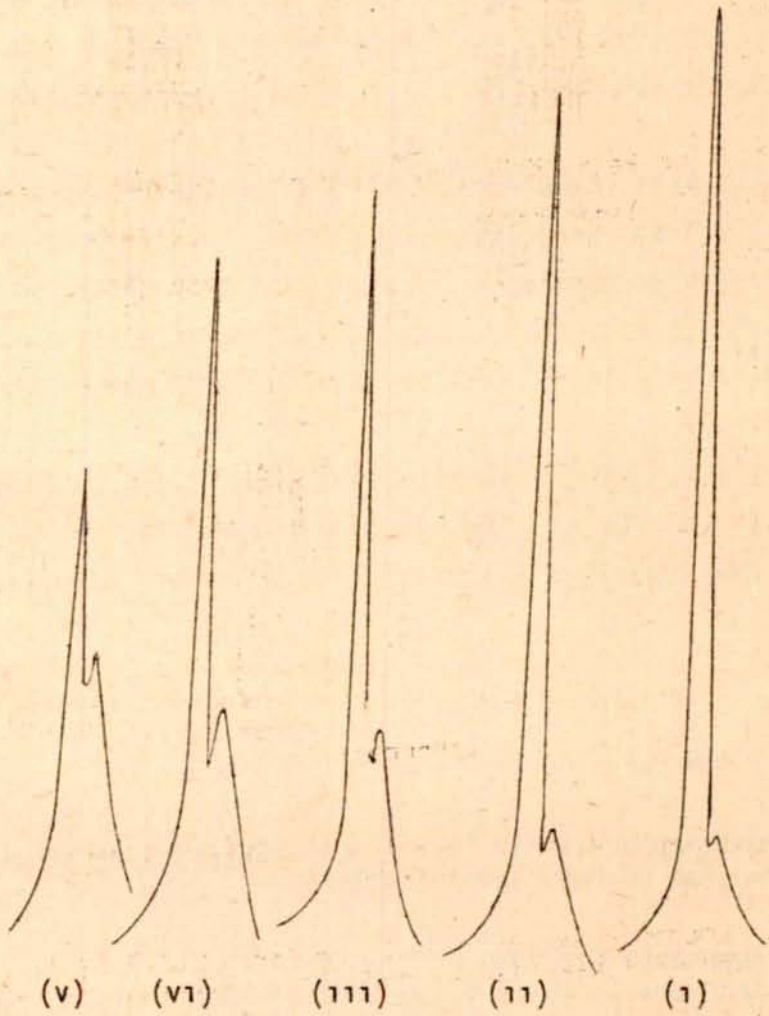
6.1. Atomizasyon Hızının Tayini İçin Yapılan Deneylerden Alınan Sonuçlar ve Değerlendirilmeleri

6.1.1. Numunenin Fırından Uzaklaşmasının, Birinci Atomizasyon Kademesi Sıcaklık ve Süresi ile Değişimi (I. Grup Deneyler)

Birinci grup deneylerde, 10 ppm lik Fe standart çözeltisinden 10 µl ($10 \cdot 10^{-8}$ g Fe), fırına verilerek, kurutma işleminden sonra;

a. 2061, 2121, 2177, 2231, 2283 °C sıcaklıklarda 10 s tutulmuş ve ikinci atomizasyon 2540 °C da gerçekleştirilerek kaydedilen absorpsiyon sinyalleri (Şekil 6.1) de gösterilmiştir.

b. Birinci atomizasyon kademesi sıcaklığı 1660 °C da tutulup, bu sıcaklıkta 20-30-60 s kalındıktan sonra, ikinci atomizasyon yine 2540 °C da gerçekleştirilerek kaydedilen absorpsiyon sinyalleri de (Şekil 6.2) de gösterilmiştir.

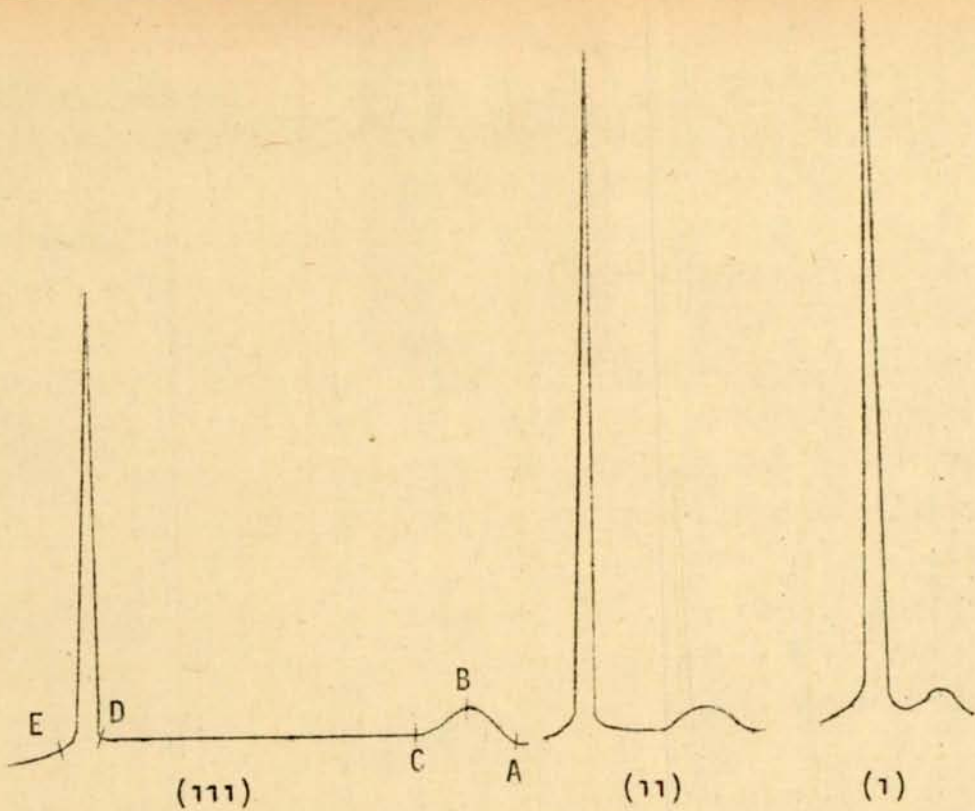


Şekil 6.1. Değişik birinci atomizasyon sıcaklıkları uygulanarak kaydedilen absorpsiyon sinyalleri. Birinci atomizasyon sıcaklıkları;

- i. 2061 C,
- ii. 2121 C,
- iii. 2177 C,
- iv. 2231 C,
- v. 2283 C dir.

Kağıt hızı 5 cm/dk,

Kaydedici duyarlılığı 5 mV.



Şekil 6.2. Birinci atomizasyon kademesi süresinin değişimi ile ikinci atomizasyon kademesinde ölçülen pik uzunluklarının değişimi; birinci atomizasyon süresi, 1-20 s, 11-30 s, 111-60 s, dir. Kağıt hızı, 5 cm/dk, Kaydedici duyarlılığı 5 mV.

Şekil (6.1) ve Şekil (6.2) de görülen absorpsiyon sinyallerinin değerlendirilmesi (yorumu);

Şekil (6.1) deki absorpsiyon sinyallerinden birisi ele alınıp incelendiğinde, bir absorpsiyon sinyalinde iki tane pik olduğu görülmektedir. Bu piklerden sağdaki (önce ortaya çıkan) birinci atomizasyon kademesine aittir. Birinci atomizasyon kademe sıcaklığı yükseldikçe, sağdaki piklerin uzayıp soldakilerin ise kısaldığı görülmektedir. Buradan;

Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte birinci atomizasyon kademesinde buharlaşan (atomize olan), numune miktarının arttığı ve ikinci atomizasyon kademesine buharlaşmak için daha az numune kaldığı dolayısı ile ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen piklerin kısaldığı anlaşılır. Sonuç olarak da; sıcaklık arttıkça atomizasyon hızı artar denilebilir.

Şekil (6.2) de görülen pikler, ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen piklerdir. Birinci atomizasyon kademesi süresi uzadıkça bu piklerin kısaldığı görülmektedir. Buradan; atomizasyon süresi uzadıkça numunenin fırında kalan kısmının azaldığı sonucuna varılır. Numunenin fırından uzaklaşmasının nasıl bir tarzda cereyan ettiğinin anlaşılması için, Şekil (6.2.111) ele alınıp incelenmiş, bu inceleme sonucunda;

i. 0-5 s arasında (AB) fırında bir atom birikimi meydana geldiği ve fırındaki atom sayısındaki artışın, atomların uzaklaşma hızının oluşma hızına eşit olmasına kadar devam ettiği,

ii. 5-10 s arasında (BC), atomların uzaklaşma hızının oluşma hızından fazla olduğu, böylece 0-5 s arasındaki birikimin 5-10 s arasında harcandığı,

iii. 10-60 s arasında (CD), atomların uzaklaşma ve oluşma hızlarının birbirlerine eşit olarak atomizasyonun devam ettiği,

iv. ikinci atomizasyon kademesinde (DE) de, numunenin birinci atomizasyonda buharlaşmayan kısmının ani olarak atomize olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak;

Sistem kararlı hale geldikten sonra atomların oluşma ve uzaklaşma hızı gibi iki hız sabitine gerek kalmadan, birinci atomizasyon sonunda fırında kalan numune miktarından yararlanılarak atomizasyon hızının tayin edilebileceği söylenebilir. Oysa ki diğer araştırmacılar^{44,45,48,50} atomizasyon hızını incelerken atomların oluşması ve fırından uzaklaşması için iki ayrı hız sabiti kullanmışlardır. Numunenin bir kısmının harcandıkça atomizasyon hızının incelenmesi yöntemi ilk olarak bu çalışmada uygulanmıştır.

Atomların fırında birikmesi ve uzaklaşması üzerine bir açıklama:

0-5 s arasında, fırın 100 °C dan 1600 °C a çıkmakta, sıcaklıkla birlikte atomizasyon hızı da artmakta, atomların oluşmasından fırını terkmesine kadar geçen süre içinde atomlar fırında birikmektedir.

5-10 s arasında, sıcaklık sabit hale geldiğinden, atomizasyon hızı sabit kalmaktadır. Atomların fırından uzaklaşma hızı ise, fırındaki atom sayısına bağlı olduğundan, aynı zamanda 0-5 s arasında fırında bir atom birikimi meydana gelmiş olduğundan, 5-10 s arasında atomların fırından uzaklaşma hızının oluşma hızından daha yüksek olmaktadır.

10-60 s arasında, numunenin fırından uzaklaşmaya devam ettiği pik uzunluklarının birinci atomizasyon süresi ile değişmesinden bilinmektedir. Absorbsiyon ise sabit bir düzeyde kaldığında göre; fırında buhar fazındaki atom sayısı sabit kalıyor ve atomlar oluşma hızı ile fırını terk ediyorlar demektir.

Tablo 6.2. C_0 ve C_t değerleri kullanılarak (3.3) eşitliğinden bulunan (k) atomizasyon hız sabiti değerleri.

t(s)	T °C	C_0 10^{-8} g Fe	A (bölme)	C_t 10^{-8} g Fe	k(s ⁻¹)
180	1300	15	43,4	9,64	0,00245
180	1492	20	18,4	4,09	0,00882
180	1660	20	7,4	1,64	0,0138
96	1800	28	6,2	1,38	0,0312
96	1930	28	3,1	0,66	0,039

6.1.4. Atomizasyonun Başlama Sıcaklığının Tayini ve Sıcaklıkla Atomizasyon Hızı Arasındaki Bağıntı

Şekil (6.3) de (C_0 -A) grafiği üzerinde her hangi bir noktada absorpsiyon değeri (pik yüksekliği) okunup, $(0,222) \cdot (10^{-8})$ faktörü ile çarpılarak, C_t değeri g Fe cinsinden bulunduktan sonra, aynı süre ile yapılan atomizasyon sıcaklıkları için (K) değerleri, (6.1) eşitliği ile bulunmuş ve $\ln K$ değerleri alınıp, sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.5).

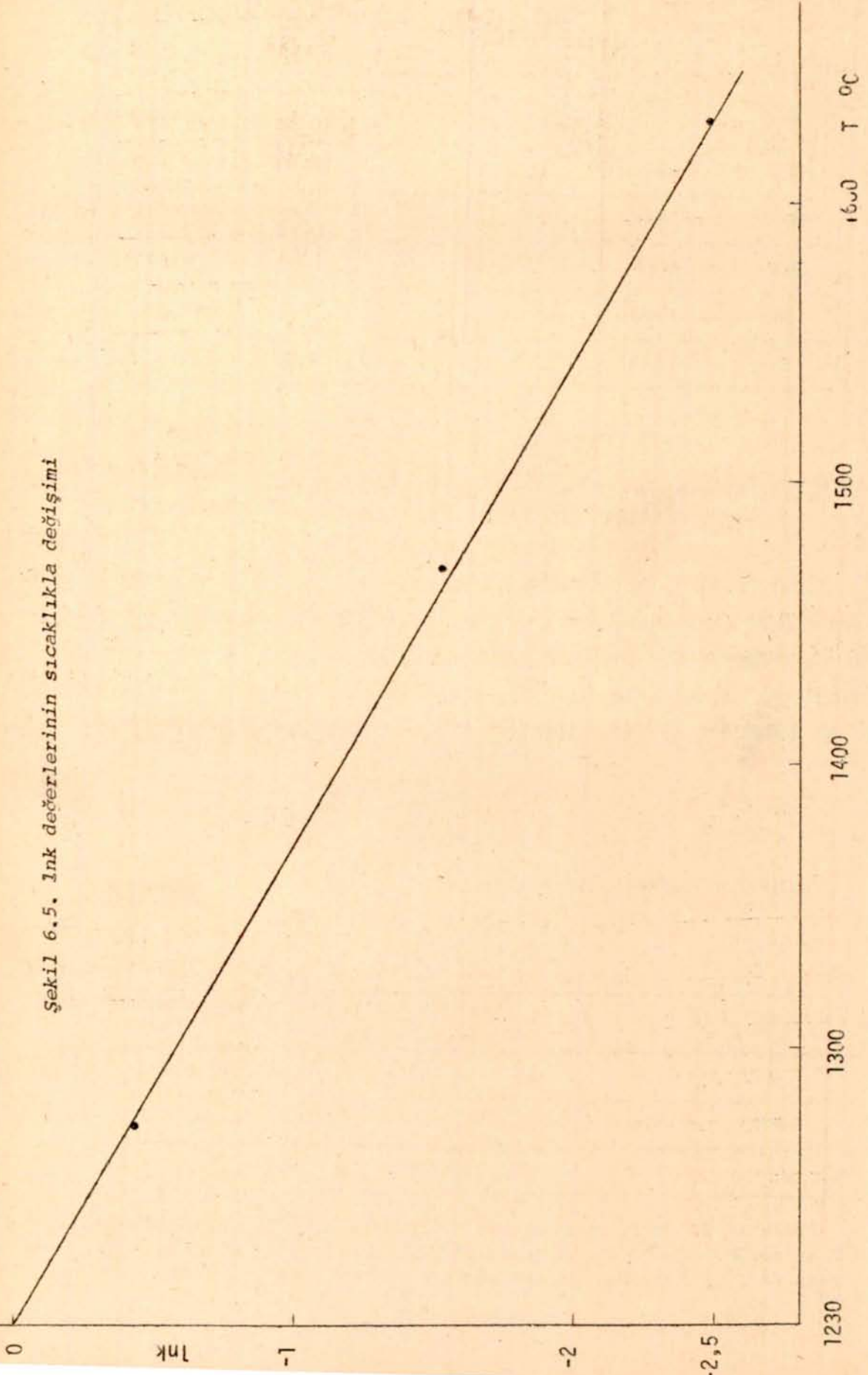
$$(C_t/C_0) = K \quad (6.1)$$

Tablo 6.3. Değişik sıcaklıklarda $(C_0/C_t) = K$ değerleri

(t = 180 s).

T °C	A	C_0	C_t	K	$\ln K$
1300	43,4	15	9,64	0,64	-0,442
1492	18,4	20	4,09	0,20	-1,54
1660	7,4	20	1,64	0,018	-2,50

Tablo (6.3) de T, atomizasyon sıcaklığı, A, ölçülen absorpsiyon değeri (pik uzunluğu-bölme), C_t , birinci atomizasyon sonunda fırında kalan numune miktarı (10^{-8} g Fe), C_0 ise başlangıçta fırına konulan numune miktarıdır (10^{-8} g Fe).

Şekil 6.5. $\ln k$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Sekil (6.5) de 1230 °C da lnK-değerinin sıfır oluşundan; bu sıcaklığın altında numunenin buharlaşmadığı anlaşılmış ($\ln K = 0$, $K = 1$, $C_t = C_0$) ve Fe için atomizasyonun başlama sıcaklığı 1230 °C olarak kabul edilmiştir. Bulunan bu değer tartışma bölümünde başka araştırmacıların bulduğu değerlerle karşılaştırılmıştır.

Sekil (6.5) de lnK değerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişmesinden; (6.2) eşitliği yazılmıştır.

$$\ln K = m (T - T_0) \quad (6.2)$$

Burada;

T , atomizasyon sıcaklığı,

T_0 , atomizasyonun başlama sıcaklığı,

m , lnK-T grafiğinin eğimidir.

t = 180 s için (m) değeri, Sekil (6.5) den -0,00583 olarak bulunmuş (m değeri atomizasyon süresi ile değişir), ve $T_0 = 1230$ °C (atomizasyonun başlama sıcaklığı) ile birlikte (6.2) eşitliğinde yerine konulmuştur.

$$\ln K = \ln(C_0/C_t) = -0,00583 (T - 1230) \quad (6.2)$$

$$C_t = C_0 e^{-0,00583(T-1230)} \quad (6.3)$$

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (3.2)$$

(6.3) ve (3.2) eşitliklerinin ortak çözümünden (t = 180 s için);

$$k = (0,00583/180) \cdot (T - 1230)$$

$$k = (3,238) \cdot 10^{-3} (T - 1230) \quad (6.4)$$

(6.4) eşitliği yazılabilir.

(6.4) eşitliği, 180 s süre ile yapılan bir atomizasyonda, atomizasyon hız sabiti (k) ile, sıcaklık arasındaki bağıntıyı vermektedir. Atomizasyon hız sabitleri (3.2) ve (6.4) eşitliklerinden ayrı ayrı hesaplanarak, Tablo (6.4) de karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.4. (3.2) ve (6.4) eşitliklerinden bulunan atomizasyon sabitleri k_1 , (3.2), k_2 ise, (6.4) eşitliğinden hesaplanmıştır

T °C	k_1 (s ⁻¹)	k_1 (s ⁻¹)
1300	0,00245	0,0026
1492	0,0088	0,0084
1660	0,0138	0,0139

Değişik iki yoldan bulunan atomizasyon hız sabitlerinin birbirlerine uygunluğu, atomizasyon hızı için ileri sürülen teorinin doğruluğunu kanıtlamıştır.

Bazı interferansların giderilmesi için numunenin yüksek sıcaklıkta atomizasyona hazırlanması zorunlu olabilir. Böyle bir durumda; atomizasyon hızı ile sıcaklık arasındaki bağıntı bilindiği takdirde, (K) da bilinecek, böylece numunenin bir kısmının atomizasyon kademesinden önce fırından uzaklaşmış olması doğru sonuçların alınabilmesini engellemeyecektir. Ayrıca numunenin bir kısmı atomizasyon kademesinden önce harcanarak, uygun çalışma aralığı genişletilebilecektir. Uygun çalışma aralığının genişletilmesi tartışma kısmında konu edilmiştir.

6.2. Kömürde Vanadyum'un Doğrudan Tayini

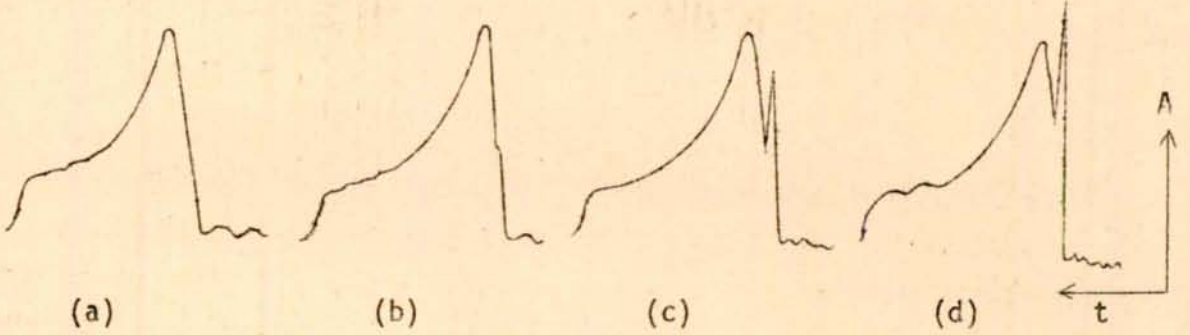
Katı kömür numunesinden metallerin doğrudan tayini için uygulanan yöntem ana ilkeleri ile (4.3) de anlatılmış, ancak bu ilkelerin belli bir elementin tayini için yeterli olamayacağı, her elementin tayininde o elemente özgü sorunların ortaya çıktığı belirtilmişti. Bu kısımda, kömürde Vanadyum'un tayininde ortaya çıkan güçlükler ve bunların giderilmesi anlatılmıştır.

6.2.1. Vanadyum Tayinlerinde Alüminyum'un Etkisi

Vanadyum atomik absorpsiyonu 318,4 nm dalga boyunda ölçülürken, bu dalga boyundaki ışık numunedeki Alüminyum tarafından da absorblanmakta, böylece atomik absorpsiyonla Vanadyum miktarı arasındaki doğru orantı bozulmaktadır. Alüminyum'un, Vanadyum tayinlerindeki bu interferans etkisinden kurtulmak için ilk anda Vanadyum absorpsiyonunun başka bir dalga boyunda ölçülmesi düşünülebilir. Gerçekten de V atomlarının absorblayabilecekleri 318,4 nm den başka dalga boylarında da çizgiler vardır⁶⁴. Ancak 318,4 nm dalga boyundaki ışık, Vanadyum atomları tarafından en çok absorblanan ışıktır. Dolayısı ile atomik absorpsiyonun bu dalga boyunda ölçülerek yapılan tayinlerde duyarlılık en yüksektir (duyarlılık sentitivity; alevli çalışmalarda gelen ışığın % 1 ini absorblayan numune konsantrasyonu, alevsiz çalışmalarda ise gelen ışığın % 1 ini absorblayan metal miktarı olarak ifade edilmektedir). Yapılan literatür araştırmasında Vanadyum tayinlerinin yalnız 318,4 nm dalga boyunda yapıldığı görülmüştür^{21,65,66,67}. 318,4 nm dalga boyundaki ışığın, Vanadyum atomları tarafından en çok absorblanan ışık olması ve bu dalga boyundan başka dalga boylarında Vanadyum tayinine rastlanmadığı için, absorpsiyonu başka dalga boyunda ölçerek Alüminyum interferansının ortadan kaldırılması düşünülmemiştir. Ayrıca bazı çalışmalarda^{65,68} Alüminyum'un Vanadyum atomik absorpsiyon sinyallerini yükselttiği belirtilmiş ve bu durum, Alüminyum'un ortamdaki Oksijenle birleşerek, Vanadyum'un oksidasyonunu bir ölçüde engellediği, böylece ortamda gelen ışığı absorblayacak daha fazla serbest Vanadyum atomlarının oluşması sağlandığı şeklinde açıklanmaya çalışılmıştır. Bunlardan başka Alüminyum'un 308,2 nm dalga boyunda Vanadyumla spektral girişim yaptığı rapor edilmiştir⁶⁹ fakat 318,4 nm dalga boyunda bir Alüminyum-Vanadyum girişiminden söz edilmemiştir. Belirtilen nedenlerle Alüminyum'un Vanadyum tayinlerindeki etkisi önemli görülerek durum aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Alüminyum'un Vanadyum tayinlerindeki etkisini göstermek amacı ile, Vanadyum konsantrasyonları sabit (0,4 ppm), Alüminyum konsantrasyonları ise 0-250-500-750 ppm olan 4 numune hazırlanmış, bu numunelerden 10 ar pl

fırına verilerek 318,4 nm dalga boyunda absorpsiyon sinyalleri kaydedilip Şekil (6.6) da gösterilmiştir.



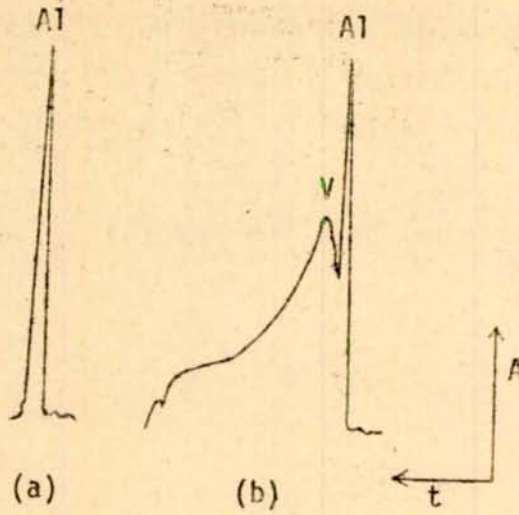
Şekil 6.6. Alüminyum ve Vanadyum içeren numunelerden kaydedilen atomik absorpsiyon sinyalleri, Vanadyum konsantrasyonları sabit (0,4 ppm), Alüminyum konsantrasyonları, a-0, b-250, c-500, d-750 ppm dir.

Şekil (6.6) da, atomizasyon kademesinin başlangıcında ortaya çıkan keskin pikin numunedeki Alüminyum konsantrasyonu ile değiştiği görülmektedir. Bu pik, 750 ppm Al içeren numunede en yüksek iken, 250 ppm lik Al numunesinde sadece bir iz halinde kalmakta, hiç Alüminyum katılmayan numunede ise, tamamen kaybolmaktadır. Bu durum; Vanadyum tayinlerinde Alüminyum'un interferans etkisini kanıtlamıştır.

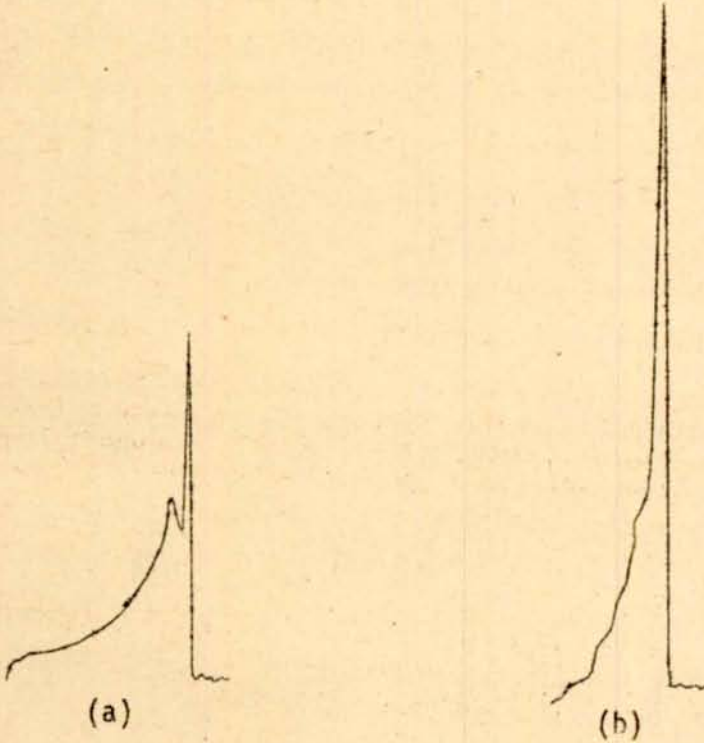
Vanadyum tayinlerinde Alüminyum'un interferans etkisini kanıtlamak için yapılan diğer bir çalışmada, Alüminyum konsantrasyonları sabit (1000 ppm), Vanadyum konsantrasyonları ise, (0) ve 0,4 ppm olan iki numune hazırlanmış, bu numunelerden 10 ar μ l fırına verilerek 318,4 nm dalga boyunda ölçülen atomik absorpsiyon sinyalleri kaydedilip Şekil (6.7) de gösterilmiştir.

Şekil (6.7) de Vanadyum konsantrasyonu sıfır olan numuneden kaydedilen absorpsiyon sinyalinde tek bir pik olduğu bunun da Alüminyum'dan ileri geldiği açıkça anlaşılmıştır.

Bir başka çalışmada, 0,2 ppm Vanadyum ve 1000 ppm Alüminyum içeren numuneden 10 ve 20 μ l fırına verilerek, absorpsiyon kaydedilmiş, kaydedilen absorpsiyon sinyalleri Şekil (6.8) de gösterilmiştir.



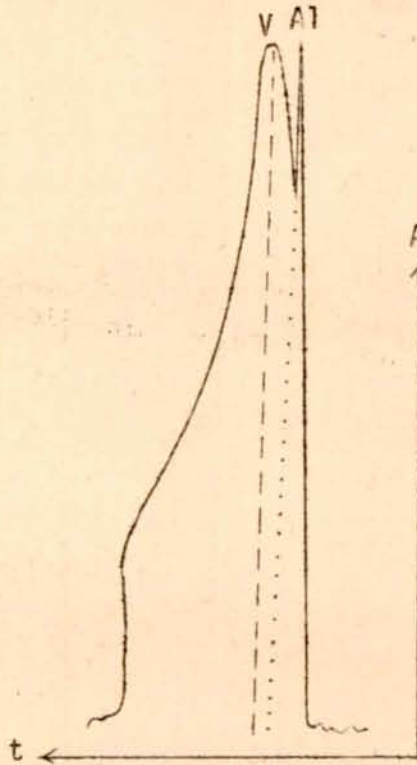
Şekil 6.7. a- 1000 ppm Al,
 b- 1000 ppm Al ve 0,4 ppm V
 numunelerinden 318,4 nm dalga boyunda
 ölçülen atomik absorpsiyon sinyalleri.



Şekil 6.8. 0,2 ppm V ve 1000 ppm Al içeren numunelerden
 kaydedilen atomik absorpsiyon sinyalleri,
 a- 10 µl, b- 20 µl fırına verilmiştir.

Şekil (6.8.b) de Vanadyum ve Alüminyum piklerinin tamamen birbirine karıştığı; fırına verilen numune miktarı arttıkça, Alüminyum absorpsiyonunun Vanadyum absorpsiyonunu maskalayıp ölçülmez hale getirdiği görülmüştür. Böyle bir durumda Vanadyum tayinlerinin yapılamayacağı açıktır.

6.2.2. Numunede Alüminyum Olması Halinde Vanadyum Tayini



Şekil 6.9. Tunçbilek kömürünün katı halde fırına verilerek 2660 °C da atomizasyonu ile 318,4 nm dalga boyunda kaydedilen atomik absorpsiyon sinyali. (kömür katı halde fırına verilmiştir).

Şekil (6.9) da Tunçbilek kömüründen 318,4 nm dalga boyunda kaydedilen atomik absorpsiyon sinyali örnek olarak gösterilmiştir. Kömür numunelerinde Vanadyum tayin edilirken, her şeyden önce keskin pikin Alüminyum, geniş pikin ise Vanadyuma ait olduğunun bilinmesi gerekir, bu durum (6.2.1) de yapılan çalışmaların ışığı altında bilinmektedir. Vanadyum ve Alüminyum pikleri Şekil (6.9) da görüldüğü kadar birbirlerinden ayrılmışlar ise, numunedeki Alüminyum Vanadyum tayinlerini bozmaz; çünkü Şekil (6.9) incelendiğinde; Vanadyum absorpsiyonunun maksimum değerine ulaşmadan önce, Alüminyum absorpsiyonunun sıfıra indiği, yani fırında buhar

fazındaki Vanadyum atomlarının sayısı maksimum değerine ulaşmadan önce, Alüminyum'un tamamının buharlaşarak fırını terkettiği anlaşılır. Böyle bir durumda numunedeki Alüminyum, Vanadyum tayinlerini bozamaz.

Alüminyum ve Vanadyum'un absorbsiyon sinyalleri karşılaştırıldığında, Alüminyum piklerinin Vanadyumunkinder çok daha keskin oluşundan, Alüminyum'un Vanadyumdan daha hızlı atomize olduğu anlaşılır. Bu özellikten, numunedeki (Al/V) oranı Vanadyum absorbsiyonunun ölçülmesini engelleyecek kadar yüksek olması halinde, bu oranın tayinleri bozmayacak bir düzeye indirilmesinde yararlanılabilir. Bu amaçla;

Atomizasyona hazırlık kademesinde sıcaklık yüksek tutularak numunenin bir kısmı harcanır. Bu işlem sırasında Alüminyum daha uçucu olduğu için, daha fazla harcanır ve numunenin fırında kalan kısmında (Al/V) oranı azalmış olur. Bu işlemde Vanadyum'un da bir kısmının harcanmış olması tayinlerin doğruluğunu etkilemez; çünkü fırında kalan miktar başlangıçta fırına verilen miktarla doğru orantılıdır*.

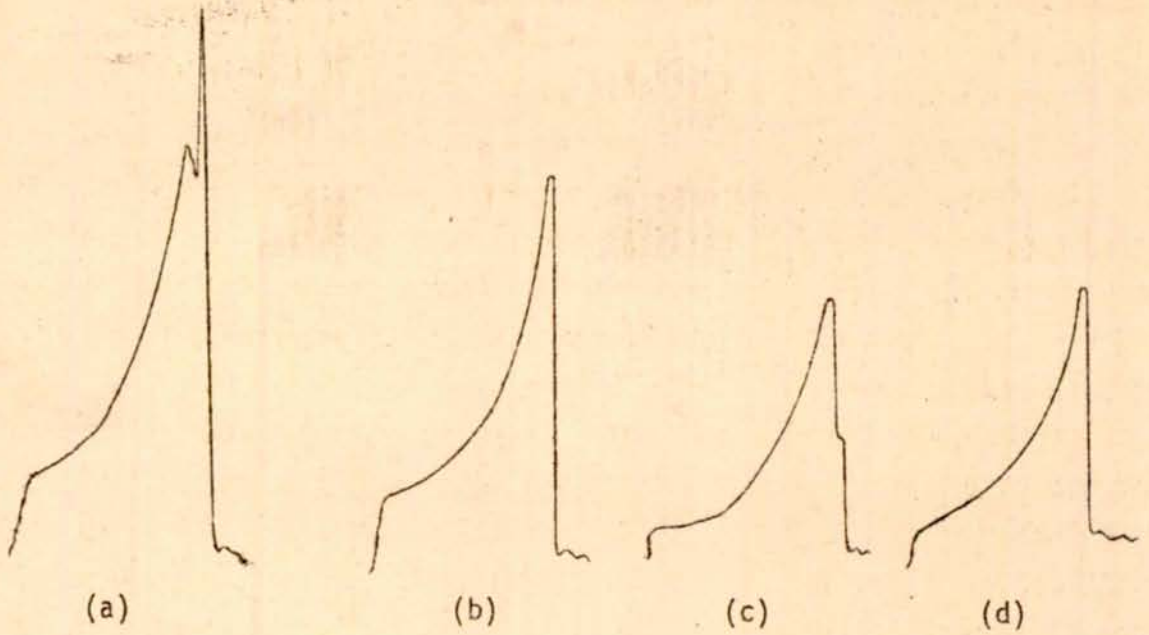
Bu durumu açıklamak için; (0,4 ppm V-750 ppm Al) numunesi ile 0,4 ppm V numunesinden 10 ar ul fırına verilip;

a. 1700 °C da,

b. 2000 °C da atomizasyona hazırlanmış ve atomizasyon 2660 °C da gerçekleştirilerek kaydedilen absorbsiyon sinyalleri Şekil (6.10) da

gösterilmiştir.

* Fırında kalan miktarın, başlangıçta fırına verilen miktarla doğru orantılı olduğu atomizasyon hızı üzerinde yapılan çalışmalarda görülmüştür (6.1). Yapılan çalışmada atomizasyon hızı yalnız Fe için tayin edilmiştir. V ile Fe nin atomizasyon hızları farklı olabilir, metallerin karbon fırında atomizasyon mekanizması konusunda araştırmacılar görüş birliğinde olup, olayı; metaloksit'in karbonla indirgenmesinden sonra serbest hale geçen metalin buharlaşması şeklinde açıklamaktadırlar. Atomların fırından uzaklaşma hızını da, fırındaki atom sayısına bağlı olarak logaritmik bir azalma şeklinde olacağını belirtmektedirler^{45,48,70,71}. Bu durumda; Vanadyum için de fırında kalan numune miktarının başlangıçta fırına konulan miktarla doğru orantılı olduğu söylenebilir.



Şekil 6.10. Absorbsiyon piklerinin atomizasyona hazırlık sıcaklığı ile değişimi, (a), (b), 1700 °C da, (c), (d), 2000 °C da atomizasyona hazırlanmıştır. (a), (c), 0,4 ppm V ve 750 ppm Al içermekte, (b) ve (d) de ise V 0,4 ppm olup, Al konsantrasyonu sıfırdır.

Şekil (6.10) da numunenin yüksek sıcaklıkta atomizasyona hazırlanması ile, Al a ait pikin hemen hemen kaybolup bir iz haline geldiği görülmektedir. Bu da Al interferansının önlenmesi demektir. Numunenin yüksek sıcaklıkta atomizasyon hazırlanması ile V piklerinde de bir kısalma olduğu ancak Al içeren ve içermeyen numunelerden kaydedilen V absorpsiyon pik uzunluklarının aynı kaldığı görülmektedir.

Türkiye kömürlerinde Vanadyum tayin edilirken, böyle bir önleme gerek duyulmamış, ancak gerektiğinde başvurulabileceğini göstermek ve yapılacak bu tip çalışmalara yardımcı olmak amacı ile durumun rapor edilmesinde fayda görülmüştür.

Al ile Vanadyum ister standart çözelti halinde, isterse kömür içinde katı halde fırına verilsinler; her iki halde de Al un atomizasyonu V unkinden daha hızlı olmaktadır. Bu durumu göstermek amacı ile Orhaneli kömüründen kaydedilen absorpsiyon sinyalleri Şekil (6.11) de verilmiş ve Şekil (6.6) da standart çözeltilerden kaydedilen absorpsiyon sinyalleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.1. Atomizasyon hızını tayin etmek için yapılan II. Grup deney sonuçları

t (s)	T			C ₀ (10 ⁻⁸ g)	A (bölme)
	G.G.	°C	°K		
180	250	1300	1570	5	12,8
				10	29,0
				15	45,0
	300	1492	1765	5	4,5
				10	9,0
				15	16,4
				20	19,2
				30	26,8
	350	1660	1933	5	2,1
				10	3,9
				20	7,4
96	400	1800	2073	5	1,3
				10	2,3
				20	4,3
				30	6,7
	450	1900	2203	5	0,6
				10	1,1
				20	1,9

Tabloda (G.G.) aletin Güç Göstergesindeki sıcaklık parametresi olup, verilen °C a karşı gelmektedir, (t), birinci atomizasyon süresi, T, birinci atomizasyon sıcaklığı, (C₀), başlangıçta fırına verilen numune miktarı (numune konsantrasyonu 10 ppm, 1 µl, 10⁻⁸ g Fe içermektedir) A, ikinci atomizasyon kademesinde ölçülen pik uzunluğu (kaydedici duyarlılığı 10 mV).

6.1.2. Atomizasyon Hızını Tayin Etmek İçin Yapılan "II. Grup" Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi

I. Grup Deneylerde, atomizasyon hızının sıcaklıkla arttığı ve fırında kalan madde miktarının, birinci atomizasyon süresi uzadıkça azaldığı anlaşıldıktan sonra, atomizasyon hızını tayin etmek amacı ile, II. Grup deneyler yapılmış ve bu deneylerden alınan sonuçlar (Tablo 6.1) de verilmiştir. İkinci atomizasyon kademesinde ölçülen pik uzunlukları, başlangıçta fırına verilen numune miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Sekil 6.3).

Sekil (6.3) de atomizasyon sıcaklığı arttıkça absorpsiyon pik uzunluğunun^{***} (A), kısaldığı görülmektedir. Bu durumdan, sıcaklıkla birlikte atomizasyon hızının da artarak aynı bir süre içinde numunenin daha fazla bir kısmının buharlaşarak fırından uzaklaştığı anlaşılır. Sabit sıcaklık ve sabit süre ile yapılan bir atomizasyondan sonra ölçülen pik uzunluklarının, başlangıçta fırına verilen numune miktarı ile doğru orantılı olarak değiştikleri görülmektedir; ölçülen absorpsiyon (A), birinci atomizasyon sonunda fırında kalan numune miktarına eşdeğer (numune miktarı ile doğru orantılı) olduğuna göre;

$$(C_t/C_0) = K \text{ (sabit)} \quad (6.1)$$

(6.1) eşitliği yazılabilir.

Deney sonuçlarından çıkarılan (6.1) eşitliği ile, atomizasyon hızı için teorik olarak ileri sürülen (3.2) eşitliğindeki, (k) ve

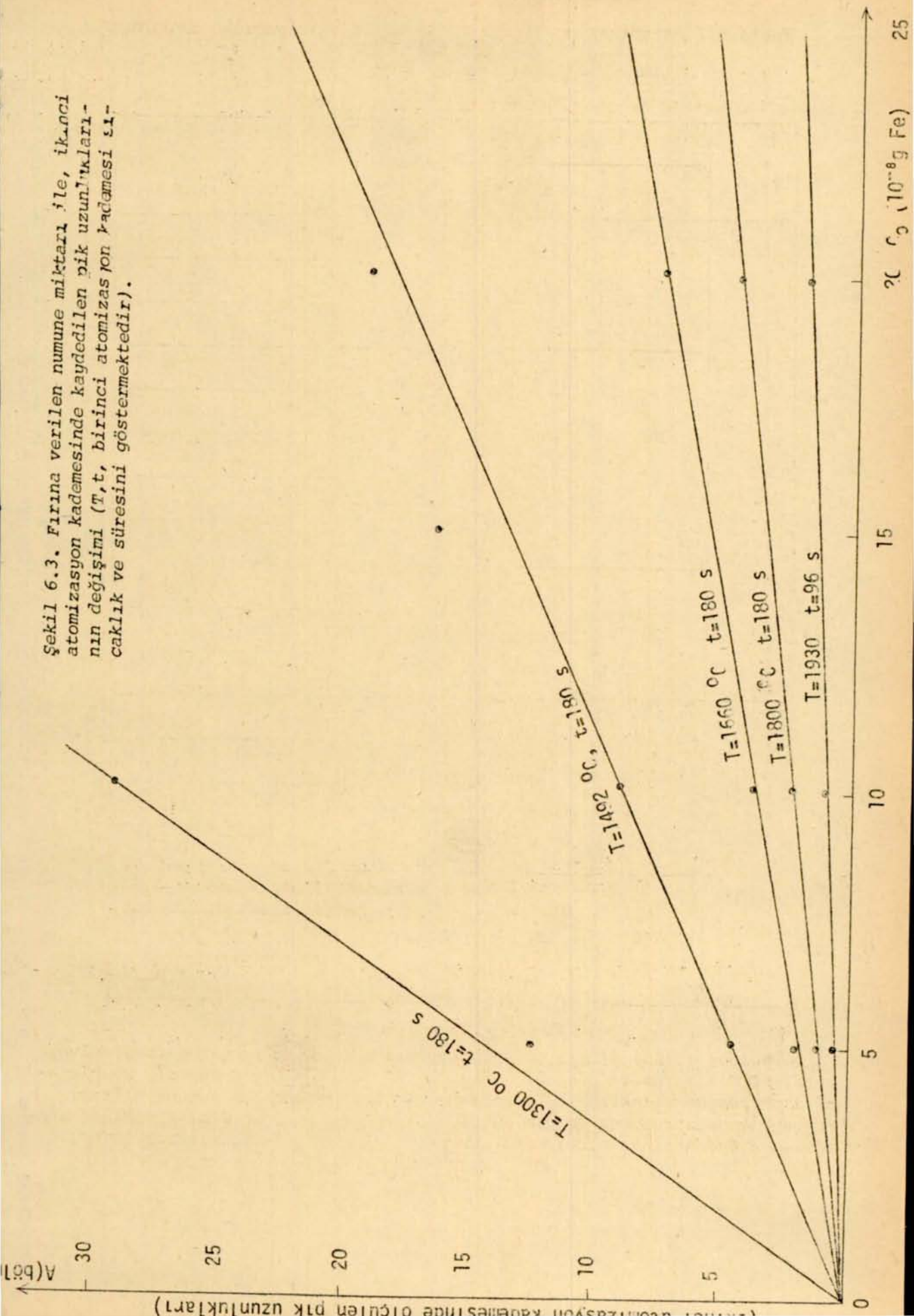
$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (3.2)$$

(t) sabit iken $(C_t/C_0) = \text{sabit}$ olması koşulu sağlanmıştır (sabit sıcaklıkta (k) sabittir).

* Süre ve sıcaklığı değiştirilen atomizasyon kademesi, birinci atomizasyon kademesi olup, ayrıca atomizasyon hız sabiti de bu kademe de uygulanan sıcaklık için tayin edilmektedir. Bu nedenle "atomizasyon kademesinden", birinci atomizasyon anlaşılmalıdır.

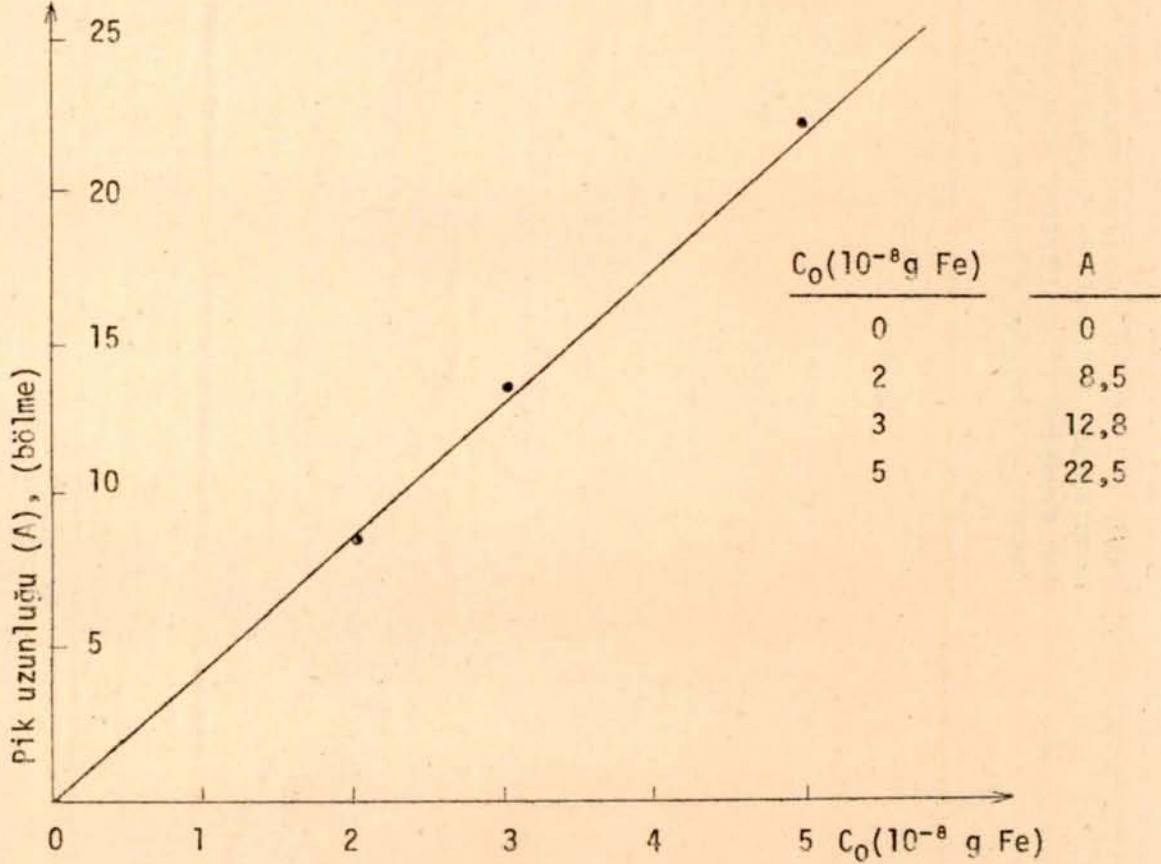
** Absorpsiyon pikleri ikinci atomizasyon kademesinde ölçülmekle birlikte, birinci atomizasyon kademesinden sonra fırında kalan numune miktarını göstermektedirler; dolayısı ile pik uzunluğundaki değişme denilince, ikinci atomizasyon kademesindeki bir değişiklik değil, fakat birinci atomizasyon kademesi sonunda fırında kalan numune miktarındaki değişiklik anlaşılmalıdır.

Şekil 6.3. Fırına verilen numune miktarı ile, ikinci atomizasyon kademesinde kaydedilen pik uzunluklarının değişimi (T, t, birinci atomizasyon kademesi sıcaklık ve süresini göstermektedir).



6.1.3. Atomizasyon Hızının Tayini

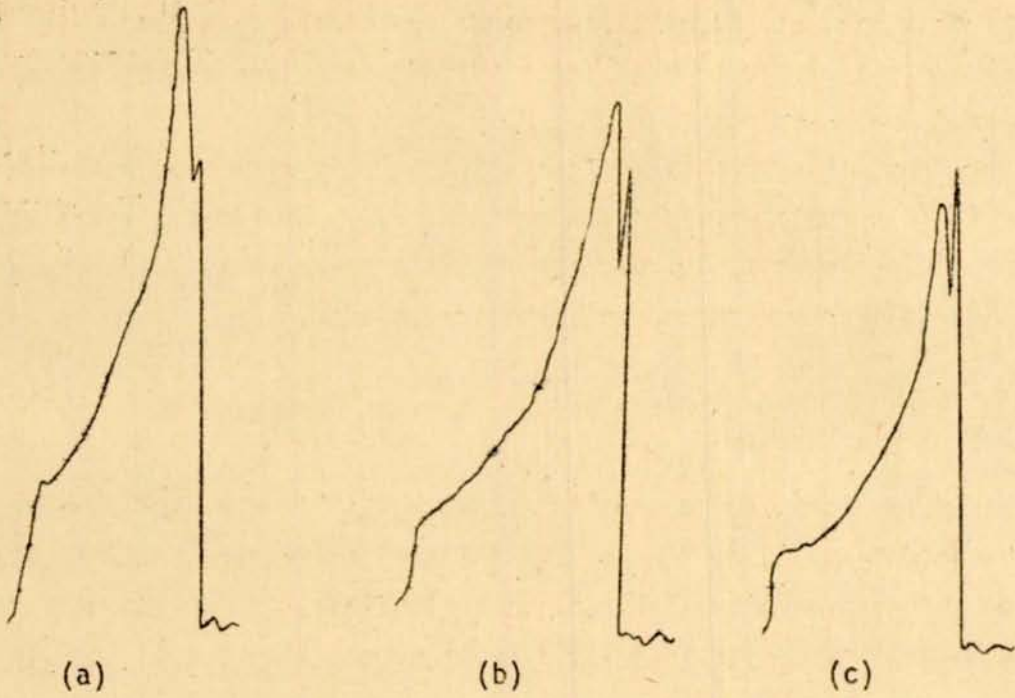
Ölçülen pik uzunluklarının ne kadar Fe e eşdeğer olduğunu bulmak için değişik miktarda numune fırına verilerek tek kademedeki (2540 °C da) atomize edilmiş, ölçülen pik uzunlukları fırına verilen numune miktarına karşı grafiğe alınmıştır (Şekil 6.4).



Şekil 6.4. Birinci atomizasyon kademesi sonunda fırında kalan numune miktarını bulmakta kullanılan kalibrasyon grafiği.

Kalibrasyon grafiğinden; bir bölmelik pik uzunluğunun $(5/22,5) \cdot 10^{-8}$ g Fe e eşdeğer olduğu bulunmuştur. Her bir atomizasyon sıcaklığı için (Şekil 6.3) de $(C_0 - A)$, grafiği üzerinde bir noktada okunan pik uzunluğu (A), $(5/22,5) = 0,222$ faktörü ile çarpılarak (C_t) değeri 10^{-8} g Fe cinsinden bulunup, (3.3) eşitliği ile (k) değerleri hesaplanıp, (Tablo 6.2) de verilmiştir.

$$k = \ln(C_0/C_t)/t \quad (3.3)$$



Şekil 6.11. Orhaneli kömüründen kaydedilen atomik absorpsiyon sinyalleri,
 a. kömüre 16 ppm,
 b. 8 ppm V ilave edilmiş,
 c. de ise kömüre hiç V ilave edilmemiştir.
 Numuneler, $k = 4$ oranında grafitle karıştırılarak fırına verilmiştir.

Şekil (6.11) de keskin pikin numuneye katılan Vanadyumla etkilenmediği ve numunedeki Vanadyum miktarı arttıkça, Vanadyum pikine nazaran kısaldığı görülmektedir. Şekil (6.6) da standart çözeltilerden kaydedilen absorpsiyon piklerinde de durum aynıdır. Standart çözelti ile yapılan çalışmalarda keskin pikin Al a ait olduğu kanıtlanmış Şekil (6.7), numunedeki (Al/V) oranı azaldıkça bu piklerin kısalarak kaybolduğu gözlenmişti Şekil (6.6). Şekil (6.11) de de durum aynıdır; numunedeki (Al/V) oranı küçüldükçe (16 ppm V ilave edilen kömür), Al a ait olan keskin pik Vanadyum piki yanında fark edilmez hale gelmiştir. Kömür numunesinin katı olarak fırına verilmesi halinde de Al piklerinin V piklerinden daha keskin (dar) olması bu durumda da Al un V dan daha hızlı atomize olduğunu kanıtlar.

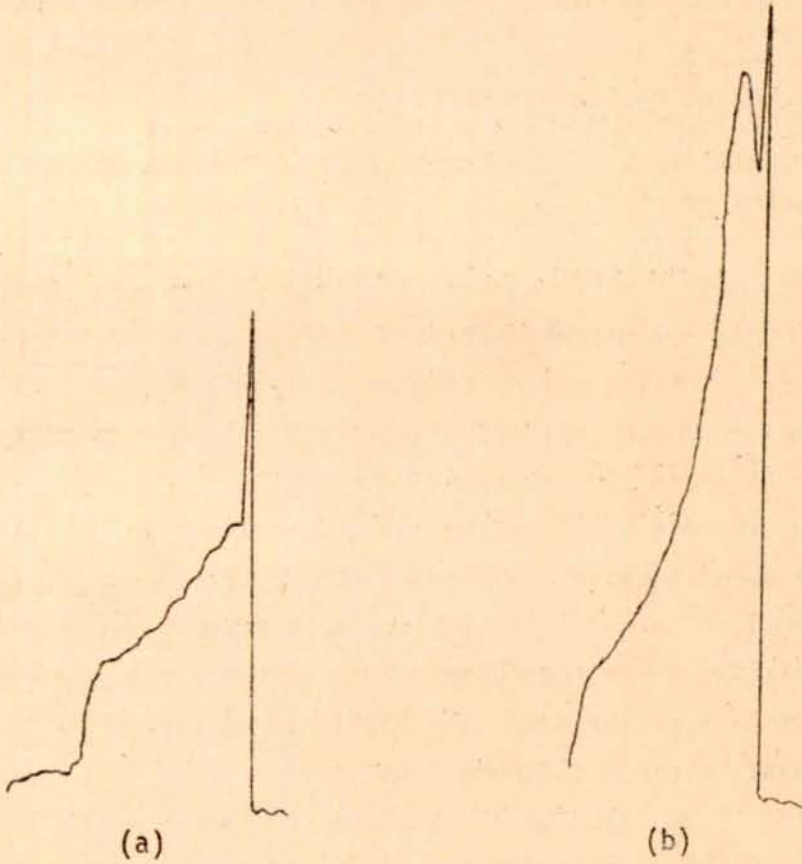
V tayinlerinde, Al un interferans etkisinin bilinmesi, giderilmesinden çok daha önemlidir. Çünkü Al interferansı (Al absorpsiyon piki) numunede (Al/V) oranı düşük olduğu zaman gözlenmemektedir. Bazan V tayini amacı ile kaydedilen bir absorpsiyon sinyalinde iki pik ortaya çıkmaktadır, elbetteki

bunların hangisinin neye ait olduğunu bilmeden bir değerlendirme yapılamaz. Bazan da V pikleri, Al pikleri yanında kaybolmaktadır, böyle bir durumda; ölçülen pik uzunluğundan V tayin edilmek istenirse, sonuç tamamen yanlış olur.

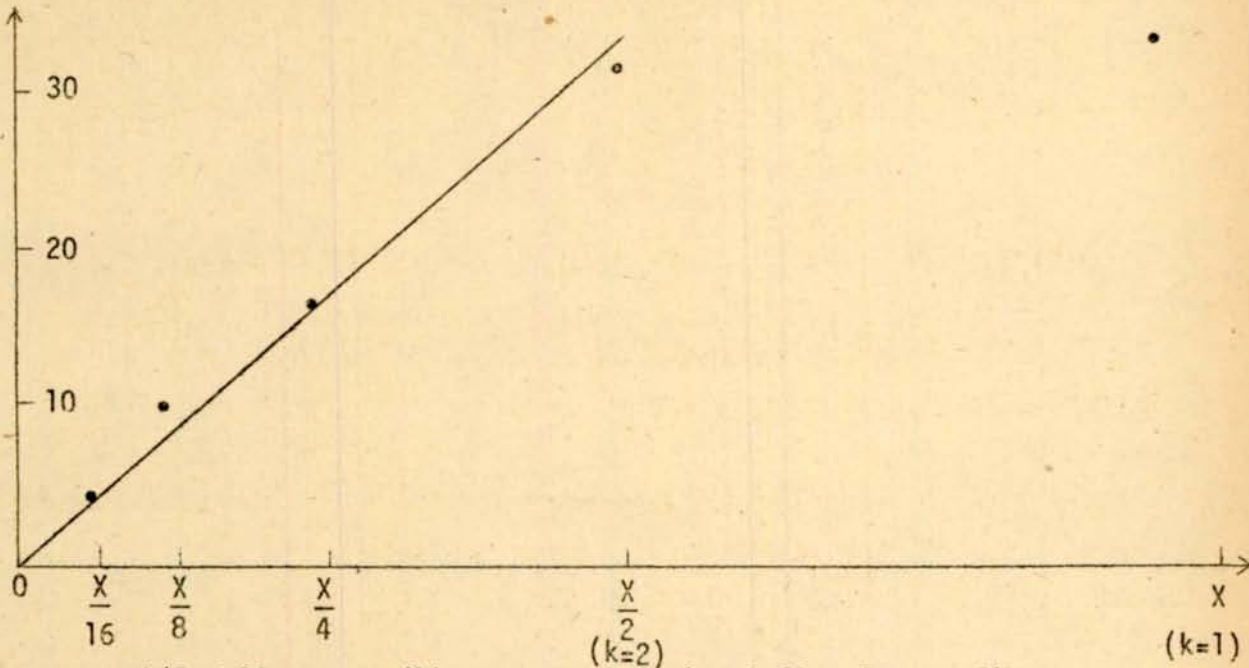
Absorbsiyon piklerinin şekli (genişliği) atomizasyon hızı hakkında genel bir fikir vermektedir, yapılan çalışmalarda V un oldukça yavaş atomize olduğu anlaşılmıştır. Bu durum bilirdikten sonra eğer; V için keskin pikler elde ediliyorsa bunun nedeni araştırılmalıdır.

6.2.3. Vanadyum Tayinlerinde Fırınır Çalışma Durumunun Sonuçlar Üzerine Etkisi

Karbon fırın, katı numune analizlerinde belli bir süre kullanıldıktan sonra, V un atomizasyonu için yeterliliğini kaybetmektedir. Şekil (6.12) de görülen absorbsiyon sinyalleri (a) da kullanılmış, (b) de ise yeni takılan bir fırınla gerçekleştirilmiştir (aynı numune ile ve aynı koşullarda).



Şekil 6.12. Fırınır çalışma durumunun atomizasyona etkisi



Şekil 6.12. Uygun (k) oranını bulmakta kullanılan grafik.

Şekil (6.13) nin incelenmesinden $k \geq 2$ için absorpsiyon değerinin, numunedeki V konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştiği ve bu çalışmada numuneleri $k = 2$ oranında grafitle seyrelterek doğru sonuçların alınabileceği anlaşılmıştır.

Numuneye ilave edilen 1 ppm V için ölçülen absorpsiyon değeri;

$$a = (39 - 33,5) / (8/2) = 1,375 \text{ bölme/ppm } V \text{ dir. Burada;}$$

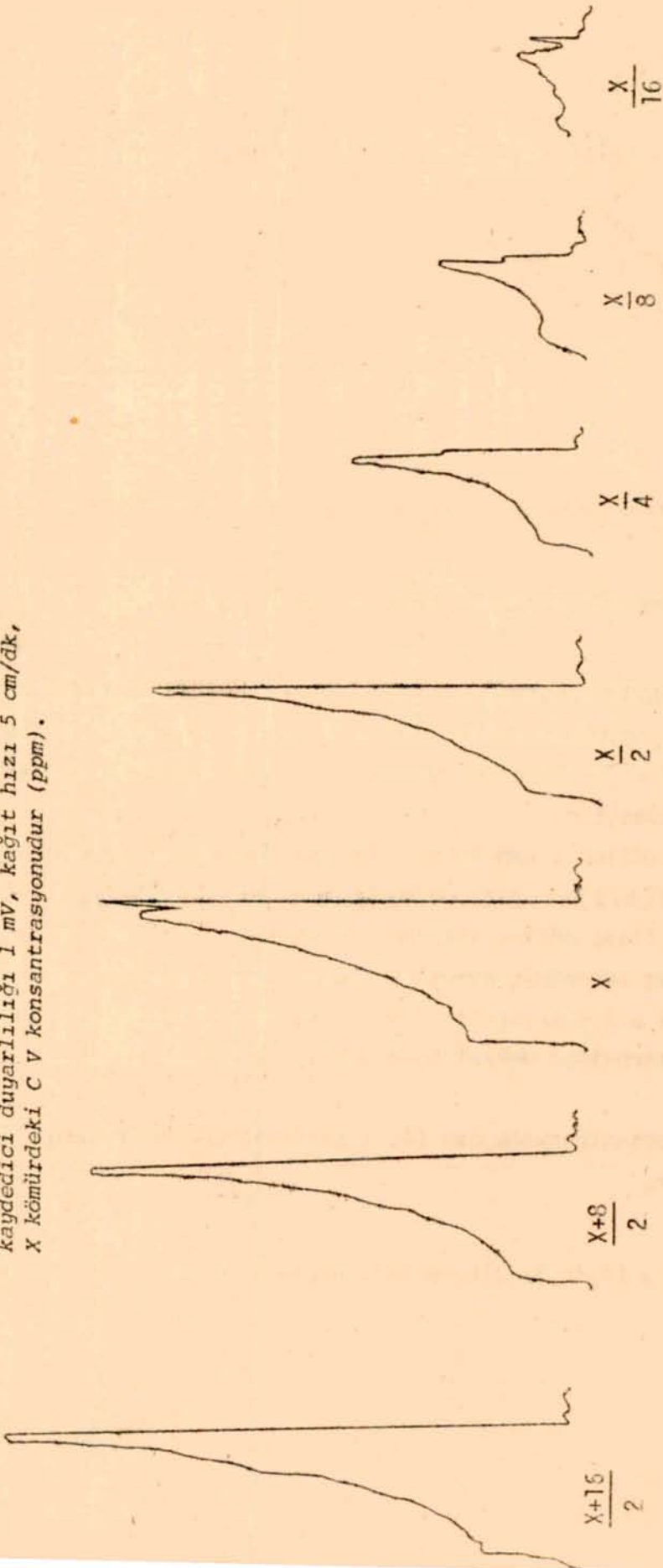
39, (8) ppm V ilave edilen standarttan ölçülen,

33,5 ise V ilave edilmemiş kömürden ölçülen pik uzunluklarıdır. Numune ve standartlar, $k = 2$ oranında grafitle karıştırıldığı için, ilave edilen 1 ppm V için absorpsiyon değeri bulunurken, $(39-33,5)$ sekize değil, $8/2$ ye bölünmüştür.

Numunedeki V konsantrasyonu ise (4.3) eşitliğinden hesaplanıp, Tablo (6.7) de verilmiştir.

$$X = (A_2 - A_1) / [(k_2 - k_1) / (k_2 \cdot k_1) \cdot a] \quad (4.3)$$

Şekil 6.14. Tunçbilek kömürleri üzerinde yapılan
II. çalışmada kaydedilen absorpsiyon sinyalleri,
kaydedici duyarlılığı 1 mV, kağıt hızı 5 cm/dk,
X kömürdeki C V konsantrasyonudur (ppm).



Tablo 6.7. (4.3) eşitliğinden hesaplanan kömürdeki V konsantrasyonları.

k_1	k_2	$\frac{k_2 - k_1}{k_2 \cdot k_1}$	A_1	A_2	X
2	4	(1/4)	33,5	18	45,09
2	8	(6/16)	33,5	11	43,63
2	16	(14/32)	33,5	5	47,37
4	8	(6/32)	18,0	11	40,72
4	16	(4/32)	18,0	5	50,42
8	16	(1/16)	11,0	5	69,81

Ortalama X değeri 49,5 olarak bulunmuştur. Ortalama X değerinden, kömürde bulunan 1 ppm V için ölçülen absorpsiyon değeri (b), (4.4) eşitliğinden bulunmuştur.

$$b = A/(X/k) \quad (4.4)$$

Değişik (k) değerleri için hesaplanan (b) değerleri Tablo (6.8) de verilmiştir.

Tablo 6.8. Değişik (k) değerleri için hesaplanan (b) değerleri, (Ortalama X = 49,5 ppm)

k	A	b
1	34,5	0,7
2	33,5	1,36
4	18,0	1,47
8	11,0	1,79
16	5,0	1,63

Hesaplanan (b) değerleri, (a) = 1,375 değeri ile karşılaştırılıp yorumu yapılmıştır;

Tablo (6,8) de $k = 8$, $k = 16$ için b değerinin, (a) değerini (1,375) aştığı görülmektedir. Bu durum doğaldır, çünkü grafit V un atomizasyonunu hızlandırmaktadır. Ancak, $k = 8$ için bulunan (b değerinin, $k = 16$ için bulunan değerden büyük çıkması doğal değildir. Buradan; $k = 8$ ($X/8$) için yapılan ölçümün hatalı olduğu anlaşılmış, bu hata özellikle $X = 69,8$ değerinde belirgin hale geldiğinden, 69,8 değeri ortalamaya katılmamıştır ve Tunçbilek kömüründe V konsantrasyonu 45,5 olarak hesaplanmıştır.

Tunçbilek kömürü ile yapılan (I) ve (II) çalışmalarında aynı numunelerden ölçülen pik uzunlukları Tablo (6.9) da karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.9. Tunçbilek kömürü ile yapılan (I) ve (II) çalışma sonuçları

		Konsantrasyon				
		(X/4)	(X/2)	(X)	(X+8)/2	(X+16)/2
Pik uzunluğu (bölme)	(I)	27	41	45	51,5	62
	(II)	18	33,5	34,5	39	44

Aynı numunelerden ölçülen pik uzunluklarının (I) çalışmasında (II) den daha yüksek oluşundan, bu çalışmada kullanılan fırının daha iyi çalıştığı yeni V atomizasyonuna daha elverişli olduğu anlaşılmıştır. (I) çalışmasından elde edilen sonuçlarla kömürdeki V konsantrasyonu tayin edilmek istenirse;

- i. grafik çizerek Şekil (6.13) $k = 1$ için 21 ppm, $k = 2$ için 31 ppm,
- ii. $k = 4$ için $b = a$ kabul edilerek, (4.4) eşitliğinden, $X = 41,2$ ppm

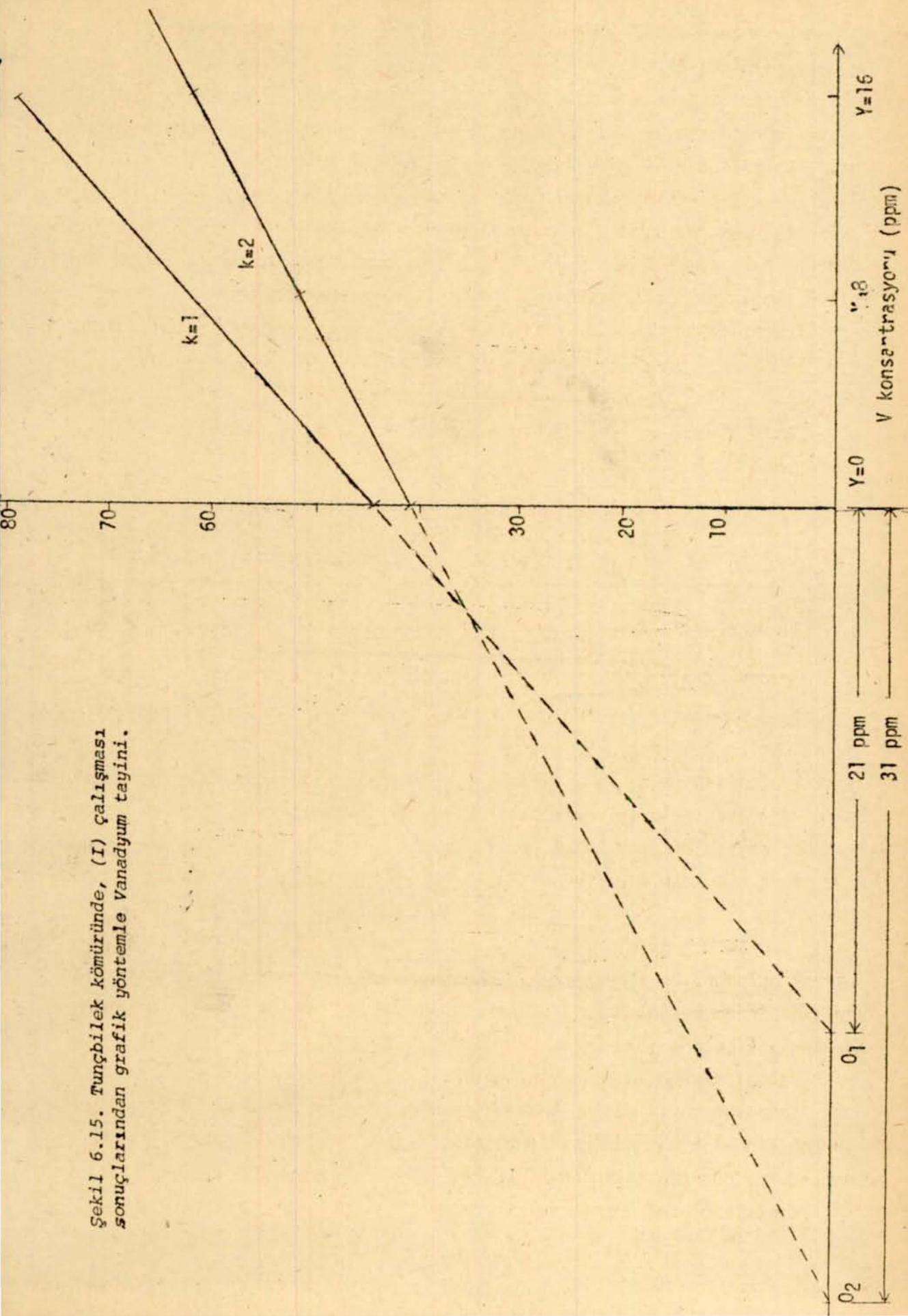
$$X = (4) \cdot (27) / (2,62) = 41,2 \text{ ppm}$$

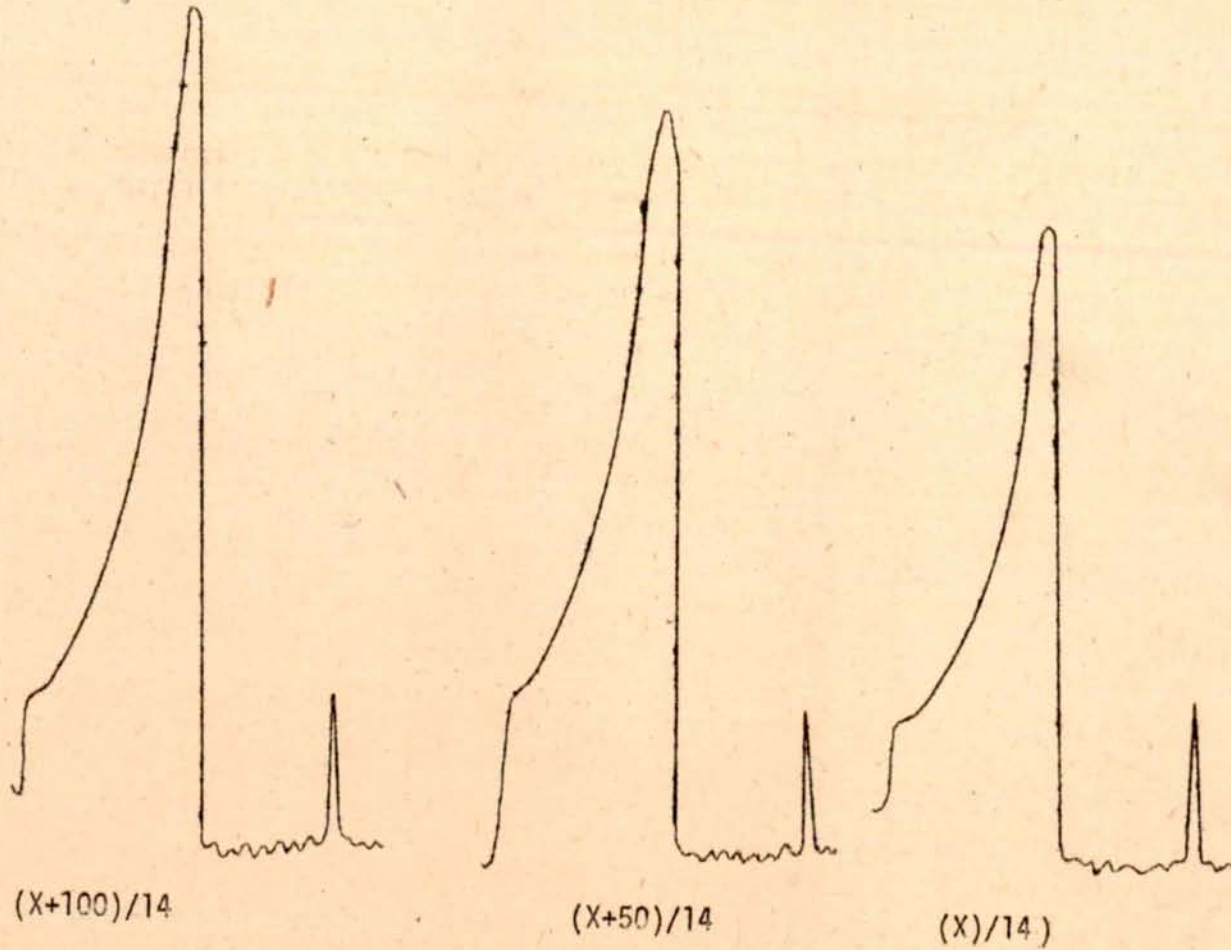
olarak bulunur. Bu sonuçlardan, numuneye karıştırılan grafit arttıkça (I) çalışmasından hesaplanan V konsantrasyonunun (II) çalışmasından hesaplanan değere yaklaştığı görülür.

Kangal Kömüründe Vanadyum Tayini;

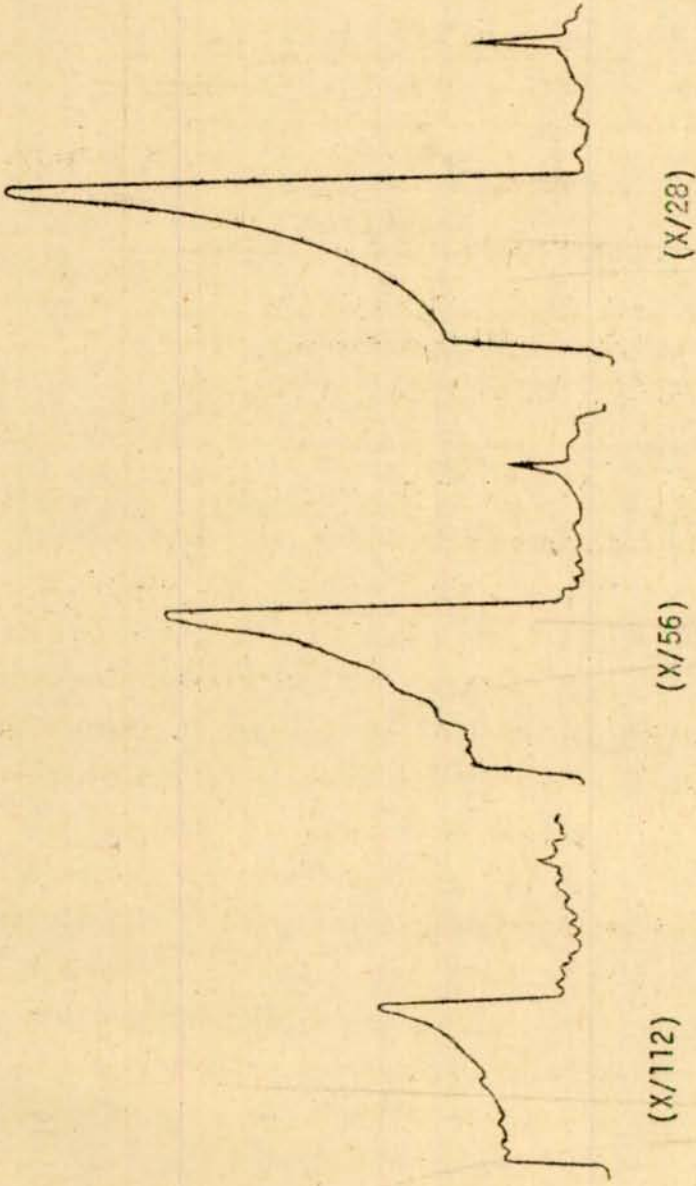
Vanadyum tayin edilen kömür numuneleri içinde en yüksek V konsantrasyonuna Kangal kömüründe rastlanmıştır. Yüksek konsantrasyonda V un katı numuneden doğrudan tayinine tipik bir örnek olarak Kangal kömüründe V tayini aydınlatılı olarak burada anlatılmıştır.

Şekil 6.15. Tunçbilek kömüründe, (I) çalışması sonuçlarından grafik yöntemle Vanadyum tayini.





Şekil 6.16. Kangal kömüründen kaydedilen V atomik absorpsiyon pikleri. Kaydedici duyarlılığı 1 mV, kağıt hızı 5 cm/dk. Sağdaki keskin pikler kömürün yanması sırasında meydana çıkmaktadır (bekgraund düzelticisi kullanmaya gerek duyulmamıştır. (X), kömürdeki, 50 ve 100 ise ilave edilen V (ppm), 14 ise grafitle seyreltilme oranıdır.



Şekil 6.17. Şekil (6.16) nın devamı, k=28-56-112 oranı nda grafitle seyreltilen kömür numunelerinden kaydedilen absorpsiyon pikleri.

Kangal kömüründen kaydedilen absorpsiyon sinyalleri Şekil (6.10) ve (6.11) da gösterilmiştir. Ayrıca ölçülen pik uzunlukları da Tablo (6.10) da verilmiştir.

Tablo 6.10. Kangal kömüründen ölçülen absorpsiyon değerleri

k	C	A
14	(X/14)	42,5
14	(X+50)/14	50,0
14	(X+100)/14	56,0
28	(X/28)	38,0
56	(X/56)	27,0
112	(X/112)	13,0

A, absorpsiyon değeri (pik uzunluğu "bölme"), C, konsantrasyon "ppm", k, kömürle grafitin karıştırılma oranıdır (kömür+grafit)/(kömür).

i. Kömüre ilave edilen 1 ppm V dan ölçülen absorpsiyon değeri, V ilave edilen ve edilmeyen (ya da farklı miktarlarda ilave edilen) numunelerden ölçülen absorpsiyon pik uzunlukları farkını, konsantrasyonlar arasındaki farka bölerek hesaplanmış ve ortalama $(a) = 1,9$ (bölme)/(1 ppm V) olarak bulunmuştur.

ii. (X) birim kabul edilip, grafitle seyreltilen numunelerden ölçülen absorpsiyon değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil (6.12). Şekil (6.12) nin incelenmesinden, Kangal kömürünün $k \geq 56$ olacak şekilde grafitle seyreltilmesinden sonra ölçülen absorpsiyon değerinin konsantrasyonla doğru orantılı değiştiği kabul edilmiştir.

iii. $k \geq 56$ için, kömüre ilave edilen 1 ppm V için ölçülen absorpsiyon değeri ile kömürde bulunan 1 ppm V için ölçülen absorpsiyon değerinin eşit olduğu $(a = b)$ kabul edilerek, (4.3) eşitliğinde;

$$X = (A_1 - A_2) / a(k_2 - k_1) / (k_2 \cdot k_1) \quad (4.3)$$

Sinyallerin karşılaştırılmasından; atomizasyon için yetersiz bir fırınla tayinlerin yapılamayacağı anlaşılmıştır.

6.2.4. Vanadyum Tayinlerinde Kömüre Grafit Katılmasının Önemi ve Vanadyum Miktarının Hesaplanması

Vanadyum tayinlerinde doğru sonuçların alınabilmesi için, kömüre ilave edilen ve kömürde bulunan birim miktar V dan ölçülen absorpsiyon değerlerinin (a ve b) aynı olması gereği belirtilmişti (4.3.1.f). Bu koşul numuneye grafit katarak sağlanmıştır. Tunçbilek kömürü üzerinde yapılan iki çalışma ile durum açıklanmıştır. Ayrıca V atomizasyonu güç bir element olduğu için, numunede fazla olması halinde, fırın temizliğinin güçleştiği, fırının verimli çalışma süresinin kısaldığı görülmüş ve bu istenmeyen durumlar da numuneye grafit katılarak giderilmiştir. Bunlardan başka 700 ppm civarında V tayini de numuneyi grafitle seyreltilerek gerçekleştirilmiştir. Tunçbilek kömürü ile yapılan (I) çalışmasında ölçülen absorpsiyon değerleri Tablo (6.5) de verilmiştir.

Tablo 6.5. Tunçbilek kömürü ile yapılan (I) çalışmasında ölçülen absorpsiyon değerleri

Numune				Standart			
V (ppm)	Pik uzunluğu (bölme)			V (ppm)	Pik uzunluğu (bölme)		
X (k=1)	45			X + 16	80		
X/2 (k=2)	39	44,5	40	(X+16)/2	62	60	65
X/4 (k=4)	27	26,5		(X+16)/4	51,5	51,5	51,5

Tablo (6.5)deki değerlerden $k = (\text{kömür} + \text{grafit})/\text{kömür} = 1$ için a_1 (kömüre ilave edilen 1 ppm V dan ölçülen absorpsiyon değeri);

(4.1) eşitliğinden,

$$a_1 = (80-45)/16 = 2,18$$

k = 2 için a_2

$$a_2 = (62-41)/(16/2) = 2,62$$

$$(a_2/a_1) = 2,62/2,18 = 1,20$$

Kömürdeki Vanadyum konsantrasyonu (X) ppm ise, kömürdeki 1 ppm Vanadyum için ölçülen absorpsiyon değeri (pik uzunluğu) b,

$$k = 1 \text{ için } b_1 = 45/X$$

$$k = 2 \text{ için } b_2 = 41/(X/2) = 82/X$$

$$k = 4 \text{ için } b_4 = 27/(X/4) = 108/X$$

$$b_2/b_1 = (82/X)/(45/X) = 1,82 \quad b_4/b_1 = (108/X)/(45/X) = 1,31$$

Yapılan bu hesaplar sonunda, kömüre ilave edilen ve kömürde bulunan V un kömüre karıştırılan grafitten aynı ölçüde etkilenmedikleri görülmüş ve bu durum;

i. (a) ve (b) değerlerindeki artışın, grafitin kömürde bulunan ve ilave edilen V un atomizasyonunu kolaylaştırdığı,

ii. (b) deki artışın (a) dakinden daha fazla oluşundan grafitin kömürdeki Vanadyum'un atomizasyonunu daha fazla kolaylaştırdığı, dolayısı ile kömürdeki V un ilave edilen V dan daha güç atomize olduğu,

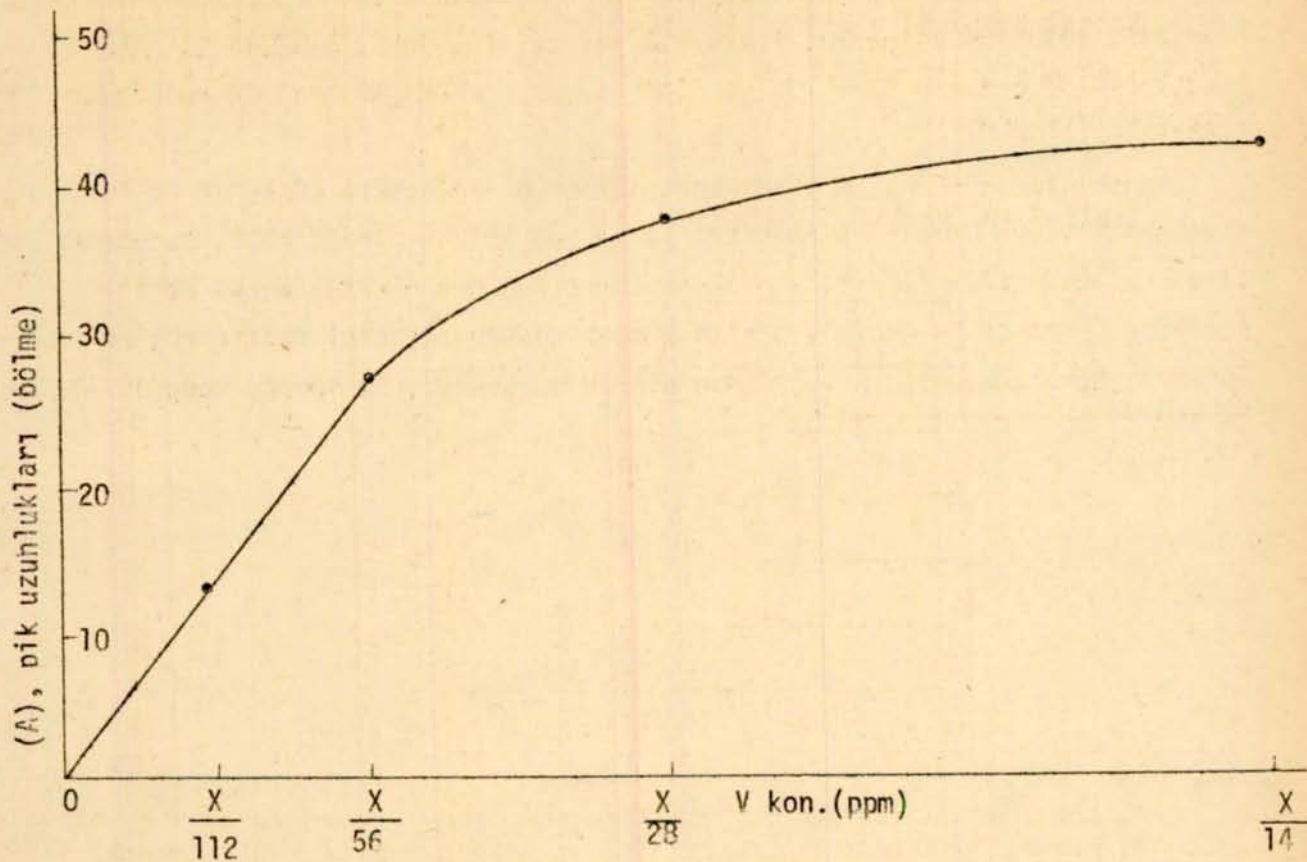
iii. (b_{2k}/b_k) oranının $k = 1$ için 1,82 iken, $k = 2$ için 1,31 e düşmesinden de k oranı arttıkça $b_k = b_{2k} = a_k$ olacağı, yani kömür numuneleri uygun oranda grafitle seyreltildiği zaman, kömüre ilave edilen ve kömürde bulunan birim miktar V için eşit absorpsiyon değerleri ölçüleceği ve absorpsiyonla konsantrasyonun, sıfırla (X+Y) arasında (X, kömürde bulunan, Y ise, ilave edilen V) doğru orantılı olarak değişeceği ve numunedeki Vanadyum konsantrasyonunun doğru tayin edileceği sonucuna varılmıştır.

Uygun (k) oranını bulmak için Tunçbilek kömürleri üzerinde ikinci bir çalışma yapılmış, bu çalışmadan alınan deney sonuçları Tablo (6.6) da verilmiş, kaydedilen absorpsiyon pikleri de Şekil (6.14) de gösterilmiştir.

Tablo 6.6. Tunçbilek kömürleri üzerinde yapılan II. çalışmadan alınan sonuçlar

Vanadyum (ppm)	X/16	X/8	X/4	X/2	X	(X+8)/2	(X+16)/2
Pik yüksekliği (bölme)	5	11	18	33,5	34,5	39	44

(X) birim alınıp, numunedeki Vanadyum miktarları ölçülen pik uzunluklarına karşı grafiğe geçirilmiştir Şekil (6.14).



Şekil 6.18. Kangal kömüründe absorpsiyonun konsantrasyonla değişimi

$$k_1 = 56, \quad k_2 = 112, \quad A_1 = 27 \text{ bölme}, \quad A_2 = 13 \text{ bölme},$$

$a = 1,9 \text{ bölme/l ppm V}$, değerleri yerlerine konularak;

$$X = (27-13)/11, 9(112-56)/(112 \cdot 56) = 643 \text{ ppm}$$

$X = 643 \text{ ppm}$ olarak hesaplanmıştır (X , Kangal kömüründeki V konsantrasyonudur).

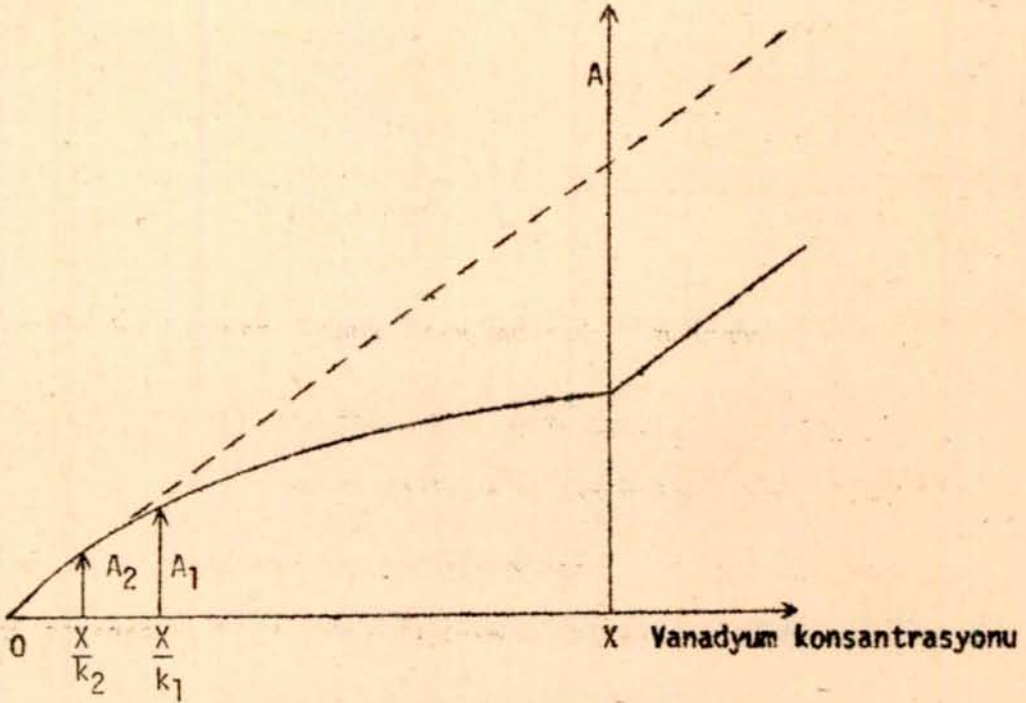
$X = 643 \text{ ppm}$ değerinden, değişik oranlarda grafitle seyreltilen numunedeki V konsantrasyonları da hesaplanıp, ölçülen absorpsiyon pik uzunluklarına karşı grafiğe alınmıştır (Şekil 6.19).

Şekil (6.19) de absorpsiyonla-konsantrasyonun değişimi, V ilave edilen (I) ve edilmeyen (II) numuneler için iki bölge olarak ele alınıp incelendiğinde;

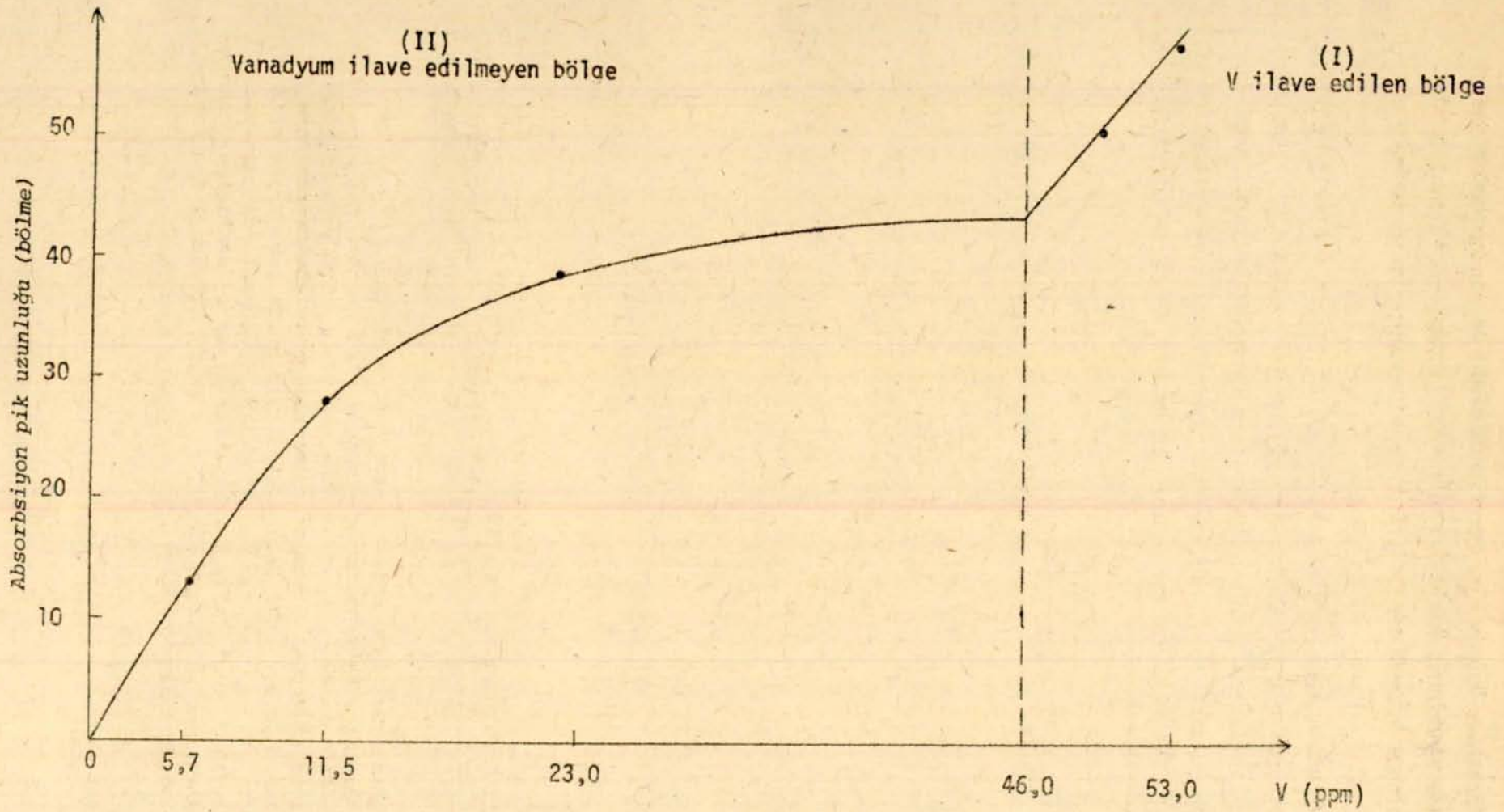
(II) bölgesinde, absorpsiyon-konsantrasyon değişiminin Şekil (6.17)deki değişim olduğu görülmektedir. Şekil (6.17) numunedeki V konsantrasyonunu (X) birim alınıp, ölçülen absorpsiyon değerlerini bu birime göre grafiğe geçirerek çizilmiştir. Şekil (6.19) (II) nin ise, konsantrasyonları, (I)

bölgesindeki absorpsiyon konsantrasyonun grafiğinin eğiminden hesaplanarak çizildiği gözönüne alınırsa; Şekil 6.18 deneysel, Şekil 6.19 in II. bölgesi teorik) uygulanan formülün ve ileri sürülen varsayımların doğruluğu anlaşılır. z

Kangal kömüründeki Vanadyum konsantrasyonu anlatılan yöntemle değilde, sıvı çözeltilere uygulanan standart ilave yönteminde olduğu gibi, numuneye ilave edilen V miktarlarını ölçülen absorpsiyon değerlerine karşı grafiğe geçirip, sonra da bu grafiği uzatıp konsantrasyon eksenini kestirerek bulunsaydı Şekil (6.20); $X = 290$ ppm olarak bulunurdu. Bu sonucu kontrol etmek için

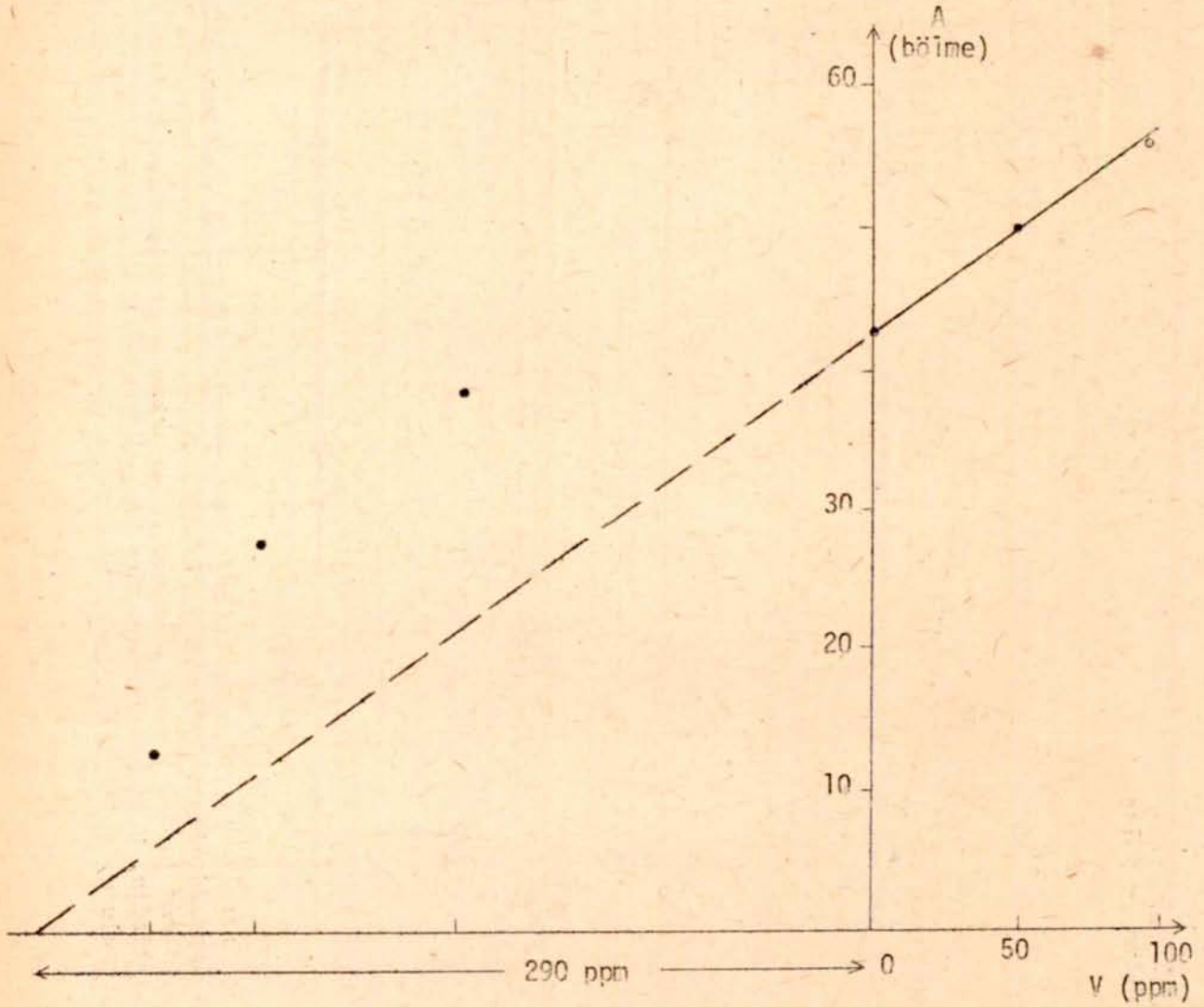


- x Kesikli çizgi (0) ile $(X+Y)$ arasında, absorpsiyonla konsantrasyonun doğru orantılı ve $(a=b)$ ideal halini, kesiksiz çizgi ise gerçek hali göstermektedir. $k > k_1$ için $a=b$ kabul edilip (4-3) eşitliği yazılmıştır (a , X ile $(X+Y)$ aralığında, b ise, sıfır ile X/k_1 aralığında absorpsiyon - konsantrasyon grafiğinin eğimi, X , kömürde bulunan, Y ise körürde bulunan V konsantrasyonudur).



Şekil 6.19. (4.3) eşitliği yardımı ile teorik olarak hazırlanan, Kangal kömüründe absorbsiyon - konsantrasyon değişimi. $X=643$ ppm (4.3) eşitliğinden $(X/14)=45,94$ ppm, $(X/28)=23$ ppm, $(X/56)=11,5$ ppm, $(X/112)=5,75$ ppm, $(X+100)/14=53$ ppm (apsis ekseninde 10 mm 3 ppm'e eşdeğerdir) Teorik olarak hazırlanan bu grafiğin, V konsantrasyonu (X) birim alınarak deney sonuçları ile hazırlanan grafiğe (Şekil 6.18) uygunluğu, kullanılan formülün ve kabul edilen varsayımların doğruluğunu göstermektedir.

mek için seyreltilmiş numunelerden ölçülen pik uzunlukları bu numuneler için hesaplanan konsantrasyonlarla birlikte yerlerine konulduğunda, bu noktaların absorpsiyon-konsantrasyon grafiği üzerine düşmeyişinden bu sonucun ($X = 290$ ppm) yanlış olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.20. Vanadyum ilave edilen numunelerden ölçülen pik uzunluklarının, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilip, bu grafiğin konsantrasyon eksenini kesecek şekilde uzatılması ile kömürdeki Vanadyum konsantrasyonunun bulunuşu

Burma(Orhaneli)Kömüründe Vanadyum Tayini;

Kömüre karıştırılan grafitin, Vanadyum atomizasyonu üzerindeki etkisi her kömür numunesi için aynı değildir. Bazı kömürlerde grafitle seyreltilmeye gerek kalmadan Vanadyum tayini yapılabilir. Burma kömüründe V tayini, bu duruma örnek olarak gösterilmiştir. Burma kömürü ile yapılan üç ayrı çalışmada ölçülen absorpsiyon değerleri Tablo(6.11) de verilmiştir.

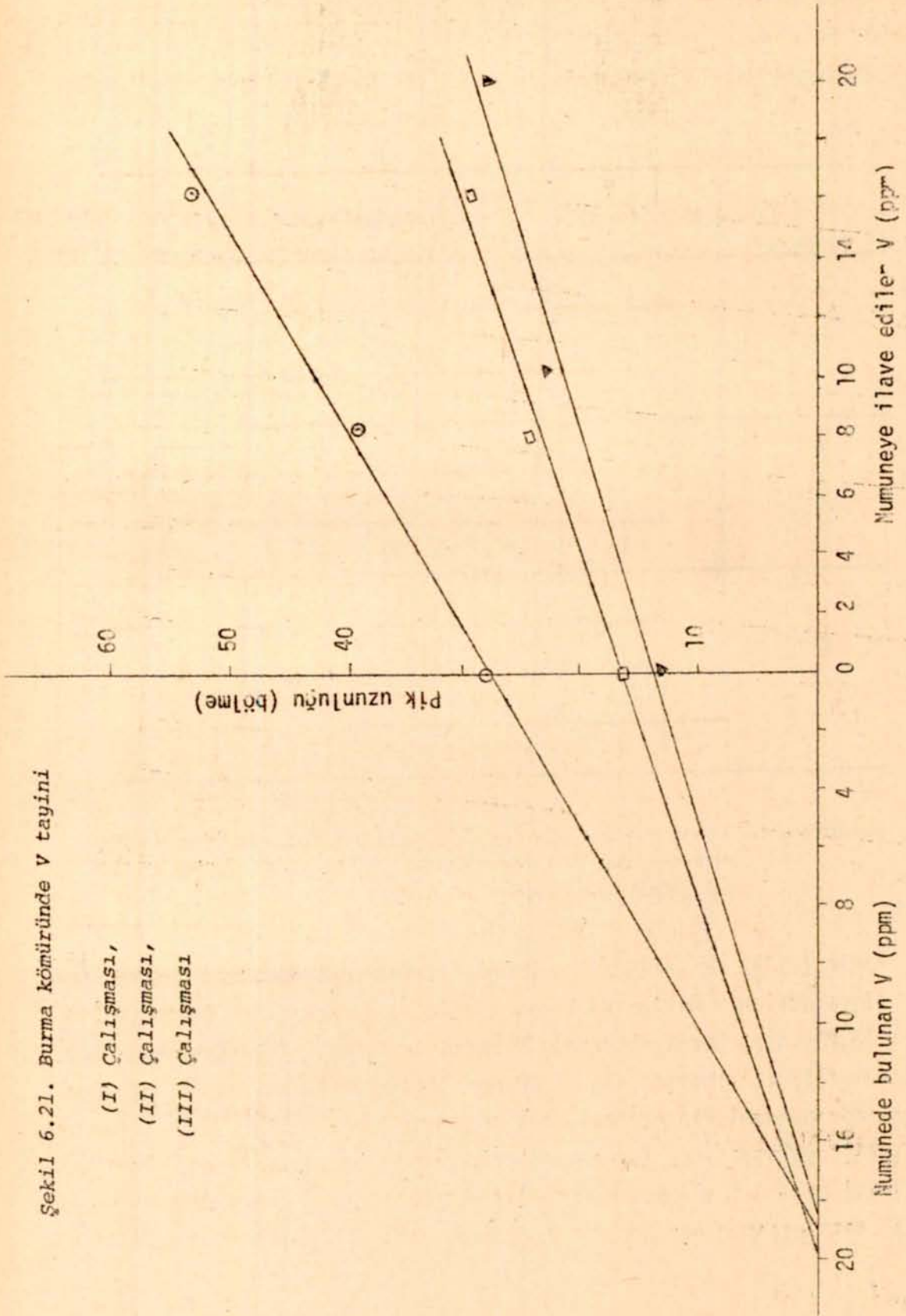
Çalışma numarası	k	Y (ppm)	Pik uzunluğu (bölme)			
I		0	13	13		
	2	10	22	23	23	-
		20	28	29	27	
II	1	0	30	28	27,5	28
		8	40	39	39	39
		16	50	50	55	55
III	2	0	16	17		
		8	24,5	23,5		
		16	32	27		
	4	0	10	10		

Tablo 6.11. Burma kömürü ile yapılan çalışmalarda ölçülen atomik absorpsiyon pik uzunlukları, (Y) kömüre ilave edilen Vanadyumdur (ppm).
Vanadyum (ppm) kömür.

Tablo (6.11) de verilen pik uzunluklarının ortalamaları alınıp, kömüre ilave edilen V miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir, Şekil (6.21). Şekil (6.21) den, Burma kömüründe V konsantrasyonu, (I) çalışması ile 19, (II) ve (III) çalışmaları ile de 20 ppm olarak tayin edilmiştir. (I) çalışmasında numunelerin grafitle 1:1 oranında $k = \frac{\text{kömür+grafit}}{\text{kömür}}$ seyreltiği, (II) çalışmasında ise numunelerin grafit karıştırılmadan fırına verildiği halde, böyle yakın sonuçlar alınmasından V tayinlerinde numuneye grafit katılmasının her kömür numunesinde aynı etkinliği göstermediği ve

Şekil 6.21. Burma kömüründe V tayini

- (I) Çalışması,
 (II) Çalışması,
 (III) Çalışması



Burma kömüründe numuneyi grafitle karıştırmadan fırına vererek de doğru sonuçlar alınabileceği anlaşılmıştır. Ayrıca, (III) çalışmasında $k=4$ için ölçülen absorpsiyon değerinin, absorpsiyon-konsantrasyon grafiği üzerindeki yeri de bulunan sonucun doğruluğunu kanıtlamaktadır Şekil (6.20).

6.2.5. Bazı Türkiye Kömürlerinde Tayin Edilen Vanadyum Konsantrasyonları

Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan çinyit kömürlerinde Vanadyum konsantrasyonları, katı numuneden doğrudan ve numuneyi sıvı halde fırına vererek tayin edilmiş, sonuçlar Tablo (6.12) de verilmiştir.

Numunenin yeri	Vanadyum konsantrasyonu (ppm)					
	sıvı numuneden tayin				katı numuneden doğrudan tayin	
Elbistan	18	14	39	43	39	40
Tunçbilek	18	14	22	18	45	41
Çan	134	116	92	115	130	135
Kangal	247	134	142		643	
Muğla-Eskihisar	21	17	24	23	29	30
Alpagut-Dodurga	23	17	21	15	29	
Burma Orhaneli	10	15	18	14	19	20

Tablo 6.12. Türkiye kömürlerinde tayin edilen Vanadyum konsantrasyonları

6.3. Kömürde Doğrudan Germanyum Tayini

6.3.1. Standart Çözelti ile Yapılan Deneylerden Alınan Sonuçlar

AAS ile kömürde Ge tayini amacı ile girilen çalışmalarda, önce standart çözeltilerle deneyler yapılmış;

i. 20 ppm standart Ge çözeltisinden 50 µl fırına verilip, kuruduktan sonra, atomizasyona hazırlık 950 °C da 30 s, atomizasyon ise 2600 °C da 30 s süre ile gerçekleştirilmiş ve 0,01 maksimum absorbans ölçülmüştür (kaydedici duyarlılığı 200 µV iken, 10 birim pik uzunluğu).

ii. Kömür numunelerinin hazırlanmasında asitler kullanıldığından, kullanılan asitlerin Ge dan ölçülen atomik absorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmış ve bu araştırmada;

- a. 0,75 M H₂SO₄ in absorpsiyonu % 50 azalttığı*,
- b. 2 M HNO₃ in in absorpsiyonu % 500 arttırdığı,
- c. 0,75 M H₃PO₄ in absorpsiyonu tamamen yok ettiği,

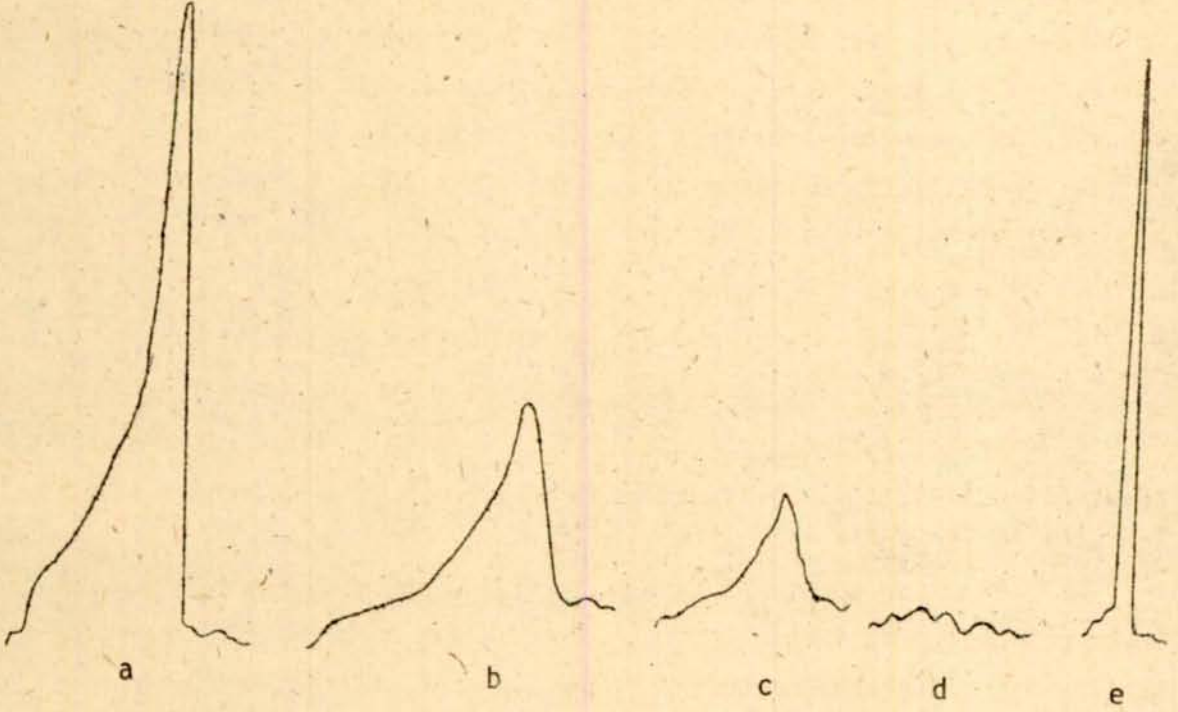
d. Bu asitlerin belirtilen konsantrasyonlarda, çözeltide bir arada bulunması halinde ise, Ge atomik absorpsiyon sinyallerinin yine kaydedilemediği gözlenmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda, kömürden hiç bir interferans gelmese dahi, tayin edilebilme sınırının yüksek olması ve kömürlü çözmekte kullanılan asitlerin interfeferansı nedeniyle, kömür numunelerinin asit karışımında parçalanıp fırına verilmesiyle Ge tayini yapılamayacağı anlaşılmıştır.

Ge un kömürün külünden tayin edilmesi düşünülmüş, bu amaçla 0,1 g kömüre 0,5 ml, 1000 ppm Ge standart çözeltisi ilave edilip kurutulmuş ve yakılmıştır. Kül, HCl, HNO₃ karışımında (3:1) çözülüp 25 ml ye tamamlandıktan sonra, bu numuneden 50 µl fırına verilmiş fakat Ge absorpsiyonu kaydedilememiştir. HCl in Ge absorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmış ve HCl in Ge absorpsiyonunu etkilemediği görülmüştür. Bu durum;

*: 20 ppm çözelti, 1000 ppm standart çözeltiden saf su ve 0,75 M H₂SO₄ ile seyreltilerek hazırlanmış, bu çözeltilerden 50 µl fırına verilip belirtilen koşullarda atomik absorpsiyon ölçüldüğünde, saf su ile hazırlanan 20 ppm Ge çözeltisinden ölçülen absorpsiyonun, diğerinin iki katı olduğu görülmüştür.

Kömürün yakılması sırasında, kömüre ilave edilen Ge un uçucu bileşenleri halinde ortamdaki uzaklaştırılması şeklinde değerlendirilmiş ve yakma işlemini karbon fırın içerisinde gerçekleştirerek Ge tayini yoluna gidilmiştir. Şekil (6.22) de Ge un çeşitli hallerde fırına verilmesi ile kaydedilen absorpsiyon sinyalleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.22. Ge un çeşitli hallerde fırına verilmesi ile kaydedilen absorpsiyon sinyalleri, 0,001 mg Ge,
a. 2M HNO₃ içinde,
b. saf su ile hazırlanmış standart çözelti halinde,
c. 0,75 M H₂SO₄ içinde,
d. 0,75 M H₃PO₄ içinde,
e. 0,00001 mg Ge kömür içinde katı halde fırına verilmiştir. Sinyallerin kaydı sırasında, kaydedici duyarlılığı 1 mV, kağıt hızı 5 cm/dk dır.

6.3.2. Doğrudan Ge Tayinlerinde Sıcaklık Programlaması

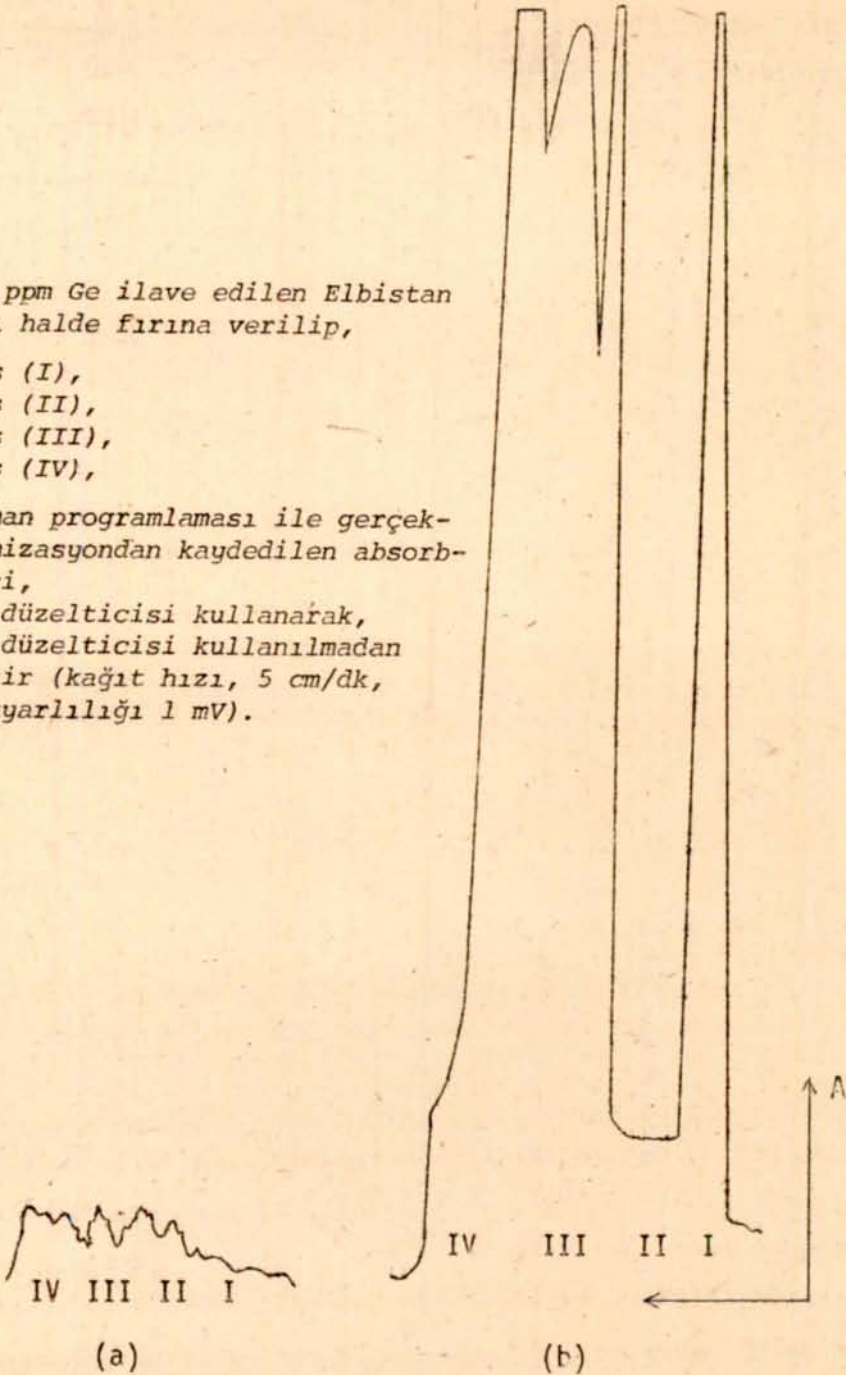
Kömürde Ge un atomik absorpsiyonunun ölçülmesinde engel olan bir çok interferansların olduğu, absorpsiyon düzeltici (background korrektör) kullanılarak ve kullanılmadan kaydedilen absorpsiyon sinyallerinin karıştırılmasından anlaşılmıştır (Şekil 6.22).

Şekil 6.23. 5 ppm Ge ilave edilen Elbistan kömürünün katı halde fırına verilip,

- 700 °C da 15 s (I),
1700 °C da 15 s (II),
2400 °C da 20 s (III),
2600 °C da 20 s (IV),

Sıcaklık ve zaman programlaması ile gerçekleştirilen atomizasyondan kaydedilen absorpsiyon sinyalleri,

- a- Absorpsiyon düzelticisi kullanarak,
b- Absorpsiyon düzelticisi kullanılmadan kaydedilmiştir (kağıt hızı, 5 cm/dk, kaydedici duyarlılığı 1 mV).

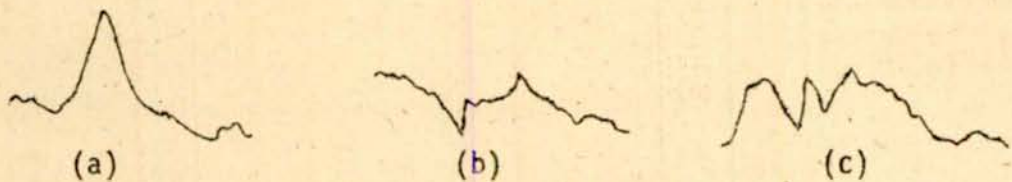


Şekil 6.23. 5 ppm Ge ilave edilen Elbistan kömürlerinden kaydedilen absorpsiyon sinyalleri,
a. absorpsiyon düzelticisi kullanarak,
b. absorpsiyon düzelticisi kullanılmadan kaydedilmiştir. Sıcaklık ve zaman programlaması (I) 700 °C da 15 s, (II) 1700 °C da 15 s, (III) 2400 °C da 20 s, (IV) 2600 °C da 20 s (kağıt hızı, 5 cm/dk, kaydedici duyarlılığı 1 mV).

Şekil (6.22.b) deki absorpsiyon sinyallerinin Ge un atomik absorpsiyonuna ait olmayıp, bekgraund absorpsiyonu olduğu açıktır; çünkü, (b) deki sinyaller kaydedilirken bekgraund düzelticisi kullanılmamış ve bekgraund düzelticisi kullanılarak kaydedilen sinyallerde ise absorpsiyon görülmemektedir Şekil (6.23.a).

Şekil (6.23.a) incelenerek Ge un uygulanan koşullarda atomize olup olmadığı, oluyorsa hangi sıcaklık aralığında olduğu hakkında bir şey söylenemez. Bu durumu aydınlatmak amacı ile, deneyler numuneye ilave edilen Ge miktarı arttırılarak tekrar edilmiştir.

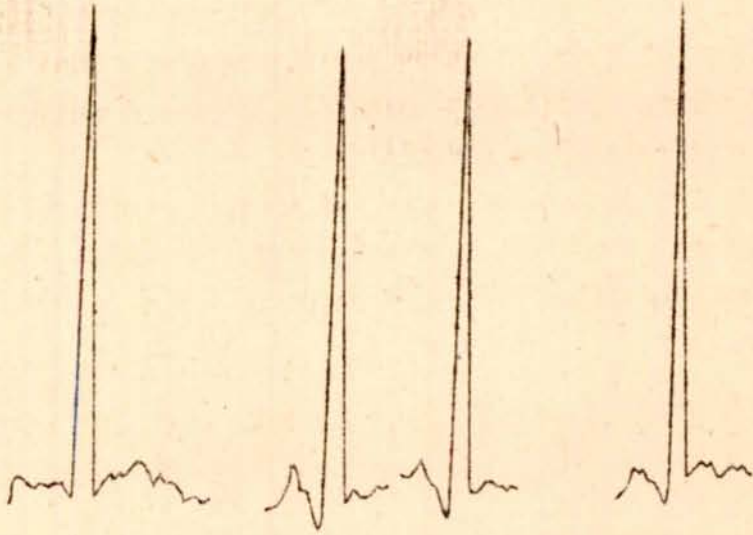
Şekil (6.23) de Ge konsantrasyonu değişik oranlarda arttırılan numunelerden, Şekil (6.22) de belirtilen sıcaklık ve zaman programlaması uygulanılarak kaydedilen absorpsiyon sinyalleri gösterilmiştir.



Şekil 6.24. Değişik miktarda Ge ilave edilen numunelerden kaydedilen absorpsiyon sinyalleri, numuneye a.25, b.15, c.5 ppm Ge ilave edilmiştir.

Şekil (6.28) incelendiğinde; 25 ppm Ge ilave edilen numuneden kaydedilen absorpsiyon sinyalinin (c), diğerlerinden farklı olduğu ve burada bir absorpsiyon pikinin belirdiği görülmektedir. Bu pikin belirdiği sıcaklık kademesi (III) kademedir (bkz.Şekil 6.23), böylece Ge un atomize olduğu sıcaklık aralığı anlaşılmıştır. Bu sıcaklık aralığı (1700-2400 °C) daha ince dilimlere ayrılarak deneyler tekrarlanmış, sabit konsantrasyondaki bir numune için kaydedilen absorpsiyon pikinin en uzun olduğu, sıcaklık en uygun atomizasyon sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Atomizasyona hazırlık kademelerinde de, interferansların hangi sıcaklıklar arasında ortaya çıktığı, interferans absorpsiyonunun atomizasyon kademesinde ölçülen pik uzunluklarına etkisi göz önünde tutularak deneyler tekrarlanmış, bu çalışmalar sonucunda; atomizasyona hazırlığın 600 °C da 20 s ve 1000 °C da 15 s, atomizasyonun ise 2100 °C da 10 s süre ile yapılmasının en uygun

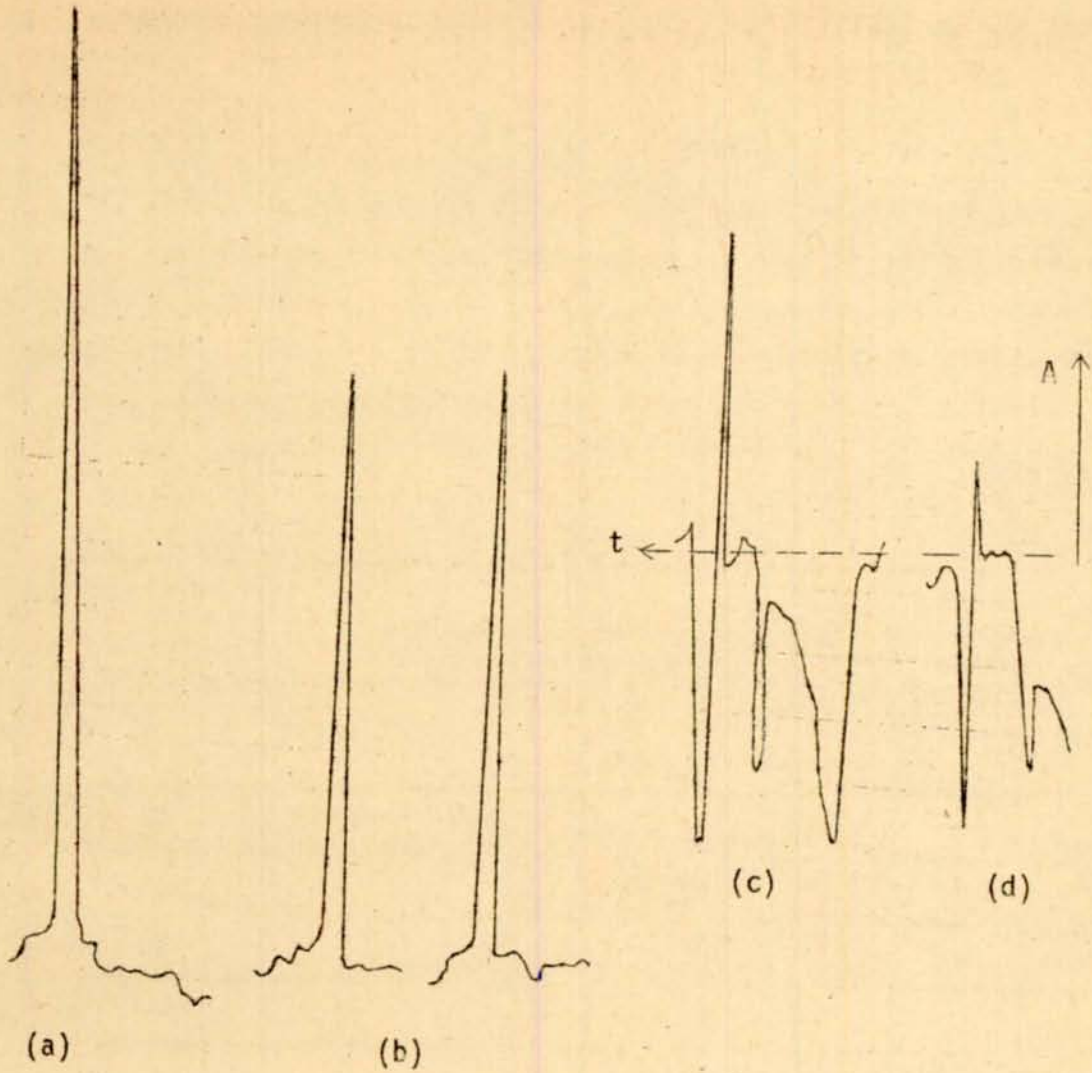
olacağı saptanmıştır. Belirtilen sıcaklık ve zaman programlaması ile 8 ppm Ge ilave edilen Elbistan kömüründen kaydedilen absorpsiyon sinyalleri Şekil (6.25) de gösterilmiştir.



Şekil 6.25. 8 ppm Ge ilave edilen Elbistan kömüründen kaydedilen absorpsiyon sinyalleri, Atomizasyona hazırlık 600 °C da 20 s ve 1000 °C da 15 s atomizasyon ise 2100 °C da 10 s süre ile gerçekleştirilmiştir. (kağıt hızı 5 cm/dk, kağıdedici duyarlılığı 1 mV).

6.3.3. Numunenin Fırına Konulduğu Yerin Önemi

Germanyum tayinlerinde, numunenin fırın içinde konulduğu yer, sonuçlar üzerinde çok önemli bir etken olarak ortaya çıkmıştır. Numune fırında değişik yerlere konularak tekrarlanabilir şekilde en uzun absorpsiyon pikinin ölçüldüğü yer, numunenin fırında konulması gereken en uygun yer olarak seçilmiştir. Şekil (6.26) de de numunenin en uygun yerle, bundan 5 mm uzağa konulması halinde absorpsiyon piklerindeki değişme gösterilmiştir.



Şekil 6.25. Numunenin fırında-değişik yerlere konularak atomize edilmesi halinde kaydedilen absorpsiyon pikleri, a.16 ppm en uygun yerde, b.8 ppm en uygun yerde, c.16 ppm en uygun yerden 5 mm uzakta, d.8 ppm en uygun yerden 5 mm uzakta.

6.3.4. Kömüre Grafit Karıştırılmasının Ge Tayinine Etkisi

32 ve 64 ppm Ge ilave edilen kömür numuneleri 1:1 oranında grafitle karıştırılarak fırına verilmiş, değişik sıcaklık programlamaları uygulanarak atomizasyon gerçekleştirilmiş, ancak ölçülebilir bir atomik absorpsiyon sinyali kaydedilememiştir. Bu durum; Grafitin Ge u metalik hale indirmediği, metalik Ge un ise atomizasyonunun yavaş ve atomik absorpsiyon duyarlılığının düşük olması nedeniyle (standart çözeltilerle yapılan çalışmalarda kaydedilen piklerin incelenmesinden anlaşılmaktadır) atomik absorpsiyonun ölçülemediği şeklinde değerlendirilmiş ve Ge tayinleri kömür olduğu

gibi fırına verilerek yapılmıştır. Ge un kömür içinde olması halinde atomizasyonun ne şekilde cereyan ettiği tartışma kısmında konu edilmiştir.

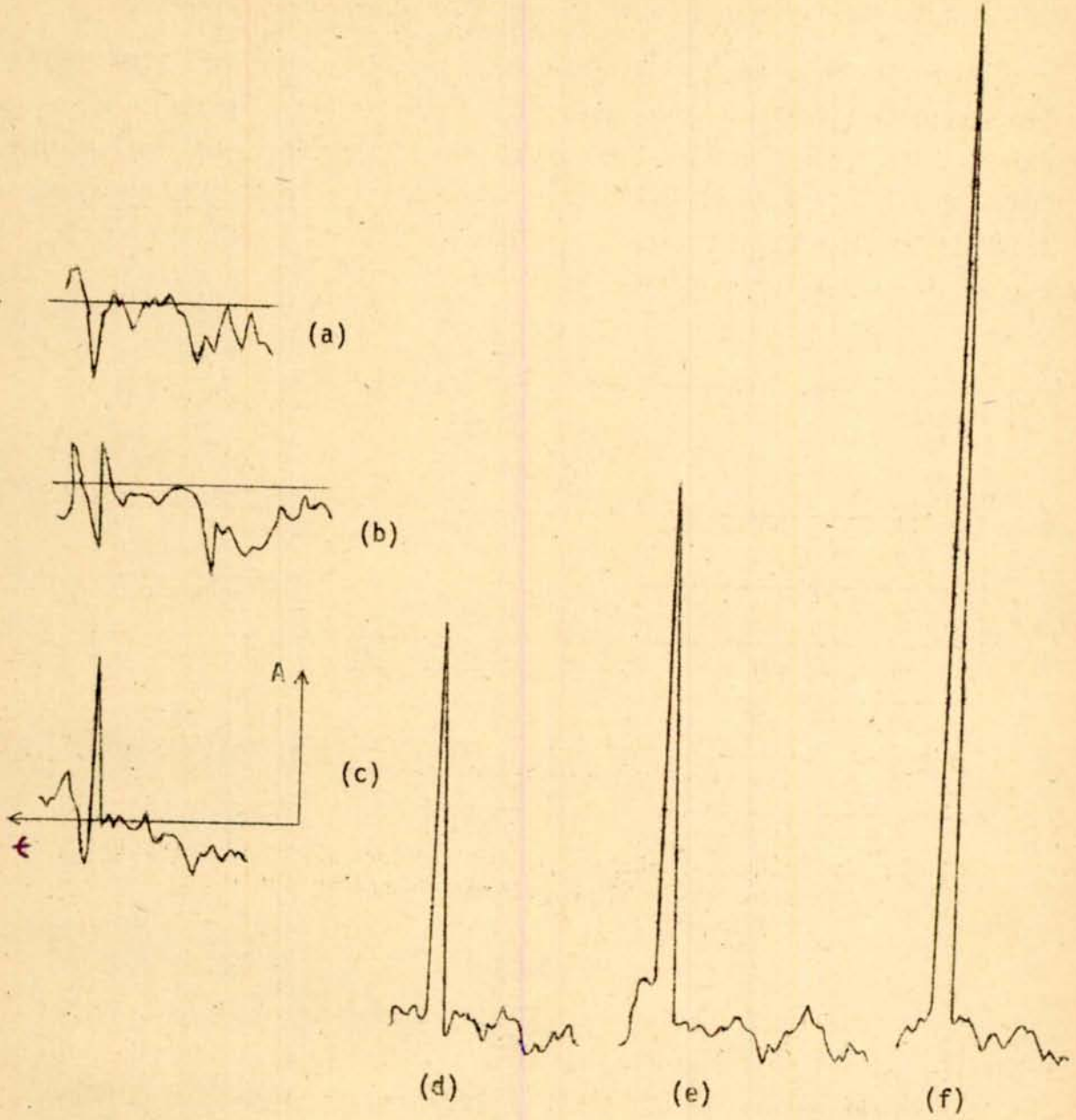
6.3.5. Türkiye Kömürlerinde Tayin Edilen Germanyum Miktarları

Tunçbilek kömürüne değişik miktarda standart Ge çözeltisi ilave edilip kurutulurken, değişik konsantrasyonda numuneler hazırlanmış, bu numunelerden ölçülen pik uzunlukları Tablo (6.13) de verilmiş, kaydedilen pikler de Şekil (6.27) da gösterilmiştir. Ölçülen pik uzunlukları, numuneye ilave edilen Ge miktarına karşı grafiğe alınmış Şekil (6.28), bu grafik Ge tayinlerinde referans grafiği olarak kullanılmıştır.

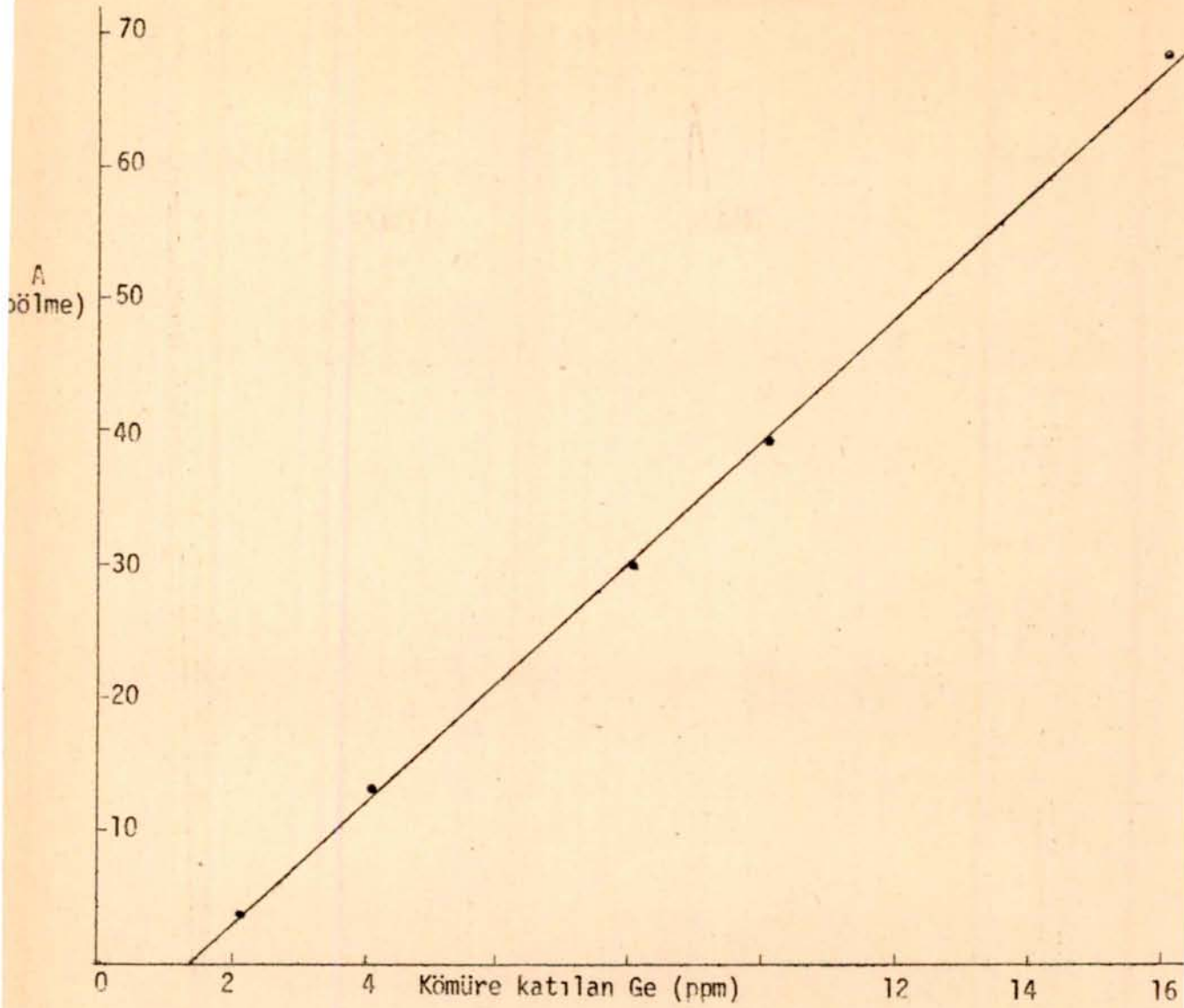
Kömüre ilave edilen Ge (ppm)	Ölçülen pik uzunluğu (bölme)				Ortalama pik uzunluğu
2	3,5	4,0			4
4	12	11	16	12	12,5
8	31	29	30		30
10	40	39	39		39
16	76	64	60	72	68

Tablo 6.13. Tunçbilek kömürlerine ilave edilen Ge a karşı ölçülen absorpsiyon pik uzunlukları (kaydedici duyarlılığı 1 mV)b

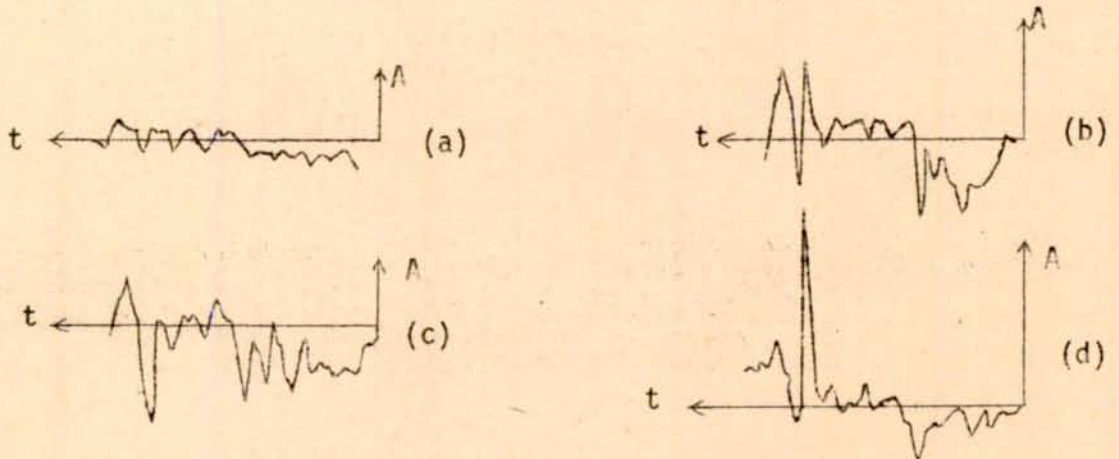
Şekil (6.28) incelendiğinde Ge un (0) olduğu noktada absorpsiyonun negatife gittiği görülmektedir. Bu durumun nedeni absorpsiyon sinyalleri incelenerek anlaşılabilir. Şekil (6.29) de grafit, kömür ve Ge ilave edilmiş kömürlerden kaydedilen absorpsiyon sinyalleri görülmektedir. Bu sinyaller karşılaştırıldığında; grafitten kaydedilen sinyalde iniş çıkışlar (fluctuation) az olduğu halde, kömürden kaydedilen sinyallerde, bazı yerlerde absorpsiyon değerinin negatife kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni orada kuvvetli bir background absorpsiyonunun olmasıdır. Her ne kadar ölçümlerde absorpsiyon düzelticisi kullanılıyorsa da, düzelticinin de bir düzeltibilme sınırı olup, çok kuvvetli interferans olması halinde absorpsiyon negatife kaymaktadır.



Şekil 6.27. Değişik miktarda Ge ilave edilen Tunçbilek kömüründen kaydedilen atomik absorpsiyon piklerinden birer örnek, a. (0), b.2, c.4, d. 10, e.10, f.16 ppm Ge ilave edilmiştir (kaydedici duyarlılığı 1mV, kağıt hızı 5 cm/dk).

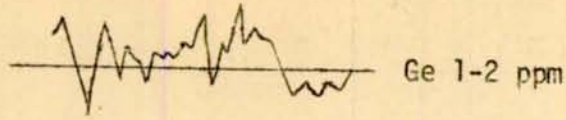


Şekil 6.28. Ge tayinlerinde kullanılan kalibrasyon grafiği (Tablo 6.13 deki değerlerden hazırlanmıştır).

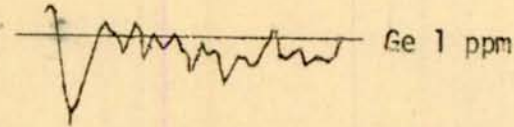


Şekil 6.29. a. grafit, b. kömür, c. 2 ppm Ge ilave edilmiş, d. 4 ppm Ge ilave edilmiş kömürden kaydedilen absorpsiyon sinyalleri.

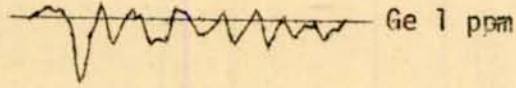
Eskihisar
Muğla



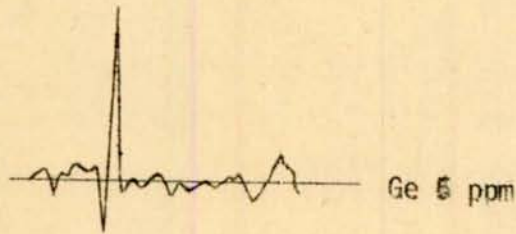
Tunçbilek



Elbistan



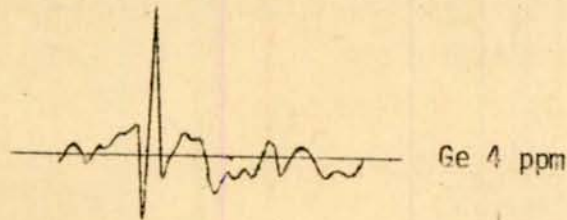
Çayırhan
Nallıhan



Alpagut
Dodurga



Orhaneli
Bursa



Şekil 6.30. Bazı Türkiye linyitlerinden kaydedilen Ge absorpsiyon sinyalleri ve Şekil (6.28) referans kabul edilerek tayin edilen Ge konsantrasyonları.

Ge un atomik absorpsiyon pikleri de ortada kuvvetli bir interferans olduğu bir anda ortaya çıkmakta, yani Ge un atomizasyonu sırasında in-terferans yapan bir başka madde de buharlaşmaktadır. 4 ppm Ge ilave edilen kömürden kaydedilen absorpsiyon sinyali incelendiğinde; Ge ato-mik absorpsiyonunun interferans absorpsiyonuna tamamen üstünlük sağla-dığı, artık absorpsiyon değerinin negatif'e kaymasının ortadan kalktığı gö-rülmektedir.

Çalışmaların başlangıcında, Şekil(6.27)de görüldüğü gibi ancak kömüre ilave edilen 25 ppm Ge dan duyulabilir bir absorpsiyon kaydedilirken, ça-lışmalar sonucunda, ilave edilen 2 ppm için tekrarlanabilir şekilde 4 bölme uzunluğunda absorpsiyon pikinin ölçülmesi sağlanmıştır. Bu çalışma-ların ışığı altında, ölçülebilir bir absorpsiyonun kaydedilmediği numune-lerde Ge konsantrasyonu 1 ppm den küçük kabul edilmiş, absorpsiyonun ne-gatife kayması interferans nedeniyle olduğu anlaşıldığından dikkate alın-mamıştır.

Bazı Türkiye linyitlerinden kaydedilen Ge absorpsiyon sinyalleri Şekil (6.30) da gösterilmiş, Şekil(6.27) referans kabul edilerek bulunan Ge konsantrasyonları birlikte verilmiştir.

6.4. Bazı Türkiye Kömürlerinde Eser Element Tayinleri

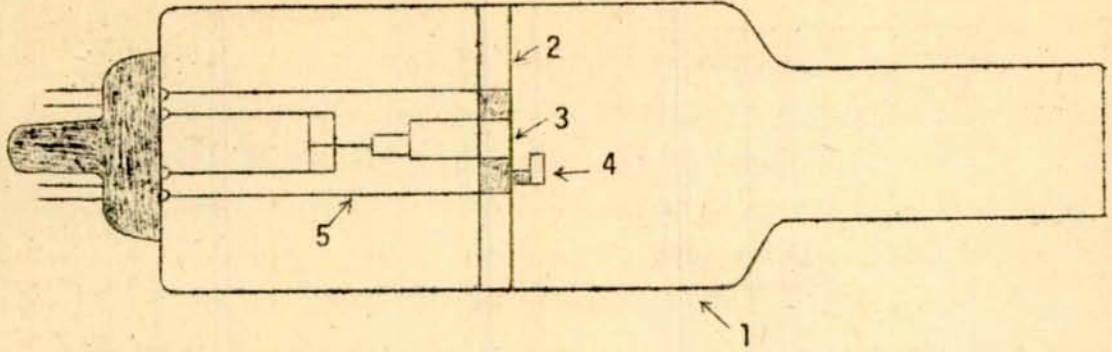
Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan linyit kömürlerinde Al, Cu, Fe, Ni ve Zn tayinleri, kömür asit karışımında parçalanıp sıvı halde fı-rına verilerek ve deney kısmında belirtilen koşullar uygulanılarak ger-çekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda elementlerin tayinine etki edecek (deneyleri bozacak) bir durumla karşılaşılmanın, bu nedenle de burada sade-ce tayin edilen konsantrasyonlar verilmekle yetinilmiştir. Tablo (6.14) de Türkiye kömürlerinde bulunan metal miktarları diğer ülke kömürlerinde bulunan miktarlarla karşılaştırılmıştır.

Numunenin yeri	Tayin Edilen Elementler				
	Al %	Fe %	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
Çayırhan-Nallıhan	2,10	6,50	108	840	320
Eskihisar (Muğla)	0,14	0,80	106	840	320
Burma (Orhaneli)	0,75	0,75	62	550	150
Alpagut Doğurga	0,16	0,30	63	870	100
Tunçbilek	1,11	0,55	60	1560	110
Sorgun	1,21	4,95	139	1740	120
Malkara	0,26	1,10	130	680	500
Istranca	1,35	7,70	106	1130	110
Sebepli Gönen	0,55	1,25	43	1390	250
Aşkale	1,30	2,20	120	68	104
Beypazarı	0,40	0,35	45	1372	360

Tablo 6.14. Türkiye kömürlerinde tayin edilen eser element miktarları.

Ülke	Element miktarı (ppm)				
	Cu	Ni	Zn	V	Ge
Türkiye (enaz-çok)	68 1740	45-130	80-500	18-650	1-5
Batı Amerika (enaz-çok)	100- 1000	10-100	100-1000	100-1000	10-100
Almanya (ortalama)	25- 10000	24-60	170-2000	18-100	20
Ruhr Havzası (çok)	20	30	100	50	20
Japonya (doğu bölgesi)	14	24	73	29	
Japonya (batı bölgesi)	4	6	9	5	
İskoçya		15	218	120	5

Tablo 6.16. Türkiye kömürlerinde tayin edilen element miktarlarının diğer ülke kömürlerinde bulunan miktarlarla karşılaştırılması (çeşitli ülke kömürlerinde bulunan element miktarları ve bu değerlerin alındığı kaynaklar Ek.1 de verilmiştir.



Şekil (2.3) Çukur Katot Lambası; (1) cam tüp, (2) koruyucu, (3) çukur katot, (4) anot, (5) yalıtkan destek.

Çukur katot lambasının çalışma prensibi; Çukur katot lambasının elektrotları arasına 350-500 volt gerilim uygulandığı zaman inert gaz katyonları katoda doğru büyük bir hızla hareket ederler. Inert gaz katyonlarının katoda hızla çarpmaları, katotdan metal atomlarının kopmasını sağlar. Katotdan kopan metal atomlarının inert gaz katyonları ile çarpışmaları da metal atomlarını uyarılmış hale getirir. Uyarılan atomlar tekrar temel enerji düzeyine inerlerken metalin spektrumunu verirler. Lamba içersinde metal atomlarının artması, alınan spektrumun şiddetinin artması yönünden iyi ise de çok fazla artması selfabsorbsiyona ve lamba ömrünün kışalmasına yol açacağından, iyi değildir³⁵. Bu nedenle lamba uygun bir akımla çalıştırılmalıdır. Lambanın ön camı kuvars ya da borosilikattan yapılmıştır. Lamba katodunun dizaynı ve katotla ön cam arasındaki uzaklık da kuvvetli spektrum alınması ve lambanın uzun ömürlü olması üzerinde etkin faktörlerdir.

2.5.2. Atomizasyon Ünitesi

Bir atomik absorpsiyon aletinin en önemli kısmı atomizasyon ünitesidir denilebilir. Çünkü pek çok interferanslar bu kısımda kendisini göstermektedir. Numunedeki tayin edilecek metalin ne kadar büyük bir kısmı serbest atomlar haline getirilebilirse, alınan sonuç da o kadar doğru ve duyarlı olur, tayin edilebilme sınırı da o kadar düşük olur. Numunenin serbest atomlar haline getirilebilmesi tekniğin çok çeşitli maddelere uygulanmasını sağlar, analiz işlemini hızlandırır.

Numunenin atomizasyonu için pek çok yollar denenmiş ise de, atomizasyon genellikle iki yolla yapılır;

- i. alevli atomizasyon,
- ii. alevsiz atomizasyon.

i. Alevle yapılan atomizasyonda; Püskürtücü, alev başlığı ve aleve gereksinme vardır. Püskürtücü, sıvı numuneyi çok ince parçacıklar halinde alev içerisine püskürtür. Kullanılan alevin sıcaklığı serbest atomların meydana gelebilmesine yetecek kadar yüksek olmalıdır, ayrıca alev sıcaklığının yüksek olması, numunedeki kimyasal safsızlıklardan gelen bir çok interferansların giderilmesini sağlar. Bunun yanında yüksek sıcaklık iyonizasyonu arttırdığı için absorpsiyona iştirak eden atomların sayısı azalmış olur, bu da istenmeyen bir durumdur. Analiz edilen numunenin cinsine ve tayin edilecek elemente göre uygun bir alev seçilmelidir. Alev içersinde cereyan eden reaksiyonlardan, atomizasyon çok çeşitli şekillerde etkilenebilir. Bu nedenle ciddi sorunların baş göstermesi halinde alevsiz atomizasyonun denenmesinde yarar vardır.

ii. Alevsiz atomizasyon; Alevsiz atomizasyon aygıtlarından başlıcaları; grafit fırın, grafit rod, tantalyum flamandır. Ayrıca analiz edilen numunenin yüzeyinden lazer ışınları ve katot ışınları bombardmanı ile koparılan atomların, bir taşıyıcı gaz yardımı ile spektral ışık yoluna getirilerek atomik absorpsiyonun ölçüldüğüne de rastlanmaktadır (bu konuya, katı numunenin doğrudan analizi bahsinde değinilmiştir).

Alevsiz atomizasyonda bu gün için en fazla karbon fırın atomizerler kullanılmaktadır. Atomizasyon için fırın kullanılması fikrinin eski olmasına karşın³⁶, bu aygıtların geniş çapta kullanılmaları ticari firmaların bu alana el atması ile başlamıştır. En çok kullanılan fırınlardan biri (Heated Graphite Atomizer HGA) adı ile bilinen Masmann³⁷ tarafından yapılmış karbon fırınıdır. Sunulan tezde çalışmalar HGA-72 ile gerçekleştirildiği için bu fırının çalışması ve atomizasyon sırasında cereyan eden reaksiyon ile atomizasyon hızı bundan sonraki bölümde incelenmiştir.

2.5.3. Monokromatörler

Monokromatörler; Rezonans çizgisini diğer radyasyonlardan ayırmak için kullanılan aygıtlardır. Monokromatör olarak prizma ve ayna sistemlerinden yararlanılır.

7. TARTIŞMA

7.1. Atomizasyon Hızı Üzerine

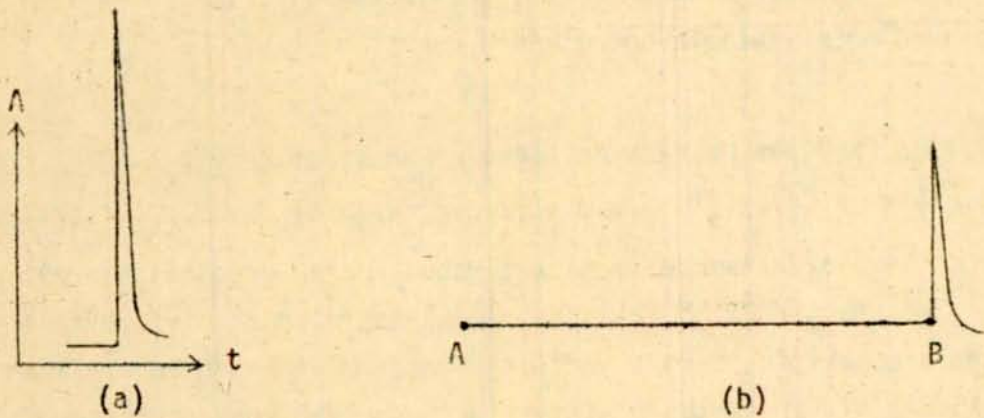
Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, atomizasyon hızı absorpsiyonun zamanla değişiminden yararlanılarak tayin edilmeye çalışılmıştır⁴⁵⁻⁵². Ancak atomların oluşma ve fırından uzaklaşma hızlarını, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak ifade etmek güç olduğundan, absorpsiyondaki (fırındaki atom sayısı) değişmeden yararlanılarak atomların oluşma ve fırından uzaklaşma hızlarını tayin etmek güçtür. Ayrıca atomizasyonun yavaş olduğu sıcaklıklarda fırındaki atom sayısı az olur ve absorpsiyon ölçülemez. Bu durum verilen bir örnekle daha açık anlaşılabilir;

$5 \cdot 10^{-8}$ g Fe fırına verilip, kurutma kademesinden sonra,

a. 1300 °C da 10 s,

b. 1300 °C da 180 s

tutulduktan sonra her iki halde de atomizasyon 2340 °C da gerçekleştirilmiş ve kaydedilen absorpsiyon sinyalleri Şekil (7.1) de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. 1300 °C da,

a. 10 s,

b. 180 s

kalındıktan sonra kaydedilen absorpsiyon sinyalleri.

Şekil (7.1) incelendiğinde; 1300 °C da (AB arasındaki sıcaklık) atomizasyonun devam ettiği pik uzunluklarındaki farktan anlaşılır, fakat (AB) arasında absorpsiyonda bir değişim gözlenemediği için 1300 °C da absorpsiyondaki değişmeden yararlanılarak atomizasyon hızı tayin edilemez.

7.1.1. Atomizasyonun Başlama Sıcaklığı

Karbon fırında, Fe in atomik absorpsiyon sinyallerinin alınabildiği en düşük sıcaklığı R.E. Sturgeon ve arkadaşları⁴⁸ 1227 °C, Aggett ve Sportt⁷⁰ 1230 °C, Campbell ve Ottoway⁷¹ ise, 1447 °C olarak bulmuşlar ve Fe in atomizasyonunun başlama sıcaklığı olarak kabul etmişlerdir. R.E. Sturgeon, Aggett ve Sprott atomizasyonun başlama sıcaklığını nasıl bulduklarını belirtmemişler, Campbell ve Ottoway ise aleti en duyarlı haline ayarladıktan sonra, karbon fırının sıcaklığını yavaş yavaş arttırmış ve ilk absorpsiyon sinyalinin kaydedildiği en düşük sıcaklığı atomizasyonun başlama sıcaklığı olarak kabul etmişlerdir.

Atomizasyonun başlama sıcaklığının anılan bu yöntemle tayin edilmesi her zaman doğru sonuçlar vermeyebilir; çünkü atomizasyon başladığı halde fırındaki atom sayısı absorpsiyonun ölçülmesi için yeterli olmayabilir ve atomizasyonun başlama sıcaklığı doğru tayin edilemez.

Bir (t) anında fırındaki atom sayısı atomik absorpsiyonla ölçülemese bile 100-200 s içinde fırını terkeden atom sayısı ölçülebilir bir düzeye gelecektir. Takdim edilen bu çalışmada, belirtilen durumdan yararlanılmış ve Fe in atomizasyonunun başlama sıcaklığı 1230 °C olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer diğer araştırmacıların buldukları değerlerle uygunluğu da uygulanan yöntemin doğruluğunu kanıtlamaktadır.

7.1.2. En Uygun Çalışma Aralığının Genişletilmesi

AAS ile metallerin tayininde atomik absorpsiyonla metal miktarının (alevli çalışmalarda numune konsantrasyonu), doğru orantılı olarak değiştiği bölge "en uygun çalışma aralığı" olarak tanımlanmakta ve duyarlı sonuçlar alınabilmesi için, fırına verilecek metal miktarının bu aralıkta olması gerekmektedir. Tayini istenen elementin numunedeki konsantrasyonu fazla olduğu zaman numunenin ya seyreltilmesi ya da fırına çok az miktarda verilmesi gerekir. Fırına çok az numune verilmesi halinde, mikropipetin ucunda kalacak çok az bir miktar, sonuçta büyük hataya yol açar. Seyreltilmesi halinde ise, seyreltmeden bir hata gelir, hem de fazladan bir işlem yapılmış olur.

Fırına verilen numune belli bir sıcaklıkta belli bir süre harlandıktan sonra fırındaki kalan numune miktarının, başlangıçta fırına konulan numune miktarı ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Bu durumdan yararlanılarak, fırında kalan numune miktarı en uygun çalışma aralığına getirilebilir. Bu işlemlerde her seferinde kalibrasyon grafiği çizmeğe de gerek yoktur; değişik birinci atomizasyon kademesi süreleri için (lnK-T) grafikleri bir kez hazırlandıktan sonra devamlı kullanılabilir. Ayrıca bu

durumdan yararlanılarak bazı interferanslar da önlenebilir.

7.2. Vanadyum'un Doğrudan Tayini Üzerine

Yapılan literatür araştırmasında, karbon fırın kullanılarak kömürden V un doğrudan tayinine rastlanmamıştır. Katı numunenin doğrudan tayini amacı ile yapılan çalışmalar, henüz katı numunenin uygun bir biçimde fırına verilip, atomizasyonunun sağlanabilmesi yollarının aranması aşamasındadır. Daha ziyade Bi, Pb, Cd gibi uçuculuğu fazla olan elementler üzerinde çalışıldığı görülmüştür^{60,61,62,63,64}.

Sunulan bu tezde katı numunenin uygun bir biçimde fırına verilerek atomizasyonu sağlanmış, ayrıca sonuçların doğru ve duyarlı olabilmesi için, numuneye ilave edilen ve numunede bulunan V un aynı hızla atomize olmaları gerektiği ortaya konulmuştur. Alevli atomizasyonda V tayin eden araştırmacılar Al un V absorpsiyonunu arttırdığını kolayısı ile numüne ve standartlara Al ilave edildiğinde sonuçların daha duyarlı olacağını^{65,66} ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada ise, Al un V absorpsiyonunu arttırmayıp, gelen ışığı kendisinin absorbladığı ve kömürdeki Al miktarının fazla olması halinde tayinleri ciddi bir biçimde bozduğu anlaşılmıştır. Bu durum açıklığa kavuşturulduktan sonra doğru sonuçların alınabilmesi sağlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda, doğrudan tayin sonuçlarının sıvı numuneden yapılan tayin sonuçlarından daha duyarlı olduğu görülmüştür. Bu durum gayet doğaldır; çünkü sıvı tayinlerinde yapılan her hangi bir hata seyrelme oranının çarpımı halinde sonuçlara aksetmiştir. Ayrıca doğrudan tayinlerde, V grafitle birlikte atomizasyona iyice hazırlandı için, numunedeki gerçek V konsantrasyonu tayin edilebilmiştir. Sıvı numunede yapılan tayinlerde ise V miktarı daha düşük bulunmuştur. Uygulanan yöntemde, katı numunenin doğrudan tayininden beklenen bütün üstünlükler elde edilmiştir.

7.3. Germanyum Tayini Üzerine

Pollock⁷², limonit'te, Suzuku ve Tekeuchi⁷³ Ge konsantrasyonu % 0,01 - 0,02 olan sentetik iplikte AAS ile Ge tayin etmişlerdir. Bunlar dışında yapılan bir kaç çalışma^{74,75,76} standart Ge çözeltisi ile yapılmış olup, Ge un atomik absorpsiyonunun ölçülebildiği en uygun koşulların araştırılması niteliğindedir. Anılan çalışmalarda, Ge HCl çözeltisinden (MIBK) ile ekstrakte edilmiş, azot oksidül - hava alevinde atomizasyon gerçekleştirilmiştir. Ge un alevde dayanıklı oksitler vermesi nedeni ile AAS kullanılarak Ge tayin edilmesinin güç olduğu belirtilmiştir⁷⁵. R. Jakubiec ve D.F. Boltz⁷⁷ ise, Ge u önce molibdenogermanik asit haline getirip, sonra da Molibdeni AAS ile tayin edip, buradan Ge miktarını bulmak gibi dolaylı bir yola başvurmuşlardır. Buradan da anlaşılmaktadır ki; Ge un AAS ile tayini pek kolay olmamaktadır. Karbon fırın atomizer kullanarak Ge tayini yapıldığına da rastlanmamıştır.

Karbon Fırın kullanılarak kömürden doğrudan Ge tayini ilk olarak sunulan bu tezde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü iyi yapılarak, numunenin fırın içersinde konulduğu yer iyi seçildiğinde, sonuçların duyarlılığının artacağı ve tayin edilebilme sınırının düşeceği saptanmıştır.

Ge un kömür içinde fırına verilmesi halinde atomizasyonun çok ani olmasından, Ge un uçucu bileşenleri halinde kömürden ayrıldığı ve yüksek sıcaklıkta uçucu bileşenlerin parçalanarak serbest Ge atomları oluşması ile atomizasyonun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bu durumlardan yararlanarak atomizasyonu güç elementlerin kolaylıkla tayini gerçekleştirilebilir. Bu konu araştırmaya açık bir konudur.

7.4. Kömürdeki Eser Elementler Üzerine

Kömürdeki elementlerin çok çeşitli ve miktarlarının da çok değişken oluşu, ortalama bir değer vermeyi güçleştirmiştir. Ancak bu durumdan; kömürdeki elementlerin kömürün yapısında olmayıp, yüksek basınç ve sıcaklık altında kömüre karıştıkları anlaşılmıştır.

S O N U Ç

Kömürdeki elementlerin çok çeşitli ve miktarlarının çok değişken oluşundan, bu elementlerin kömürün oluşumu sırasında yüksek basınç ve sıcaklık altında kömüre karıştıkları anlaşılmıştır. Doğada çok bulunan elementler için de "kömürde eser element" deyimini kullanmak doğru olmaz. Bu elementler bir bölgenin kömüründe eser miktarda iken, bir başka bölgenin kömüründe ihmal edilemeyecek bir orana ulaşmaktadırlar. Bu nedenle kömürdeki elementlerin miktarı hakkında ortalama bir rakam vermekten kaçınılmıştır. Söylenilecek şudur ki;

Kömürle ilgili proseslerde, kömürdeki elementlerden ileri gelecek olumlu ya da olumsuz etkiler hakkında hüküm verebilmek için, bu elementlerin doğru ve duyarlı olarak tayin edilmesi zorunludur.

Bu çalışmada, kömürdeki elementlerin bir kaç dakika ~~da~~ doğru ve duyarlı olarak tayin edilebilmesini sağlayacak yeni bir yöntem geliştirilmiş, bu yöntem uygulanılarak bazı Türkiye kömürlerinde Vanadyum ve Germanyum miktarları tayin edilmiştir. Bu yöntemde en uygun çalışma aralığı gibi bir konsantrasyon sınırlaması da yoktur. Belli bir elementin tayini için koşullar saptanıp, güçlükler giderildikten sonra kömürde bulunabilecekleri her konsantrasyon aralığında tayin edilebilirler.

AAS ile Karbon Fırın Atomizer kullanarak metallerin tayininde doğru sonuçlar alınabilmesi için, atomizasyon hızının bilinmesi gerekli görülmüş, Fe in atomizasyon hızı değişik bir yöntemle tayin edilmiştir. Bu çalışmalardan edinilen bilgiler pek çok güçlüğün giderilmesine ışık tutacak niteliktedir.

Yine bu çalışmada Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan linyit kömürlerinde, Al, Cu, Ni, Fe, Zn miktarları tayin edilmiş, kömürle ilgili projelerde gerektiğinde kullanılmaları için verilmiştir.

Ek.I. Bazı Ülkelerin Kömürlerindeki Elementler

Tablo (E.1) İskoçya kömürlerinde* eser element miktarları (ppm)

Element	Kiide	Kömürde
As	900	100
Ba	300	35
Be	14	2
B	148	117
Cr	45	5
Co	87	10
Ge	44	5
Pb	572	66
Mn	1200	140
Mo	60	7
Ni	131	15
Sr	560	65
Pb	9	1
V	120	14
Zn	218	25

* Hawley, J.E., Can. Mining Met. Bul. 48 (1955) 712

Tablo (E.2) Biritanya kömürleri külünde eser element miktarları* (ppm)

Element	Miktar
Sb	100-200
Be	50-100
B	200-3000
Cr	100-1000
Co	100-300
Cu	800-1000
Ga	80-300
Ge	300-1000
Pb	200-800
Mn	100-2000
Mo	80-200
Ni	500-3000
Sn	50-200
Ti	3000-8000
V	400-5000
Zn	500-700

* Horton, E., Aubrey, K.V., *J. Soc. Chem. Ind (London)* 69
Supplement No 1 (1950) 41-48

Numunenin yeri	10-1	1,0-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001	0,001-0,0001
Harding bölgesi Güney Dakota	-	B, Sr, Be, Ba Mn, Ti, Mo, Co, Ni, Zn, As, Pb, Zr, U	Cu, Cr, V, Li, Y, La, Ga Ge, Sc	Sn	Yb, Ag
Perkins Bölgesi Güney Dakota	-	B, Ba, Zn, As Mo, Zr, U, P Sr, Ti	Cu, Cr, V, Ni, Ca, Mo, Mn, Ca, Ge, Zn	Y, Sc Sn	Be, Yb, Ag
Bowman bölgesi Kuzey Dakota	-	B, Ba, Sr, V As, Pb, Ti, Mn, Zr	Cu, Cr, Mo, Ni, Co, Ga, Ge, U	Y, Mo, Ga, Ge, Ni, Cr	Be, Yb
Mc.Kenzie bölgesi Kuzey dakota	-	B, Ba, Sr, Mn, Pb	Ti, Cu, V, Li, Sn, La, Zr, Co	Y, Mo, Ga, Ge, Ni, Cr	Be, Pb
Jefferson Bölgesi Kolorado	-	B, Ba, Sr, Mn, Ti, Mo, Y	Cu, Cr, V, Ni, Co, Zr, Pb	Sn, Sc, Ga, U, Ge, La, Pb, Be	-
Milam bölgesi Teksas	P	B, Ba, Sr, Mn, Ti, Sn, Ni	Cu, Cr, V, Co, Pb, Zr, Zn, Y	Mo, Sc, Ga, Ge, Be, Yb	-

Tablo (E.3) Batı Amerika kömürlerinde eser element miktarları* (% en çok)

Tablo (E.4) Japonya kömürlerinde eser element miktarları***(ppm)

Element	Doğu Bölgesi		Batı Bölgesi	
	Kömürde	Külde	Kömürde	Külde
Kadmiyum	5,39	13,4	2,62	22,37
Kobalt	11,64	49,99	5,74	31,63
Bakır	14,13	64,18	4,07	50,86
Krom	33,64	132,83	7,41	40,45
Mangan	118,09	597,83	36,12	544,33
Molibden	5,11	22,98	2,58	20,79
Nikel	24,19	95,05	6,33	60,32
Kurşun	24,74	41,90	11,75	57,75
Vanadyum	29,82	142,92	4,50	81,18
Çinko	73,28	323,75	8,91	111,28

* *Duel, M., Ansell C.S., U.S. Geol. Survey Bull. 1036 H, 155-72 (1956)**** *International Organization for Standardization (ISO) Technical Committee 27- Solid Mineral Fuels Working Group 14-Trace Elements.*

Tablo (E.5) Almanya kömürlerinde eser element miktarları (ppm)

Element	A l m a n y a**			Ruhr Havzası***	
	Kömürde		Kilde (eçok)	Kömürde (eçok)	Kilde (eçok)
	Ortalama	Eçok			
Antimon	10-30	1000	1000	17	3000
Arsenik	100	500	10000		
Baryum		100	1000		
Berilyum	13	40	4000	20	1000
Bizmut		100	2000		
Bor		10	1000		
Kobalt	14	30	2000	12	2000
Krom				50	5000
Bakır	25	10000	10000	50	4000
Galyum	30	100	3000	20	1000
Germanyum	19	50	5000	20	1000
Kurşun	140	3000	31000	30	3000
Manganez		5000	10000	700	22000
Molibden	21	200	1000	50	6000
Nikel	24	60	3000	30	16000
Gümüş	0,3	3	60	20	11000
Vanadyum	18	100	1000	20	11000
Çinko	170	2000	21000	100	8000

* Leutwein, F., Röster H., Freiburger Forschungsh, 19 (1956) 196

*** Otte M.U., Chem. Erde, 16 (1953) 237-94.

KAYNAKLAR

1. HEADLE A., HUNTER R.G.,
Ind. Eng. Chem., 45 (1953) 548-51
2. MUNN R.C., LOWELL E.L., WRIGHT C.C.,
Trans. Ann. Anthracite Conf., Leigh Univ., 11 (1953) 51-65
3. DUEL M., ANNELL C.S.,
U.S. Geol Survey Bull., 1036 H, (1956) 155-72.
4. HAWLEY J.E.,
Can. Mining Met Bull., 48 (1955) 712-26
5. REYNOLDS F.M.,
J. Soc. Chem. Ind (London) 67 (1948) 341-55
6. LEGRAYE M., COHEUR P.,
Ann. Soc. Geol. Belg., Bull. 68 (1944) 63-7
7. ENDELL J.,
Braunkohle (1952) 446-54
8. KUHL J., ZIOLKOWSKI J.,
Prezglad. Gorniczy, No 5 (1955) 180
9. SZADECKZY-KARDOS E., VOGL M.,
Földtani Közlöny 85 (1955) 7-43
10. MUKHERJEE B., DUTTA R.,
Sci. and Cultur. (Calcutta) 14 (1948) 213-4
11. VAKHRUSHEV G.V., UCHENYE Z.S.,
Godsudarst Univ. im N.G. Cheernyshvkogo, 15, No 1 (1940) 124-46
12. BUTTLER J.R.,
Mgy- Ind., Handaerk-Skipsfart Dept., Norsk Polarinst., Skrifter
No 96 (1953) 1-26
13. GÜNDÜZ T., ONBAŞIOĞLU I.,
Comm. Fac. Sci. Univ. (Ankara) (Series B), 16-B, 6, (1969) 71-8
14. SHREVE R. N.,
Chemical Process Industries, McGraw Hill Book Company, (1967) 66
15. WILLIAM M.C.,
Fuel, 56 (1977) 195
16. COSTANDINIDES G., ARICH G.,
Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry Elsevier
Publishing Co., New York (1967) 109-75
17. MILLER R.N., SUHR N., GIVEN P.H.,
Adv. Chem. Ser. (1975) 141-88

18. YAVORSKY P.M., AKHTAR S.,
EPA Symposium on Environmental Aspects of Fuel Conversion
Technology, St. Louis May 1974
19. Upgrading of Coal Liquids for Use as Power Generation Fuels, Electric
Power Research Institute, Rep. No. 361-1, January 1976
20. SCHWAGER I., YEN T.F.,
Am. Chem. Soc. Div. Fuel., Reprints 1976 No. 5, 199
21. LANG I., SEBOR G.,
Analytica Chimica Acta, 88 (1977) 313-18
22. RUNNELS J.H., MERYFIELD R.,
Analytical Chem., 47 (1975) 1258-63
23. DARRYL J. von LEFMDEN, JUNGERS R.H.,
Analytical Chemistry 46 (1974) 239-45
24. International Organization for Standardization (ISO) Technical
Committee 27-Solid Mineral Fuels Working Group 14-Trace Elements,
(Japan-5) September 1976
25. KIRCHOFF G., BUNSEN R.,
Phil. Mag., 22 (1861) 329
26. TWAYMAN F.,
Metal Spectroscopy, Chapter 7, Griffin and Co., (London), (1951)
27. WALSH A.,
Spectrochimica Acta, 7 (1955) 108
28. MITCHELL A.C.G., ZEMANSKY M.W.,
Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge Press (1934)
29. BREENE R.G.,
The Shift and Shape of Spectral Lines, Pergamon Press, New York
(1961)
30. KING E.B., STOCKBARGER D.C.,
Astrophys. J., 91 (1940) 488
31. KIRCHOFF G.,
Phil. Mag., 20 (1860) 89
32. SOBOLEV N.N.,
Rep. 6th Int. Spectrosc. Colloq. Amsterdam (1956) 310
33. PARSONS M.L., Mc CARTHY W.J.,
Applied Spectrosc., 20 (1966) 223
34. DANOS M., GESCHWIND S.,
Physc. Rev., 91 (1963) 1159
35. WAGENAAR H.C., NOVOJNY I.,
Spectrochimica Acta 29 B, (1974) 301-17

36. L'VOV B.V.,
J. Eng. Physc., 2 (1959) 44
37. MANSMANN H.,
Spectrochimica Acta, 23 B, (1969) 215
38. WILLIS J.B.,
Anal. Chem., 34 (1962) 614
39. DAVID D.J.,
Analyst, 86 (1961) 730
40. ROBINSON J.W.,
Atomic Absorbption Spectrophotometry, Marcel Dekker, New York, 1966
41. SLAWIN W.,
Atomic Absorbption Newsletter, 15 (1964) 24
42. KOIRTYOHANN S.R., PICKETT E.E.,
Anal. Chem., 28 (1966) 285
43. KOIZUMI K.Y.,
Spectrochim. Acta, 31 B (1976) 237
44. L'VOV B.V.,
Atomic Absorbption Spectrochemical Analysis, Adam Hilger, (London) 1970
45. FULLER C.V.,
Analyst, 99 (1974) 739-44
46. FULLER C.V.,
Analyst, 100 (1975) 229-33
47. FULLER C.V.,
Analyst, 101 (1975) 798-802
48. STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.L., LANGEFORD C.H.,
Anal. Chem., 48 (1976) 1972
49. STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.H.,
Anal. Chem., 49 (1977) 1100
50. BROEK W.M.G.T., LEO de GALEN,
Anal. Chem. 49 (1977) 2176
51. PAVARI S.L., TESSARI G., TORSI G.,
Anal. Chem., 46 (1974) 1032
52. TESSARI G., TORSI G.,
Anal. Chem., 47 (1975) 842
53. TORSI G., TESSARI G.,
Anal. Chem. 48 (1976) 1318
54. L'VOV B.V.,
Talanta, 23 (1976) 109

55. KASHIKA M., OSHIMA S.,
Analytica Chimica Acta, 51 (1970) 387
56. WILLIS J.B.,
Anal. Chem., 47 (1975) 1752
57. WALSH A., GATEHOUSE B.M.,
Spectrochimica Acta, 16 (1960) 602
58. GOUGH D.S.,
Analytical Chemistry, 48 (1976) 1926
59. KANTOR T., POLOS L., FUDOR P.,
Talanta, 23 (1976) 585
60. GIRGIS P., IOANNIS C.,
Analyst, 103 (1978) 122
61. HEADRIGE J.B., SMITH D.R.,
Talanta, 19 (1972) 833
62. MARKS J.Y., WELCHER G.G., SPELIMAN R.J.,
Applied Spectroscopy, 31 (1977) 9
63. LANGMURY F.J., SOLBERG R., THOMASSEN Y.,
Analytica Chimica Acta, 92 (1978) 105
64. KIRKRIGHT G.F.,
Atomic Absorbtion and Fluorescence Spectroscopy Acedemic Press,
London, (1974) 705
65. SACHDEV S.L., ROBINSON J.W.,
Analytica Chimica Acta, 37 (1967) 12
66. ELIANE M., LEROY F.,
Analytica Chimica Acta, 96 (1978) 243
67. OMANG S.H.,
Analytica Chimica Acta, 56 (1971) 470
68. RAMKRISHNA T.V., WEST P.W., ROBINSON J.W.,
Analytica Chimica Acta, 39 (1967) 81
69. NORRIS J.D., WEST T.S.,
Analytical Chemistry, 46 (1974) 1423
70. AGGETT J., SPROTT A. J.,
Analytica Chimica Acta, 72 (1974) 49
71. CAMPBELL W.C., OTTAWAY J.M.,
Talanta, 21 (1974) 837
72. POLLOCK E.N.,
Atomic Absorbtion Newsletter, 10 (1971) 77
73. YANAGISAWA M., SUZUKU M., TAKEUCHI T.,
Analytica Chimica Acta, 46 (1969) 152

74. POPHAM R.E., SHHRENK W. G.,
Spectrochimica Acta, 23 B (1968) 543
75. SHIOMURA S., SAKURAI H., MORITA H.,
Analytica Chimica Acta, 96 (1978) 69
76. KIRKBRIGHT G.F.,
Talanta, 16 (1969) 1467
77. JAKUBIEC R., BOLTZ D.F.,
Analytical Chemistry, 41 (1969) 78

ÖZGEÇMİŞ

Bora ERGENOĞLU 1946 yılında Sivas'ın Gemerek ilçesinde doğmuş, ilkokulu Gemerekte, Ortaokulu Kayseri'de okumuş, Liseyi ise Ankara Gazi Lisesinden bitirmiştir. 1972 yılında AÖ. Fen Fakültesinden Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun olmuş, bir yıl Etibank Maden Aramalar Dairesi Başkanlığında çalıştıktan sonra 1974 yılında KTO Kimya Bölümüne Asistan olarak girmiştir. 1976-1978 yılları arasında Birmingham Üniversitesinde doktora ile ilgili çalışmalarda bulunan Bora ERGENOĞLU halen KTO Kimya Bölümünde Asistanlık görevine devam etmektedir.