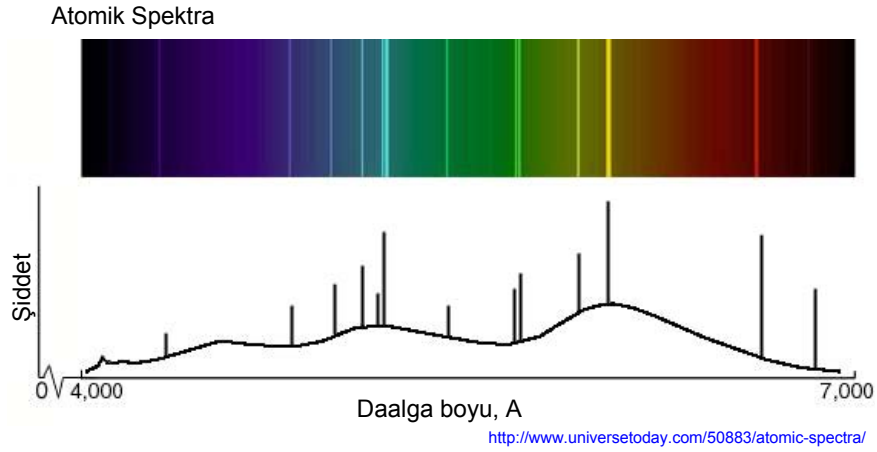


ATOMİK SPEKTROSKOPİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz

Atomik spektroskopi, elektromagnetik ışının atomik tanecikler tarafından absorpsiyonu (soğurulması), emisyonu (yayımlanması) ve fluoresansı (tutulma ve çıkarılma) temeline dayanır. Atomik spektral veriler spektrumun ultraviyole görünür ve X-ışınları bölgesinde elde edilir.



Hidrojen Absorpsiyon Spektrumu



Hidrojen Emisyon Spektrumu



Ultraviyole ve görünür atomik spektranın elde edilebilmesi için örneğin atomize edilmesi gerekir. Atomizasyonda moleküller parçalanır ve gaz halinde elementer taneciklere dönüşür. Atomize edilmiş elementin emisyon, absorpsiyon ve floresans spektrumu, element için karakteristik birkaç dalga boyunda çıkan ayrı ayrı hatlardan oluşur. Titreşim ve dönme kuvantum halleri bulunmadığından band spektrumları görülmez; bu nedenle geçiş olanağı sayısı küçüktür. Atomik spektroskopiye dayanan çeşitli yöntemler Tablo-1'de gösterilmiştir.

Tablo-1: Atomik Spektral Yöntemlerin Sınıflandırılması

Spektroskopi Tipi	Atomizasyon Yöntemi	Işın Kaynağı
Emisyon		
Ark	Örnek bir elektron arkında ısıtılır	Örnek
Kıvılcım	Örnek bir yüksek voltaj kıvılcımında uyarılır	
Argon plazma	Örnek bir argon plazmada ısıtılır	
AE veya alev emisyon	Örnek çözeltisi bir aleve püskürtülür	
X-ışını emisyon veya elektron prob X-ışını	Gerekmez; örnek elektronlarla bombardıman edilir	
Absorpsiyon		
AA (alevli)	Örnek çözeltisi bir aleve püskürtülür	Hallow katot tüpü X-ışını tüpü
AA (alevsiz)	Örnek çözeltisi buharlaştırılır ve sıcak bir yüzeyde yakılır	
X-ışını absorpsiyon	Gerekmez	
Floresans		
AF (alevli)	Örnek çözeltisi bir aleve püskürtülür	Örnek (bir lambadan çıkan ışınla uyarılmış)
AF (alevsiz)	Örnek çözeltisi buharlaştırılır ve sıcak bir yüzeyde yakılır	
X-ışını floresans	Gerekmez	Örnek (X-ışını ile uyarılmış)

AE: atomik emisyon, AA: atomik absorpsiyon, AF: Atomik floresans

ALEV SPEKTROSKOPİSİNİN TEORİSİ

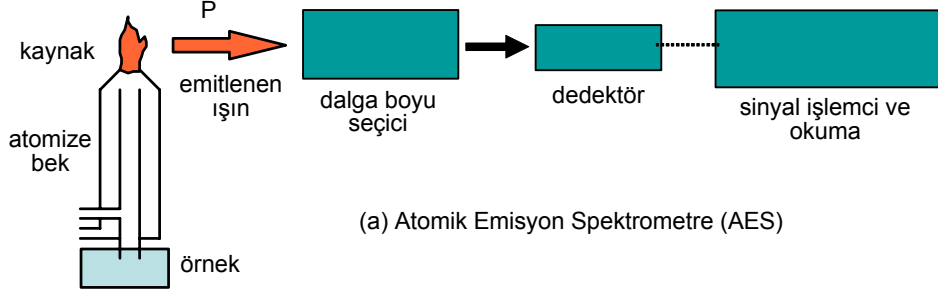
İnorganik tuzların sulu bir çözeltisi bir alevin sıcak bölgesi içine püskürtüldüğünde metalik bileşenler indirgenerek elementel duruma geçerler; aynı zamanda, az da olsa mono atomik iyonlar da meydana gelir. Böylece alev içinde, elementer tanecikler içeren bir gaz çözeltisi veya "plazma" oluşur. Alev spektroskopisi bu taneciklerin yaptığı absorpsiyon, emisyon veya fluoresansı ölçer.

Şekil-1'de üç tip alev spektroskopisi görülmektedir.

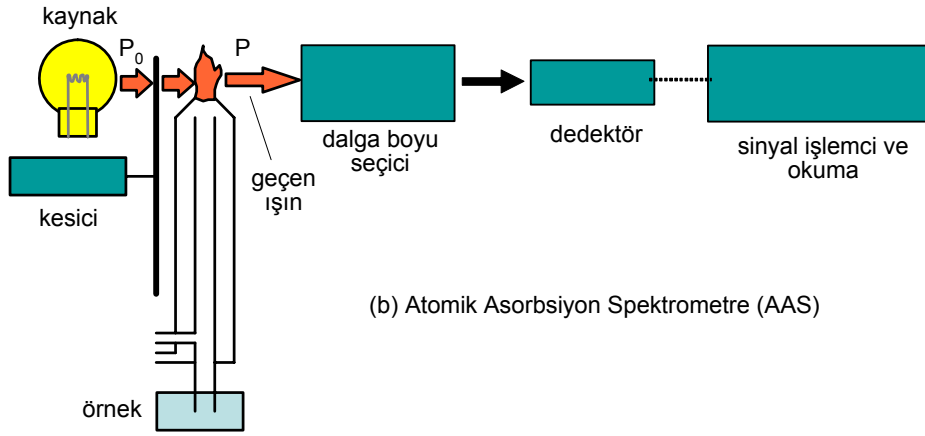
Şekil-1(a) "atomik emisyon" veya "alev emisyonu" spektroskopisidir ve sıcak bir aleve püskürtülen örnek çözeltisinden çıkan karakteristik hattın ışın gücünün ölçülmesi temeline dayanır. Alevden ve örnekteki diğer bileşenlerden oluşan ışınları ölçülecek ışıktan ayırmak için bir dalga boyu seçici (monokromatör veya filtre) kullanılır.

Bir "atomik absorpsiyon" veya "alev absorpsiyon" cihazının şematik görünümü Şekil-1(b)'de verilmiştir. Alev, herhangi bir fotometre veya spektrofotometredeki hücre (veya küvet) görevini yapar; bu nedenle atomize edilmiş örneğin seyreltik bir gaz çözeltisi gibi düşünülebilir. Uygun bir kaynaktan gelen ışın atomize edilmiş örnekten geçer ve bir fotometre veya spektrofotometrenin slitine girer. Kaynaktan gelen ışınla alevden çıkarılan ışını ayırabilmek için, kaynak ışını aleve ulaşmadan önce bir chopperden geçirilir. Dedektör devresi, alev emisyonundan oluşan doğru akım çıkışını görmeyecek, fakat kaynaktan ve örnekten gelen alternatif akım sinyalini ölçecek şekilde dizayn edilir.

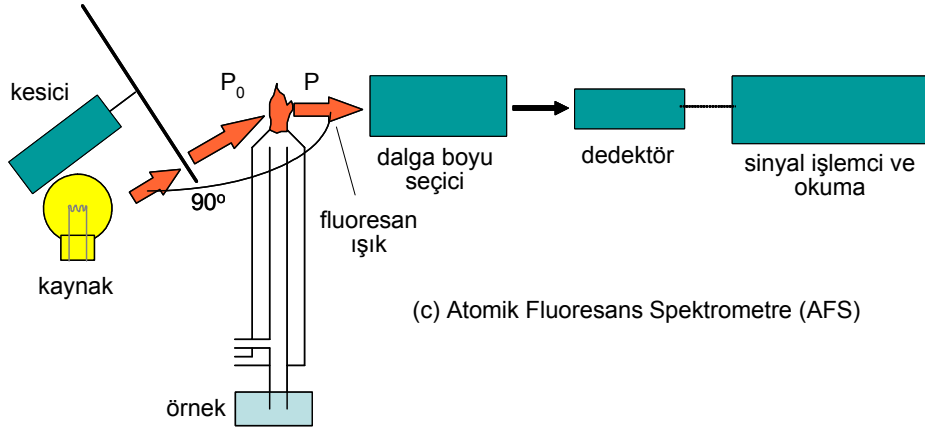
"Atomik fluoresans" veya "alev fluoresans" Şekil-1(c)'deki gibi şematize edilebilir. Burada da alev örneği atomik taneciklere parçalar ve uygun bir kaynaktan gelen ışınla uyarılmaları için bunları ışık yolu üzerinde tutar. Oluşan fluoresans bir fotometre veya spektrofotometreye gönderilerek ölçülür.



(a) Atomik Emisyon Spektrometre (AES)



(b) Atomik Asorbsiyon Spektrometre (AAS)



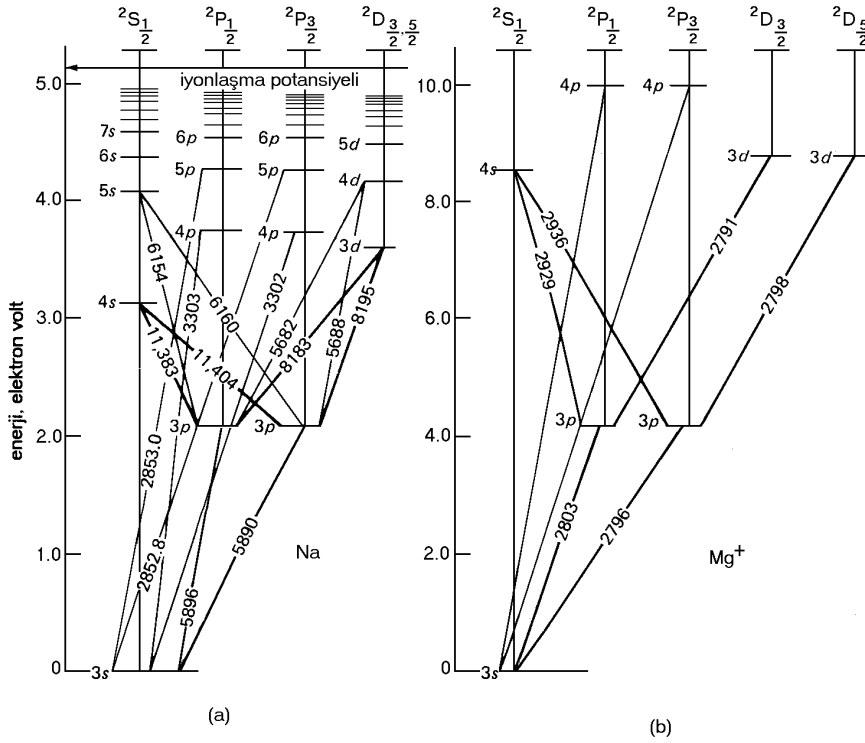
(c) Atomik Floresans Spektrometre (AFS)

Şekil-1: Üç tip alev spektrometresi

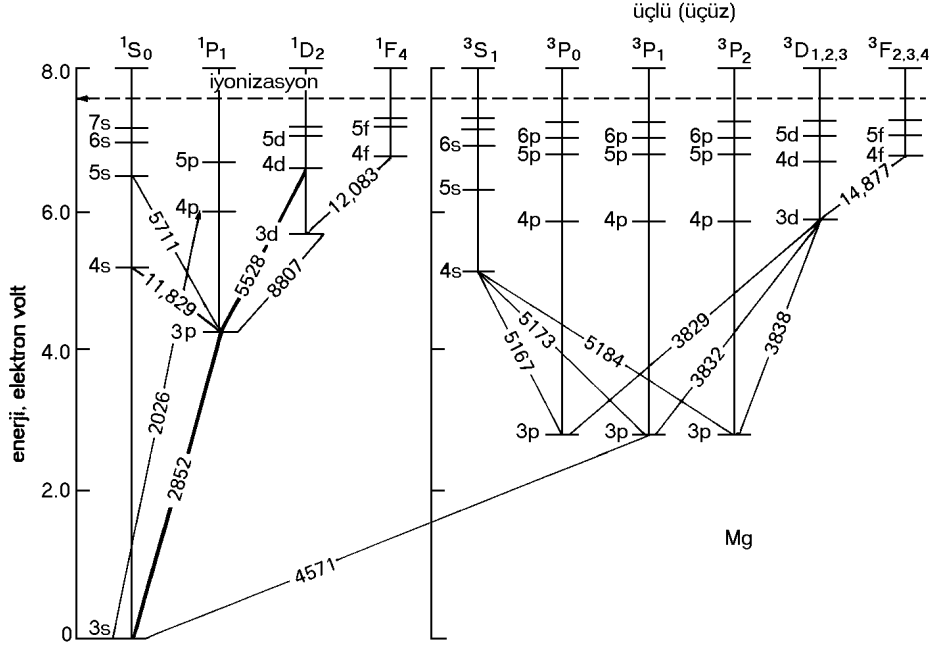
Alev Spektrasi

Gaz halindeki atomik taneciklerin emisyon, absorpsiyon, ve floresans spektraları, en dıştaki elektronların elektronik geçişleriyle doğan, iyi-tanımlanan dar hatlar şeklindedir. Metaller için bu geçişlerin çoğu ultraviyole ve görünür bölge enerji seviyelerinde olur.

Bir elementin dış elektronlarının enerji seviye diyagramları, atomik spektroskopi cihazlarının temel çalışma ilkelerini oluşturur. Şekil-2(a)'da görülen Na atomunun diyagramı tipik bir örnektir. Enerji skalası elektronvolt (eV) birimine göre doğrusaldır; burada 3s orbitalinin enerji değeri sıfırdır. Tek bir 3s elektronunu merkez atomun etkisinden kurtararak Na iyonu elde edebilmek için gereken enerji 5.2 eV'dur ve bu değer Şekil-2(a)'daki enerji skalasının üst sınırınıdır.



Şekil-2: (a) Na atomu ve (b) Mg⁺ iyonunun, enerji seviye diyagramları



Şekil-3: Mg atomunun enerji seviye diyagramı

Atomik orbitallerin enerjisi diyagramda yatay çizgilerle gösterilmiştir. p orbitalleri, enerjileri birbirinden biraz farklı iki seviyeye ayrılırlar. Bu farklılık şöyle açıklanabilir: Bir elektronun spinlerinin hareket yönü kendi orbital hareketiyle aynı veya ters yönde olabilir. Elektronun taşıdığı yük nedeniyle hem spin hem de orbital hareketleri magnetik alanlar yaratır. İki hareketin yönlerinin ters olması durumunda doğan magnetik alanlar birbirini çeker, tersine hareket yönlerinin aynı olması bir itme kuvveti oluşturur. Sonuçta, spini kendi orbital hareketine zıt yönde hareket eden elektronun enerjisi, aynı yönde hareket eden bir elektrona göre daha düşük olur. d ve f orbitallerinde de benzer farklılıklar vardır, fakat fark sodyum atomunda ölçülemeyecek kadar azdır; bu nedenle d orbitallerinde (Şekil-2a) tek bir enerji seviyesi görülür.

Yüksek enerjili p, d ve f orbitallerinin iki hale ayrılması, tek bir dış elektronu bulunan tüm atom veya iyonlarda görülür. Şekil-2(b)'deki tek yüklü magnezyum iyonunun enerji seviye diyagramı bu nedenle yüksüz sodyum atomunun diyagramına

benzer. Dipozitif alüminyum iyonu ve diğerk alkali metal atomlarının diyagramları da Şekil-2'dekilere benzerler. Şu önemli hususu bilmek gerekir: 3p ve 3s halleri arasındaki enerji farkı magnezyum iyonunda sodyum atomuna göre yaklaşık iki kattır; bu durum magnezyum iyonundaki çekirdek yükünün büyük olmasından kaynaklanır.

Şekil-2(b) ve 3'deki enerji diyagramları bir iyonun ve bu iyonun ait atomun değişik enerji seviye spektrumları verdiğini gösterir. Atomik magnezyumun iki dış elektronu vardır ve farklı enerjilerde tekli (singlet) ve üçüz (triplet) hallerine uyarılırlar (Şekil-3). Tekli halde iki elektronun spinleri ters yönlüdür (veya çiftleşmiş haldedir); üçüz halde spinler paraleldir. Üçüz halin p, d ve f orbitalleri enerjileri birbirinden biraz farklı üç seviyeye ayrılırlar. Bu durum iki dış elektronun spinleri ile tüm elektronların orbital hareketlerinden doğan net alan arasındaki etki ile açıklanır. Tekli halde iki spin çiftleşmiştir ve magnetik alanlar birbirini yok ederler, böylece bir enerji ayrılması olmaz. Üçüz halde iki spinin momentleri aynı yönde olduğundan çiftleşme şansı yoktur. Spinlerin toplam magnetik alanı üzerindeki orbital magnetik momentin etkisiyle p seviyesi üçe bölünür. Bu davranış tüm toprak alkali atomlar, tek yüklü Al ve Be iyonları, iki dış elektronu bulunan diğerk iyonlar, v.s., için karakteristiktir.

Dıştaki elektronların sayısı arttıkça enerji seviye diyagramlarının karmaşıklığı da artar; üç dış elektron bulunduğunda enerji seviyeleri ikiye bölünür ve dördütlü hal oluşur, dört elektron bulunduğunda ise tekli, üçlü ve beşli haller oluşur.

Na ve Mg gibi elementlerin enerji seviye diyagramları ile atomik spektralleri arasındaki ilişki oldukça düzenlidir ve teorik tanımlamaya uygundur; ancak ağır elementler ve özellikle geçiş metallerinde aynı uyum görülmez. Bunlarda birbirine yakın çok sayıda enerji seviyesi bulunur; bunun sonucu olarak da absorpsiyon veya emisyon hatlarının sayısı çoktur. Örneğin, Harvey değişik elementlerin nötral ve tek iyonize atomlarının ark ve kıvılcım spektrallerinde gözlenen hatların sayılarını incelemiştir. Alkali metallerde bu sayı Li için 30'dan Cs için 645'e kadar değişen bir aralık gösterir; toprak alkali metallerde Mg 173, Ca 662 ve Ba 472 hat verir. Geçiş metallerinden Cr 2277, Fe 4757 ve Ce için 5755 hattı bulunur. Alevde, sıcaklığın düşük olması nedeniyle ayrılan hat sayısı daha azdır; yine de alev metallere geçiş spektralleri, atom numarası küçük olan elementlerin spektrallerinden çok daha karmaşıktır.

Atomik Emisyon Spektrasi

Bir madde örneğinde bulunan tüm atomlar oda sıcaklığında temel halde bulunurlar. Örneğin, metalik sodyumun tek dış elektronu bu koşullarda 3s orbitalinde bulunur. Bu elektronun daha yüksek orbitallere uyarılması için bir alevin ısı veya bir elektrik arki veya kıvılcım gerekir. Uyarılmış atomun yaşam süresi çok kısadır, bir ışın kuvantumu çıkararak (emisyon) temel haline geri döner. Şekil-2(a)'daki dik hatlar Na atomlarının uyarılmasını takibeden bazı elektronik geçişleri gösterir. 5890 ve 5896 Å'deki iki hat uyarılma koşullarında çok şiddetlidir ve analitik tayinlerde tanımlayıcı hatlar olarak kullanılırlar. Slit genişliği, iki hattı anında ölçebilecek şekilde ayarlanır.

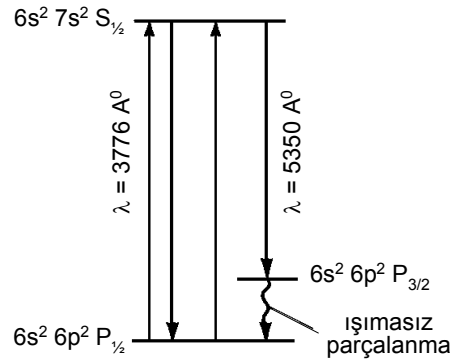
Atomik Absorbsiyon Spektrasi

Bir alev plazmasındaki sodyum atomları, 3s halinden daha yüksek uyarılmış halere elektronik geçişlere olanak veren dalga boylarındaki ışığı absorblayabilir. Örneğin, deneysel olarak 5890, 5896, 3302, ve 3303 Å'de keskin absorbsiyon pikleri elde edilmiştir; tekrar Şekil-2(a)'ya bakılırsa birbirini takip eden her pik çifti (5890-5896 Å ve 3302-3303 Å) 3s seviyesinden sırasıyla 3p ve 4p seviyelerine geçişleri gösterir. 3p den 5s geçişiyle olan absorbsiyon çok zayıf olduğundan gözlenemez; çünkü bir alevdeki 3p halinde olan sodyum atomlarının sayısı çok azdır. Buna göre bir alevden elde edilen atomik absorbsiyon spektrumu, temel halden en üst seviyelere geçişlerin neden olduğu "rezonans hatlarından" oluşur.

Atomik Floresans Spektrasi

Bir alevdeki atomlar ışın çıkararak floresans özellik gösterebilirler; kaynak, elementin önceden absorbladığı dalga boylarındaki ışındır. Moleküler floresansda olduğu gibi, floresans spektra ışık yoluna 90° lik açı altındaki bir yönde gözlenebilir. Gözlenen ışın rezonans floresansın bir sonucudur. Örneğin, magnezyum atomları bir ultraviyole kaynağa karşı tutulduğunda 2852 Å deki ışını absorblarlar ve elektronlar 3s den 3p seviyesine çıkarlar (Şekil-3). Atomların uyarılmış halde kalma süreleri çok çok kısadır, aynı dalga boyundaki ışını emitleyerek tekrar 3s seviyesine dönerler. Dönüşte rezonans floresansı meydana gelir ve bu yöntemle yapılan analizlerde kullanılan ışın da budur. Tersine bir durum sodyum atomlarının 3302 Å dalga boyundaki ışını absorblamasında görülür; elektronlar 4p haline geçerler (Şekil-2a). Buradan iki 3p haline ışımaz geçiş, rezonans floresansa kıyasla daha hızlı olur. Bu nedenle 3302 Å'de floresans gözlenmez, sadece

5890 ve 5896 \AA 'de floresans oluşur. Atomik floresans için üçüncü bir mekanizma tipi Şekil-4'de verilmiştir. Burada bir alevde uyarılan bazı talyum atomlarının temel hale dönüşleri iki kademede gerçekleşir; birincisi floresans kademesidir ve 5350 \AA 'de bir hat verir, bunu hemen ışımazsız dönüş izleyerek atom temel hale ulaşır. Ayrıca 3776 \AA 'de rezonans floresansı da gözlenir. Yani, talyum iki floresans hattı verir.



Şekil-4: İki floresans hattı gösteren talyumun enerji seviye diyagramı

Hat Genişlikleri

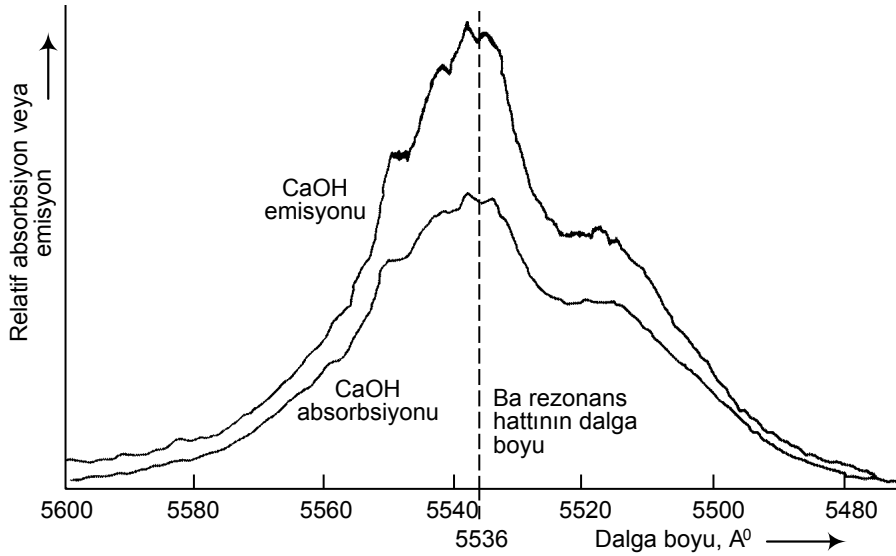
Atomik emisyon ve absorpsiyon pikleri, moleküllerin emisyon ve absorpsiyon piklerine göre çok daha dardır. Gözlenebilen atomik hatların tabii genişlikleri 10^{-4} \AA kadardır. Hatları birleştirerek 0.02- 0.05 \AA genişliğe kadar artıran iki etkiden söz edilebilir.

"Doppler genişlemesi", alev plazmasındaki atomik taneciklerin hızlı hareketlerinden oluşur. Monokromatöre doğru hareket eden atomlar Doppler-kayması nedeniyle düşük dalga boylarındaki ışınları emitlerler; bu etki monokromatörden çıkan atomlarda tersine döner. Doppler genişlemesi absorpsiyon hatlarında da gözlenir. Kaynağa doğru hareket eden atomlar, dik yönde hareket edenlerin adsorbladığı ışından daha kısa dalga boylu ışın absorblarlar. Kaynaktan zıt yöne gidenler için ise bunun tersi oluşur.

"Basınç genişlemesi" band genişliğini artıran ikinci bir etkidir. Burada atomlar arasındaki çarpışma temel-hal enerji seviyelerinde küçük değişikliklere neden olur ve bu da pikleri genişletir.

Alevlerde Moleküler Spektra

Hidrojen veya hidrokarbon yakıtları bazı dalga boyu aralıklarında absorpsiyon ve emisyon bandları verirler. Bandlar molekülün alevde OH ve CN radikalleri ve C_2 molekülleri içermesinden dolayıdır. Bazı toprak-alkali ve nadir-toprak metalleri de uçucu oksit veya hidroksitler oluşturarak geniş spektral bir bölgede absorpsiyon ve emisyon yapabilirler. Şekil-5'de görülen CaOH'nin absorpsiyon spektrası tipik bir örnektir. Şekildeki noktali hat baryum rezonans hattı dalga boyudur. Baryumun atomik absorpsiyon yöntemiyle tayininde daha sıcak alev kullanılarak ortamda bulunan CaOH molekülünün parçalanması sağlanır; böylece şekilde görülen CaOH e ait absorpsiyon bandı kaybolur. Band spektrum elementlerin yaklaşık üçte birinin analizinde kullanılabilen bir analiz yöntemidir. Gerek emisyon gerekse absorpsiyon spektroskopisinde spektrayı karıştıran istenmeyen bazı bandlar bulunur; bunlar özel dalga boyu seçimi ve yakma koşullarının değiştirilmesi gibi önlemlerle giderilmelidir.



Şekil-5: CaOH ve Ba için moleküler alev ve alev absorpsiyon spektraları

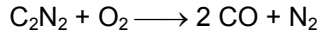
ALEV ÖZELLİKLERİ

Alev spektroskopisi yöntemlerinde uyumsuz sonuçlar elde edilmesinin en önemli nedeni alevinin özelliklerindeki değişikliklerdir. Bu nedenle alevlerin en önemli özelliklerinin ve bunları etkileyen değişkenlerin bilinmesi zorunludur.

Alev Sıcaklığı

Tablo-2'de alev spektroskopisinde kullanılan bazı yakıtlar ve oksitleyiciler ile bunların stökiyometrik oranlarda bulunduğu sıcaklıklar verilmiştir.

Tabii gaz veya yakıt gazının havada yanmasıyla yüksek sıcaklıklara ulaşılamaz, ancak çok düşük uyarılma enerjisi isteyen alkali ve toprak-alkali metaller uyarılarak uygun spektralar verirler. Asetilen/hava karışımları daha yüksek sıcaklık sağlarlar. Pek çok metalin uyarılması için oksitleyici olarak oksijen veya azot monoksit kullanılmalıdır; normal yakıtlarla sıcaklık 2500-3100 °C'ye kadar çıkarılabilir. En yüksek alev sıcaklığına siyanojenin oksijen içinde yakılmasıyla ulaşılabilir.

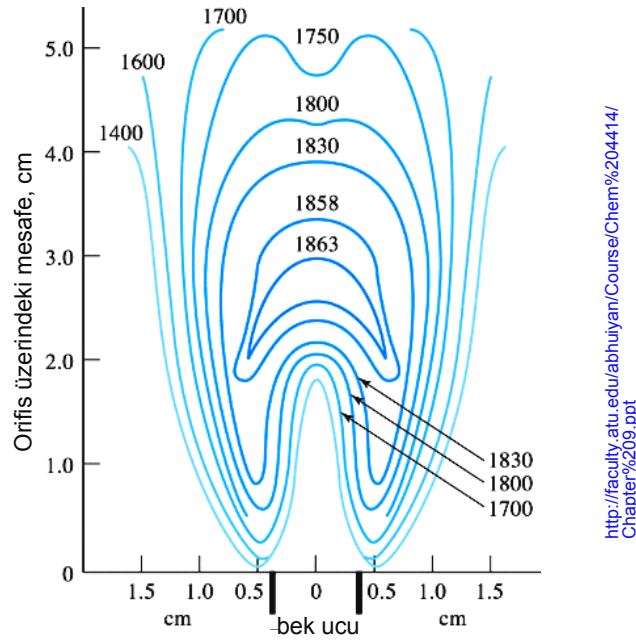


Tablo-2: Çeşitli Yakıtlar ve Oksitleyiciler İçin En Yüksek Alev Sıcaklıkları

Yakıt	Oksitleyici	Ölçülen Sıcaklık, °C
Dğal gaz	Hava	1700-1900
Doğal gaz	Oksijen	2740
Hidrojen	Hava	2000-2500
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2125-2400
Asetilen	Oksijen	3060-3135
Asetilen	Azot monoksit	2600-2800
Siyanojen	Oksijen	4500

Sıcaklık Profilleri

Şekil-6'da atomik spektroskopi için tipik bir alev sıcaklık profili görülmektedir. En yüksek sıcaklık içteki koninin biraz üstünde bulunur. Kalibrasyonda ve analitik ölçmelerde alevin bu kısmının giriş slitine odaklanması, özellikle emisyon yöntemlerinde, çok önemlidir.



Şekil-6: Doğal gaz-hava alevinin sıcaklık profili ($^{\circ}\text{C}$ olarak)

Spektra Tiplerine Sıcaklığın Etkisi

Alev plazmasının sıcaklığı bir elementin gözlenen emisyon, absorpsiyon, ve floresans spektrumunun yapısını belirler. Örneğin, Mg içeren bir örnek düşük sıcaklıktaki (2000-2500 K) bir aleve püskürtüldüğünde element tümüyle atomik hale geçer; spektrum Şekil-3'de görülen hatları içerir. Diğer taraftan siyanojen alevi kullanıldığında elementin %50'den fazlası Mg^+ iyonu şeklinde bulunur; bu durumda spektrumda Şekil-3'deki hatlar yanında Şekil-2(b)'de verilen dalga boylarındaki hatlar da yer alır.

Emisyon, Absorbsiyon ve Fluoresansa Sıcaklığın Etkisi

Alev sıcaklığı, uyarılmış halde bulunan atom veya moleküllerin miktarını da etkiler; yani emisyonun şiddetini belirler; uyarılan kısım Boltzmann denklemi ile hesaplanabilir. Uyarılmış ve temel haldeki atomların sayıları sırasıyla N_j ve N_0 ile gösterildiğinde bunların oranı aşağıdaki denklemle verilir.

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{k T}\right) \quad (1)$$

Burada k Boltzmann sabiti (1.38×10^{-16} erg/derece), T kelvin cinsinden sıcaklık, ve E_j uyarılmış hal ile temel hal arasındaki erg cinsinden enerji farkıdır. P_j ve P_0 miktarları istatistik faktörlerdir; bunlar her kuvantum seviyesindeki enerjileri eşit olan hallerin sayıları ile belirlenir. Aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi tipik bir gaz alevindeki ($T = 2500$ K) uyarılmış atomların sayısı çok azdır.

ÖRNEK

Sodyum atomlarının 2500 ve 2510 K'de 3p uyarılmış haldeki sayılarının temel haldeki sayılarına oranı nedir?

3p \rightarrow 3s geçişleri yapan iki Na emisyon hattı vardır. Ortalama dalga boyu 5893 Å alınarak Denklem(1)'den E_j hesaplanır ve erg'e çevrilir.

$$\text{Dalga sayısı} = \frac{1}{5893 \text{ Å} \times 10^{-8} \text{ cm/Å}} = 1.697 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_j = 1.697 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \times 1.99 \times 10^{-16} \text{ erg/cm}^{-1} = 3.38 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

3s seviyesinde iki, 3p seviyesinde altı kuvantum hali vardır. Buna göre,

$$\frac{P_j}{P_0} = \frac{6}{2} = 3$$

bulunur. Bu değerler Denklem(1)'de yerine konarak N_j / N_0 oranı hesaplanır:

$$\frac{N_j}{N_0} = 3 \exp\left(-\frac{3.38 \times 10^{-12}}{1.38 \times 10^{-16} \times 2500}\right)$$

$$\log_{10} \frac{N_j}{N_0} = -\frac{3.38 \times 10^{-12}}{2.303 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 2500} = -4.254$$

$$\frac{N_j}{N_0} = 1.67 \times 10^{-4}$$

Bu örnek, alev sıcaklığında 10 K'lik bir değişikliğin, uyarılmış Na atomları sayısını %4 kadar artırdığını gösterir. İki hattın emitlediği ışının gücü de bununla paralel olarak artar. Örnekte de görüldüğü gibi emisyon ölçümüne dayanan analitik analiz yöntemlerinde alev sıcaklığının çok yakından kontrolü önemlidir.

Absorbsiyon ve floresans yöntemleri teorik olarak sıcaklığa daha az bağımlıdır. Çünkü her ikisinde de ölçmelerde uyarılmamış atomların sayısı önemlidir. Yukarıdaki örnekte, hidrojen/oksijen alevinin sıcaklığında sodyum atomlarının sadece %0.017'si termal olarak uyarılmış haldedir. Emisyon yöntemi analitin bu küçük kısmı ile ölçme yapar. Absorbsiyon ve floresans yöntemlerinde ise geri kalan %99.8'lik uyarılmamış Na atomlarının bulunduğu kısım önemlidir. Alev sıcaklığının 10⁰K atması halinde Na iyonlarında %4'lük bir artış olur, oysa sodyum atomlarındaki değişiklik önemli bir düzeyde değildir.

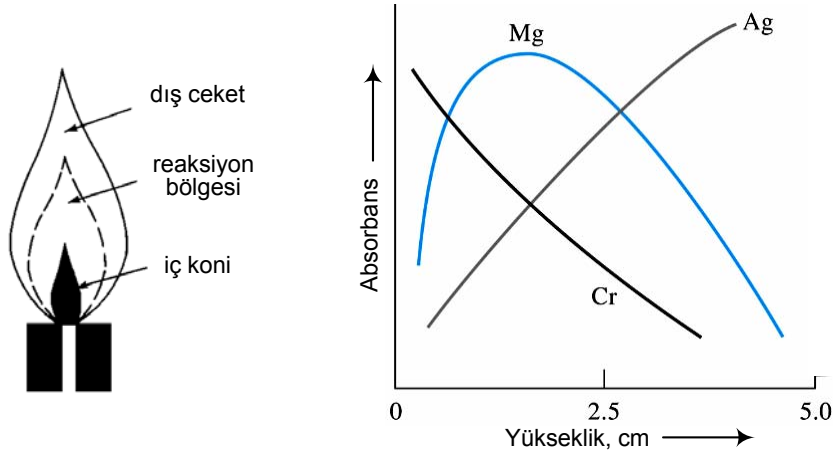
Sıcaklıktaki dalgalanmaların alev absorpsiyonu ve floresansı ölçümlerinde dolaylı bazı etkileri vardır. Sıcaklıktaki artış çoğunlukla atomizasyon işleminin verimini ve böylece alevdeki atomların sayısını artırır. Ayrıca, atomik taneciklerin hareket hızı da artacağından Doppler etkisi büyüterek hatların genişlemesine, pik yüksekliğinin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda gaz halindeki atomların konsantrasyonlarının artmasıyla absorpsiyon hatları basınçla genişleme etkisine de uğrar. Bu dolaylı etkiler nedeniyle kantitatif absorpsiyon ve floresans ölçümlerinde de alev sıcaklığının kontrol altında tutulması önemlidir.

Alevlerdeki uyarılmamış/uyarılmış atomların oranının büyük olması üç atomik alev yönteminde ilginç bir durum gösterir. Atomik absorpsiyon ve floresans spektroskopide tanecik sayısı çoktur, bu nedenle ölçmelerin emisyon işleminden daha hassas sonuç vereceği düşünülebilir. Oysa bir absorpsiyon ölçümü (log P₀ – log P) farkı olarak değerlendirildiğinden tanecik sayısının çokluğu özellikle P₀ ve P değerlerinin birbirine yakın olması durumunda daha büyük hataya yol açar. Sonuç olarak, atomik emisyon ve atomik absorpsiyon işlemleri uygulama yerine göre birbirleri ile kıyaslanabilir hassasiyettedirler; bir grup element için biri daha hassas iken bir başka grup elementte diğeri uygun hassasiyettedir.

Alev Profilleri

Bir alevdeki önemli bölgeler, alttan üste doğru taban, iç koni, reaksiyon bölgesi, ve dış ceket (Şekil-7) şeklinde tanımlanır. Örnek aleve küçük damlacıklar halinde tabandan girer. Bu bölgede örnekteki su buharlaşır; bazı örnekler iç koniye katı tanecikler halinde girerler. İç konide buharlaşma ve parçalanma ile atomik haller oluşur; uyarılma ve absorpsiyon işlemlerinin olduğu yer de bu bölgedir. Reaksiyon bölgesinde atomlar oksitlerine dönüşürler, dış ceket kısmına geçerler ve alevden dışarı atılırlar. Aleve püskürtülen örneğin her damlacığı bu sırayı izlemez; taneciklerin büyüklüğü ve püskürtülme hızına göre örneğin önemli bir kısmı alevden değişmemiş olarak çıkar gider.

Bir alev profili alevin değişik kısımlarında oluşan işlemler hakkında yararlı bilgiler verir; grafikten (Şekil-6) sıcaklık, kimyasal bileşim, absorpsiyon ve ışın veya floresans şiddeti gibi parametrelerle ilgili ilginç bilgiler edinilebilir.



Şekil-7: Üç elementin alev absorpsiyon profilleri

Emisyon Profilleri

Şekil-8'de görülen üç boyutlu profil bir siyanojen alevinde elde edilen Ca hattının emisyon şiddetini gösterir. Burada emisyonun en şiddetli olduğu yer alevin iç ko-

nisinin üzerinde bir noktadadır. Şekildeki emisyon şiddetinin, örneğin aleve verilme hızına çok bağlı olduğu da anlaşılmaktadır. Başlangıçta hattın şiddeti akış hızıyla (veya Ca taneciklerinin sayısı) hızla yükselir, keskin bir maksimuma ulaşılır. Akış hızı arttıkça örnekle beraber püskürtülen su da artacağından alevin sıcaklığı düşer ve hattın şiddeti de azalmaya başlar.

Emisyon analizlerinde hat yerine moleküler band spektralleri oluşuyorsa, band pikleri çoğunlukla hat maksimumlarından daha önce çıkar. Örneğin, kalsiyum alevde CaOH halinde bulunduğundan (Şekil-5) 540-560 nm'de band verir. Bu emisyon bandının şiddeti alevin iç koni bölgesinde maksimuma ulaşır ve dış ceket bölgesinde hızla düşer; çünkü emisyonu yapan moleküller dış ceket bölgesinin yüksek sıcaklığında parçalanırlar.

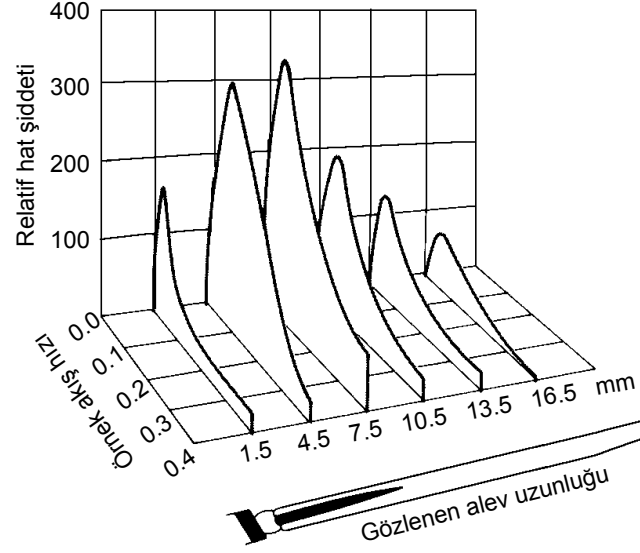
Geliştirilmiş alev emisyon spektroskopisi cihazlarında monokromatörler bulunur, böylece alevin küçük bir kısmı ile çalışılır; alevin giriş slitine göre konumu ayarlanır. Filtreli fotometrelerde ise alevin büyük bir bölümü kullanılır; bunlarda alevin konumu fazla önemli değildir.

Absorbans Profilleri

Şekil-7'de üç elementin tipik absorbans profilleri görülmektedir. Mg, iki zıt etki nedeniyle alevin ortalarında bir maksimum verir. Taban kısımdan uzaklaştıkça alev ısı ile karşılaşan element miktarı, dolayısıyla atomik magnezyum miktarı arttığından absorbans da artar. Reaksiyon bölgesinde Mg oksitlenmeye başlar. Oksitlenme, absorbansın azalmasına neden olur; çünkü, oluşan oksit tanecikleri kullanılan dalga boyundaki ışını absorblamazlar. Alev ayarlanıp maksimum absorbans elde edilerek en yüksek analitik hassasiyete ulaşılabilir.

Gümüşde farklı bir absorbans profili görülür. Gümüş oksitlenmeyen bir element olduğundan tabandan alevin en uç kısmına kadar absorbansda artış görülür, çünkü alevdeki gümüş atomları sürekli olarak artar.

Bunun tam tersi bir durum kromda gözlenir. Cr kolay oksitlenir ve oksitleri çok karardır. Bu nedenle absorbans alevin tabanından başlayarak sürekli olarak düşer; bu gözlem buradaki temel olayın oksit oluşumu olduğunu gösterir. Alev absorbans profillerinden bu elementlerin her birinin analizinde alevin farklı bölgelerinin kullanılması gerektiği açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil-8: Kalsiyum hattının alev profili; farklı örnek akış hızları ve siyanojen-oksijen alevi kullanılmıştır

ATOMİK SPEKTROSKOPİ ATOMİZERLERİ

Atomik spektroskopi cihazlarında iki tip atomizer bulunur. Atomik emisyon, absorpsiyon, ve floresans ölçmelerinde kullanılan alev atomizerleri ve sadece atomik absorpsiyon ile floresans ölçmelerinde kullanılan alevsiz atomizerler.

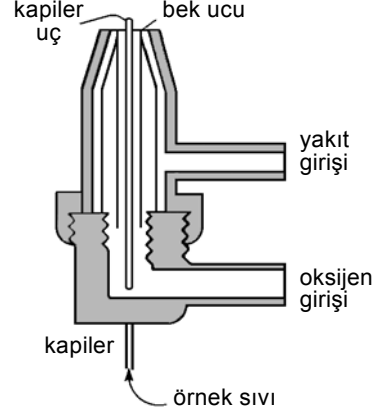
Atomik Spektroskopi Alev Atomizerleri

Atomik spektroskopide kullanılan en yaygın atomizasyon sisteminde bir nebulizer ve bir yakıcı-bek (burner) kısım bulunur. Nebulizer örnek ile gazın karışarak ince bir sprej veya aerosol şekline gelmesini sağlar. Bekler türbülent (toplam harcamalı) ve laminar (ön karıştırmalı) akışlı olabilir.

Türbülent Akışlı Bekler

Şekil-9'da türbülent akışlı bir bek görülmektedir. Burada nebulizer ve bek birleştirilmiş durumdadır. Örnek kapilere çekilir ve kapiler ucu etrafındaki gaz akışının venturi etkisiyle gazla homejen bir aerosol yapar. Örnek 1-3 ml/dak. hızla akar.

Türbülent akışlı bekler aleve çok miktarda ve örneği tanımlayan bir akış sağlarlar, geri akış ve patlama ihtimali yoktur. Bu tip beklerin dezavantajları arasında alev uzunluklarının az oluşu ve uç kısmın tıkanma sorunları sayılabilir. Ayrıca hem elektronik devreler ve hem de çıkardığı ses yönünden türbülent akışlı bekler oldukça gürültülüdür. Bazan emisyon ve floresans analizlerde de bulunmasına rağmen bu bekler daha çok absorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır.



Şekil-9: Türbülent akışlı bir bek

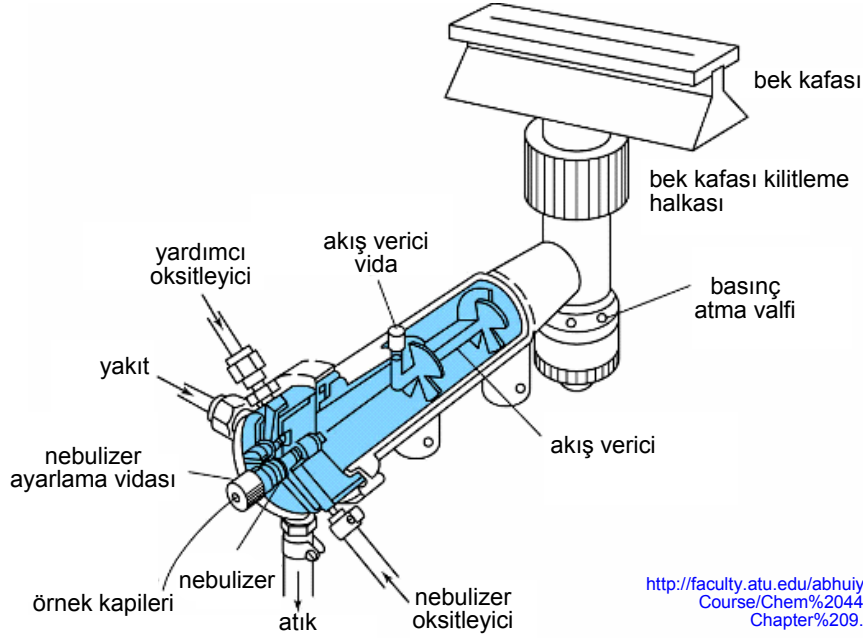
Laminar Akışlı Bekler

Şekil-10'da tipik bir laminar akışlı bek diyagramı görülmektedir. Örnek bir kapiler uçtan geçen oksitleyici ile aerosol haline getirilir. Bu aerosol yakıtla karışır ve sonra ince tanecikleri geçiren fakat diğerlerini ayıran bir seri bafıldan geçer. Bafılda ayrılan örneğin büyük kısmı bir atık kabıyla bağlantılı karıştırma bölümünde toplanır. Bafılda geçen aerosol, oksitleyici ve yakıt, 5-10 cm uzunluğunda alevi olan yarık şeklindeki bir bekte yakılır.

Laminar akışlı beklerin alevi oldukça sessizdir ve uzunluğu da fazladır. Bu özellikler deneyin hassas ve tekrarlanabilir olmasını sağlar. Hatta tıkanma sorunu da yok denebilecek kadar azdır. Dezavantajlar ise, örnek verilme hızının düşük oluşu (bu durum alev uzunluğu avantajı ile dengelenir) ve karıştırma bölümündeki karışımından homogen olmayan buharlaşma ihtimaliyetidir (böyle bir durumda analitik kararsızlık ortaya çıkar). Ayrıca karışımın patlayıcı özellikte olması halinde herhangi bir geri akış tehlikeli durumlara neden olabilir. Bunu engellemek için Şekil-10'daki beke basınç atma delikleri konmuştur.

Yakıt ve Oksitleyici Regülatörleri

Alev spektroskopisinde oksitleyici ve yakıt akışının en uygun şekilde ayarlanması için ideal atomizasyon koşulları denemeyele bulunmalıdır. Yakıt ve oksitleyici yaklaşık olarak stökiyometrik miktarlarda karıştırılır.



Şekil-10: Bir laminar akımlı bek

Kararlı oksitler oluşturan metallerin analizinde indirgen alev gereksinim vardır; bu durumda yakıt miktarı stokiometrik değerden daha fazla olmalıdır. Akış hızları iğne vanalı ve çift diyaframlı basınç regülatörleri ile yapılır.

Aynı (tekrarlanabilir) analitik koşulların sağlanabilmesi için yakıt ve oksitleyici sistemlere uygun flowmetreler takılır. En çok kullanılan flowmetre rotametre tipinde olanıdır. Rotametre dar kısmı aşağıya gelecek şekilde dikey olarak yerleştirilen çok az konik şeffaf bir tüptür. İçinde konik veya küresel hafif bir malzeme bulunur. Gaz akışı bu malzemeyi (dikey tüpteki yüksekliği gaz akış hızını gösterir) yukarı kaldırarak kenarlarındaki boşluklardan geçer.

Alevsiz Atomizerler

Standard limitler içinde birbirine yakın sonuçlar alınabilirlik yönünden alev atomizasyonu en üstün yöntemdir. Örnek verimi (ve tabii hassasiyet) yönünden ise diğer atomizasyon yöntemleri tercih edilir. Alevde örnek verimini düşüren iki

neden vardır. Birincisi, alınan örneğin büyük bir kısmı geri döner (laminar bek) veya tümü atomize edilemez (türbülent bek). İkincisi, her atomun optik yoldaki alıkonma zamanı çok kısadır (10^{-4} s).

1970'li yıllarda alevsiz atomizerler kullanılmaya başlandı. Bu sistemlerde örneğin tümü atomize edebilmektedir ve atomların optik yoldaki ortalama alıkonma süreleri bir sn. veya daha fazla olduğundan hassasiyetleri yüksektir.

Alevsiz bir atomizerde bir kaç mikrolitre örnekle çalışılır. Örnek elektrikle ısıtılan karbon, tantal veya iletici başka bir metal üzerinde düşük sıcaklıkta buharlaştırılır ve kül edilir. İletici özel (hallow) bir tüp, bir şerit veya çubuk, bir kayıkcık veya bir çukurluktur. Örnek kül olduktan sonra akım 100 A veya daha fazlaya çıkarılarak sıcaklık 2000-3000 °C ye yükseltilir, bir kaç dakika içinde atomizasyon olur. Isıtılan ileticinin hemen üstündeki bir bölgede atomize taneciklerin absorpsiyon veya fluoresansı ölçülür. Absorpsiyon veya fluoresansın olduğu bir dalga boyunda algılanan sinyal birkaç saniyede maksimuma yükselir ve sonra sıfıra düşer; bu gözlem atomizasyonun hemen arkasından buharlaştırılmış örneğin ortamdan uzaklaştığını gösterir. Analizler pik yüksekliği veya pik alanına göre yapılır. Atomizasyonda ileticinin oksitlenmesine engel olmak için bir inert gaz ortamında çalışılır.

Alevsiz atomizerlerle çok az miktarlardaki örneklerle çok hassas sonuçlar alınır. Örnek miktarı 0.5-10 mikrolitre civarındadır; bu mutlak limitlerin 10^{-10} – 10^{-13} g analit aralığında olması demektir. Böyle bir hassasiyet alevde ulaşılan hassasiyetin 1000 katıdır. Alevsiz yöntemin relatif hassasiyeti %5-10 aralığındadır, alev atomizasyonunda bu oran %1-2 dir.

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi diğer iki atomik spektroskopik yöntemlerden daha çok kullanılır, çünkü cihaz rutin analizlerde fazla tecrübeli olmayan teknisyenlerin bile kolaylıkla çalışabileceği şekilde dizayn edilmiştir.

Atomik Absorpsiyon Yöntemlerinde Kaynaklar

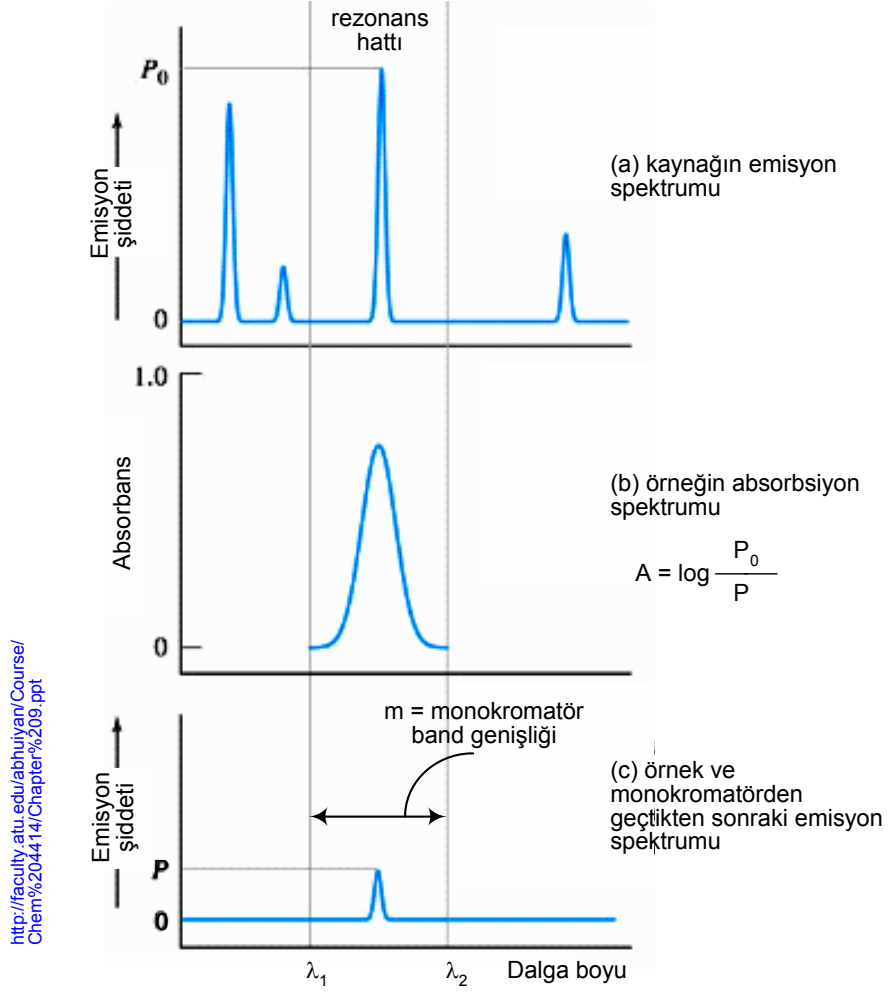
Atomik absorpsiyona dayanan analitik yöntemler, absorpsiyon hatlarının çok dar ve elektronik geçiş enerjilerinin her element için farklı olması nedenlerinden seçi-

ciliği çok yüksek yöntemlerdir. Diğer taraftan, hat genişliklerinin çok az olması moleküler absorpsiyonda karşılaşılmayan ölçme sorunları yaratır. Beer kanunu sadece monokromatör ışına uygulanabilir (absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkiyi verir) ve kaynağın band genişliğinin absorpsiyon pikinin genişliğine göre daha az olmasını gerektirir. Bir atomik absorpsiyon hattının genişliği (0.002- 0.005 nm) kadar ışın bandı verebilecek bir monokromatör yoktur. Bu durumda sürekli bir kaynak kullanıldığında monokromatörden bir dalga boyunda gelen ışının çok az bir bölümü absorblanır; çıkan bandın şiddeti, gerçekte o bandı oluşturan ışının şiddetine göre küçüktür. Bu koşullarda Beer kanunu uygulanamaz ve yöntemin hassasiyeti de önemli derecede düşer.

Bu sorun, absorpsiyon analizinde kullanılan dalga boyu (bir tane) ile aynı dalga boyunda bir hat emitleyen ışın kaynağı kullanılarak çözülebilir. Örneğin, sodyumun absorpsiyon analizinde 589.6 nm'deki hat ile çalışıldığında kaynak olarak bir Na buharı lambası kullanılır. Gaz Na atomları lamba içinde elektrik boşalması ile uyarılırlar; uyarılan atomlar düşük enerji seviyelerine dönerlerken ışın çıkarırlar (emisyon). Çıkan ışın rezonans absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Özel olarak dizayn edilen bir kaynak ile band genişlikleri absorpsiyon band genişliklerinden daha dar olan emisyon hatları elde edilebilir. Örneğin, kaynak alev sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta çalıştırılarak Doppler genişleme etkisi çok azaltılır. Absorpsiyon ölçmelerinde çıkan emisyon bandını yok eden bir monokromatörle sadece absorpsiyon spektrumu elde edilebilir (Şekil-11).

Böylece, analizde kullanılan ışın, absorpsiyon pikinin band genişliğini ölçebilecek şekilde sınırlandırılmış olur. Bu koşullarda Beer kanununa uygunluk ve hassasiyet daha da yüksektir.

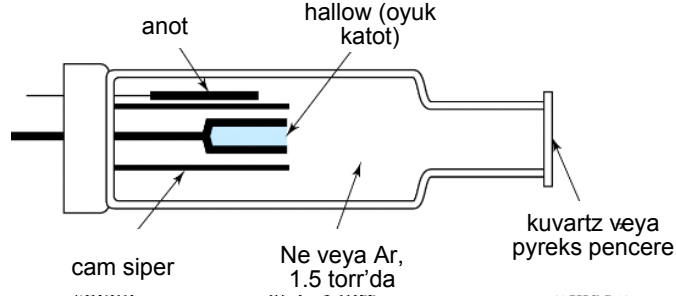
Her element (veya element grubu) için ayrı bir lamba kaynağına gereksinim vardır. Bu sıkıntılı durum, sürekli bir kaynak ve ayırma gücü çok yüksek olan bir monokromatör kullanılarak karşılanabilir; yüksek sıcaklıktaki alev içine elementin bir bileşiği verilerek bir hat kaynağı elde edilir. Ancak bu tip önlemler her elemente özel lamba kullanılması kadar tatmin edici olmaz.



Şekil-11: Atomların rezonans hatları tarafından yapılan absorpsiyon

Hallow Katot (Oyuk Katot) Lambalar

Atomik absorpsiyon ölçmelerinde kullanılan en uygun kaynak Hallow katot lambalarıdır. Bunlarda kapalı bir cam tüp içinde tungsten bir anot ile silindirik bir katot bulunur. Cam tüp 1-5 torr basınçta neon veya argon ile doldurulmuştur (Şekil-12), katot, spektrumu alınacak metalden yapılmıştır.



Şekil-12: Bir hallow katot lambasının yan kesiti

Elektrodlar arasına bir potansiyel uygulandığında gaz iyonlaşır ve iyonların elektrodalara doğru hareket etmesiyle 5-10 mA dolaylarında bir akım doğar. Eğer potansiyel yeteri kadar büyükse gaz halindeki katyonların kinetik enerjisi katot yüzeyinden bazı metal atomlarını çıkarabilecek ve bir atomik bulut yaratabilecek seviyededir; bu işleme "püskürtme" denir. Püskürtülen metal atomlarının bir kısmı uyarılmış haldedirler ve bilinen şekilde kendi karakteristik ışınını yayarlar. Sonunda metal atomları katot yüzeyine veya tüpün cam duvarlarına geri dufüzlenir. Katodun silindirik yapısı ışını tüpün belirli bir bölgesinde yoğunlaştırır; bu dizayn geri dönen metal atomlarının cam duvarlar yerine katoda yönelmelerini de sağlar.

Hallow katot lambanın verimi geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyeller, dolayısıyla yüksek akımlar daha büyük şiddette ışın yaratırlar. Bu avantaj, emisyon hatlarında Doppler genişlemesi etkisinin artışı nedeniyle kısmen azalır. Ayrıca, yüksek akımlar atom bulutundaki uyarılmamış atomların sayısını da artırır; bunlar ise uyarılmış atomlardan çıkan ışını absorblama yeteneğindedirler. Bu kendini-absorblama, özellikle emisyon bandının merkezinde, ışının şiddetini düşürür.

Hallow katot tüpleri çeşitli şekillerde üretilir. Bazılarının katotları bir kaç metal karışımından hazırlanır; bu tip lambalarla bir elementten daha fazla elementin analizi yapılabilir.

Gaz Boşalım(Deşarj) Lambaları

Gaz boşalım lambaları, metal atomları buharından elektrik akımı geçirilmesiyle bir hat spektrumu verirler; örnek olarak Na ve Hg lambaları gösterilebilir. Bu tip kaynaklar özellikle alkali metallerin spektralarını elde etmekte kullanılır.

Kaynak Düzenlemesi (Modülasyon)

Tipik bir atomik absorpsiyon cihazında, alevden çıkan ışının neden olduğu girişimler giderilmelidir. ıkan ışının çoğu alev ve dedektör arasına yerleştirilen monokromatör ile uzaklaştırılabilir; yine de böyle bir sistemle analizde kullanılacak seçilmiş bir dalga boyundaki alev ışını ortamdan uzaklaştıramaz. Alev, analitteki bazı atomların neden olduğu uyarma ve ışın emisyonu sonucunda hala bulunmaması gereken (analizde kullanılan dalga boylarındaki) ışınları içerir. Bu sıkıntılı durum kaynak çıkışı düzenlenerek giderilebilir; kaynaktan gelen ışının şiddeti sabit bir frekansta dalgalanacak şekilde ayarlanır. Bu durumda dedektör iki tip sinyal alır, kaynaktan gelen değişken sinyal ve alevden gelen sürekli sinyal. Bu sinyaller uygun tipte elektrik akımına dönüştürülür. Basit bir yüksek-geçişli RC filtre ile düzenlenmemiş DC sinyalleri uzaklaştırılırken AC sinyalleri geçirilerek yükselticiye gönderilir.

Kaynaktan gelen ışını basit ve etkili bir şekilde düzenleme, kaynak ve alev arasındaki ışın demetine dairesel bir disk konularak yapılır. Diskin her dörtte birlik dilimi, ışığı geçirecek şekilde sıra ile çıkarılır. Disk sabit bir hızla döner ve istenilen frekansta ışının geçmesini sağlar. Başka bir düzenleme yönteminde ise kaynağın gücü alternatif akım veya kesikli akım kullanılacak şekilde dizayn edilebilir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazları

Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan çeşitli firmaların ürettiği cihazlar vardır. Cihazlar basit veya karmaşık olabilir ve fiyatları da değişiktir; tabii kullanım yeri ve amacına göre seçim yapılmalıdır.

Tek - Işın Yollu Spektrofotometreler

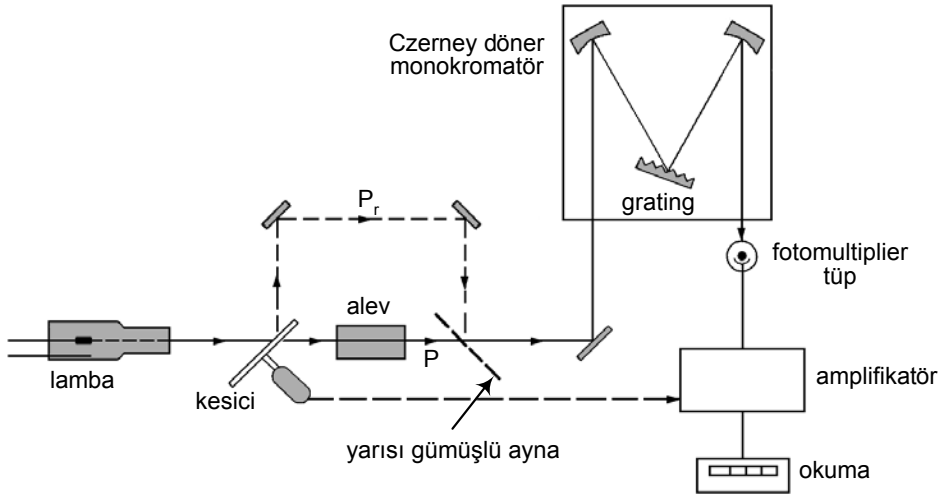
Çok sayıda elementin analizinde kullanılan tipik bir tek-işın yollu cihazda bir kaç tane hallow-katot kaynağı, bir chopper, bir atomizer ve fotomultiplier dedektörlü basit bir spekrofotometre bulunur. Cihaz, moleküler absorpsiyon çalışmalarında kullanılan tek-işın yollu cihaz gibi çalışır. karanlık (dark current) transduserin önündeki bir kapak ile sıfırlanır. Sonra aleve püskürtülen (veya alevsiz bir atomizerde yakılan) bir şahit ile %100 T ayarı yapılır; sora şahit yerine örnek konularak geçirgenliği saptanır.

Tek-işın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha önce incelenen moleküler absorpsiyon cihazları ile benzer avantaj ve dezavantajlar gösterir.

Çift - Işın Yollu Spektrofotometreler

Şekil-13'de bir çift-ışın yollu cihazın şematik diagramı görülmektedir. Hallow katot kaynaktan gelen ışın aynalı bir chopperde ikiye ayrılır ve yarısı alevden geçerken diğer yarısı alevin etrafından dolaşır. İki ışın daha sonra yarım-gümüşlenmiş bir aynada tekrar birleştirilerek bir Czerny-Turner gratingli monokromatöre gönderilir; bir fotomultiplier tüp transduser görevi yapar. Fotomultiplier çıkışı, chopperi döndüren sistemle bağlantılı olarak çalışan amplifiere girer. Referans ve örnek sinyallerinin oranı burada yükseltilir ve okuyucuya gönderilir; okuyucu ibreli bir metre veya bir kaydedici olabilir. Başka bir dizaynda referanstan gelen ve yükseltilen sinyal bir potansiyometre ile örnek sinyali ile kıyaslanabilecek bir düzeye indirilir ve hareketli telin bulunduğu yerden, geçirgenlik veya absorbans okunur.

Atomik absorpsiyon cihazlarında referans ışının alevden geçmediğini ve bu nedenle de alevin yarattığı absorpsiyon veya saçılmadan kaynaklanan ışın gücü kaybı olmadığını belirtmek gerekir.



Şekil-13: Tipik bir çift demetli atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Uygulamaları

Atomik absorbsiyon spektroskopisi 60'dan fazla elementin hassas tayininde kullanılabilen bir cihazdır. Örnek hazırlama ve her elementin kantitatif analizi ile ilgili detaylar bu konudaki çeşitli kitaplardan bulunabilir.

Hassasiyet ve Tayin Sınırları

Atomik absorbsiyon yöntemlerini tanımlarken iki terim kullanılır. Bunlardan biri "duyarlıktır" ve bir elementin 0.99 geçirgenlik sinyali veya buna eşdeğer 0.0044 absorbans sinyali verebildiği konsantrasyon ($\mu\text{g/ml}$) olarak tarif edilir. Modern atomik cihazlar 0.0044 den daha küçük absorbans sinyallerini algılayabilecek hassasiyettedirler. Bu nedenle ikinci terim olan "tayin (belirtme) sınırları" tanımı önem kazanır. Tayin sınırları, bir elementin, cihaz sinyali standard sapmasının iki katına eşit analitik bir sinyal verebildiği konsantrasyonu şeklinde tarif edilir (Alev atomizasyonu için cihaz sinyali standard sapması, alev şahit (kör) verildiği zaman elde edilen sinyal değişikliklerinden elde edilir). Alev sıcaklığı, spektral band genişliği, dedektör hassasiyeti, ve sinyal verme sistemi gibi değişkenler duyarlık ve tayin sınırlarının önemli derecelerde değişmesine neden olurlar.

Atomik absorbsiyonda alev atomizasyonu yöntemi uygulandığında çeşitli metalik elementler için tayin sınırları 3×10^{-4} ppm'den 20 ppm'e kadar değişir. Alevsiz atomizasyonda bu sınırlar 10 katından 1000 katına kadar genişleyebilir.

Tablo-3'deki üç ve dördüncü kolonlarda alevli ve alevsiz atomizasyon işlemlerinde bazı elementlerin tayin sınırları verilmiştir.

Normal çalışma koşullarında alev absorbsiyonu çalışmalarının relatif hatası %1-2 dolaylarındadır. Özel dikkat ve önlemlerle bu sınır binde birkaç seviyelerine indirilebilir.

Spektral Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorbsiyon yöntemlerinde iki tür girişimle karşılaşılır. Birincisi, girişim yapıcı maddelerin absorbsiyonunun, analitin absorbsiyonunun çok yakınına veya üstüne düşmesidir; monokromatörün ayırma gücü bunları birbirinden ayırmaya yetmez ve "spektral girişimler" olur. Diğer "kimyasal girişimler" dir; burada, atomizasyon sırasında oluşan çeşitli kimyasal işlemler analitin absorbsiyon özelliklerini bozar. Spektral girişimlere aşağıda kısaca değinilecektir; kimyasal girişimlerin nedenleri ise bir sonraki kısımda görülecektir.

Tablo-3: Bazı Elementlerin Atomik Absorbsiyon ve Alev Emisyon Spektrometre ile Analizlerinde Tayin Sınırları

Element	Dalga boyu nm	Tayin sınırı, µg/mL		
		Alevsiz absorbsiyon	Alev absorbsiyon	Alev emisyon
Aluminyum	396.2	0.03		0.005 (N ₂ O)
	309.3		0.1 (N ₂ O)	
Kalsyum	422.7	0.0003	0.002 (hava)	0.005 (hava)
Kadmiyum	326.1	0.0001		2 (N ₂ O)
	228.8		0.005 (hava)	
Krom	425.4	0.005		0.005 (N ₂ O)
	357.9		0.005 (hava)	
Demir	372.0	0.003		0.05 (N ₂ O)
	248.3		0.005 (hava)	
Lityum	670.8	0.005	0.005 (hava)	0.00003 (N ₂ O)
Magnezyum	285.2	0.00006	0.00003 (hava)	0.005 (N ₂ O)
Potasyum	766.5	0.0009	0.005 (hava)	0.0005 (hava)
Sodyum	589.0	0.0001	0.002 (hava)	0.0005 (hava)

Hallow katot kaynaklarının emisyon hatlarının çok dar olması nedeniyle atomik spektral hatların üst üste gelme olanağı çok azdır. Böyle bir girişimin olması için iki hat arasında 0.1 A⁰'den daha az bir aralık bulunmalıdır. Örneğin, aluminyum analizinin yapıldığı 3082.15 A⁰'lük band, ortamda vanadyum bulunması halinde vanadyumun 3082.11 A⁰'lük bandı tarafından engellenir. Böyle bir durumda aliminyumun 3092.7 A⁰ deki bandı kullanılarak girişimden kurtulunur.

Geniş band absorpsiyonu veya ışın saçan tanecikler veren yanma ürünleri de spektral girişimlere neden olurlar. Her iki halde de geçen ışının gücü azalır ve pozitif analitik hatalar doğar. Bu ürünlerin kaynakları sadece yakıt ve oksitleyici karışımı ise, aleve bir şahit püskürtülerek absorpsiyonu ölçülür ve elde edilen değerle gerekli düzeltmeler yapılır. Bu tip düzeltme tek-demetli spektrometrelerde gerekli olduğu gibi çift-demetlilerde de yapılmalıdır; çünkü çift-demetli cihazlarda referans ışın alevden geçmez (Şekil-13).

İstenmeyen absorpsiyona veya saçılmaya neden olan taneciklerin örneğin matriksinde bulunması halinde karşılaşılan sorun daha da önemlidir. Böyle bir durumda geçen ışının P gücü örnek matriksindeki analite ait olmayan maddeler tarafından azaltılırken gelen ışının P_0 gücü aynı kalır; sonuçta absorbandsa dolayısıyla konsantrasyonda pozitif bir hata doğar. Böyle bir potansiyel matriks engellemesine (absorpsiyon ile) örnek olarak toprak alkali metaller karışımında baryum tayini gösterilebilir. Şekil-5'de görüldüğü gibi atomik absorpsiyonda kullanılan baryum hattının dalga boyu (noktalı hat) CaOH'in absorpsiyon bandının merkezinde bulunur; bu durum baryum analizinin kalsiyum yanında engelleneceğini açıkça göstermektedir. Bu özel durumda asetilen ve oksitleyici olarak azot oksit (hava yerine) kullanılır; yüksek sıcaklık CaOH'i parçalar ve absorpsiyon bandının oluşmasını engeller.

Atomizasyon ürünlerinin neden olduğu saçılmadan kaynaklanan spektral engelleme Ti, Zr ve W gibi elementleri içeren derişik (konsantre) çözeltilerin alevde püs-kürtülmesinde oluşur; bu elementler alevde çok kararlı metal oksitlerine dönüşürler. Tanecik çapları ışığın dalga boyundan daha büyük olan metal oksitleri gelen ışığın önemli bir kısmının saçılarak uzaklaşmasına sebep olurlar.

Bu gibi (matriksde bulunma) spektral girişimlerle çok sık karşılaşılmaz ve karşılaşıldığı zaman da çoğu kez sıcaklık, yakıt/oksitleyici oranı gibi analitik parametreler değiştirilerek girişimden kaçınılabılır. Başka bir yöntem de, girişim kaynağının bilinmesi halinde örnek ve standartlara girişim maddesinin fazlasının ilavesidir; bu durumda örnek matriksindeki önleyici miktarı önemsiz bir seviyeye düşeceğinden etkisi de önemli olamaz. İlave edilen maddeye "ışın tamponu" denir.

Kompleks örneklerde girişim kaynağı bilinmeyebilir; bunlarda taban düzeltme yöntemi uygulanmalıdır. Çok kullanılan bazı düzeltme yöntemleri aşağıda verilmiştir.

İki - Hat Düzeltme Yöntemi

İki hat düzeltme işleminde bir kaynak referans hattına gereksinim vardır; bu hat analit hattına çok çok yakın bir dalga boyunda bulunmalı, fakat analit tarafından absorblanmamalıdır. Bu koşullarda, referans hat gücündeki herhangi bir azalmanın (kalibrasyon sırasında gözlenir), örneğin matriks ürünlerinin yaptığı absorpsiyon veya saçılmadan olduğu kabul edilir; bu azalma, analit gücünü düzeltmede kullanılır.

Referans hat hallow katot lambasındaki bir safsızlıktan elde edilebilir. Lambada bulunan gazdan bir neon veya argon hattı alınabilir veya tayin edilecek elementin zayıf bir emisyon hattı kullanılabilir.

Sürekli - Kaynak Düzeltme Yöntemi

Zemin (taban) düzeltmesinde kullanılan ikinci bir yöntem çift-demetli cihazlara uygulanabilen sürekli-kaynak düzeltme yöntemidir. Burada sürekli ışın kaynağı olarak bir H veya D lambası kullanılır (UV bölge). Chopperin Şekil-13'deki konumu değiştirilerek, sürekli kaynaktan ve hallow katot lambadan gelen ışını sıra ile alevden geçirecek şekilde ayarlanır. İki kaynaktan gelen ışınların gücü, hallow katot kaynağından gelen bir örnek ve referansın gücü ile kıyaslanır. Slit açıklığı, örnek atomlarının sürekli kaynaktan absorbladığı kısım önemsiz olacak derecede geniş tutulur. Bu durumda sürekli kaynağın alevden geçerken gücündeki azalma, sadece alevdeki maddelerin neden olduğu saçılmayı veya geniş band absorpsiyonunu yansıtır.

Zeeman Etkisi Düzeltme Yöntemi

Zemin düzeltmesinin Zeeman etkisinden yararlanılarak yapıldığı ticari atomik absorpsiyon cihazları da vardır. Zeeman etkisinde analit hattı, dalga boyları birbirinden 0.01 nm gibi çok az farklı iki kısma ayrılır. Bu iki kısım birbirine göre 90^0 de polarize olmuşlardır ve ışın yolu içine konan bir döner polarizer ile sıra ile izlenebilirler. Burada atılan kısım absorpsiyon pikinden yeterli derecede ayrılabilir ve zemin absorpsiyonu veya saçılması düzeltmesinde kullanılır.

Zeeman yarılması, atomizer veya ışık kaynağının kuvvetli bir magnetik alana gönderilmesiyle sağlanır.

Kimyasal Girişimler (Engellemeler)

Kimyasal girişimlerle spektral girişimlere göre daha çok karşılaşılır. Uygun koşulların seçilmesiyle bu gibi etkiler en düşük düzeye indirilebilirler.

Teorik ve deneysel veriler, bir alevin dış ceket kısmında oluşan reaksiyonların denge konumuna yakın olduğunu gösterir. Bu durumda alevin yanan gazları, termodinamik hesapların uygulanabileceği bir çözgen ortamı gibi kabul edilebilir.

Buradaki temel kimyasal reaksiyonlar arasında uçuculukları düşük maddelerin oluşması, disosiyasyon, ve iyonizasyon reaksiyonları sayılabilir.

Uçuculukları Düşük Maddelerin Oluşması

En önemli girişim analit ile uçuculuğu az olan bileşikler oluşturan anyonların neden olduğu girişimdir; bu tür bileşikler atomizasyon hızını azaltırlar. Sonuçta düşük değerler elde edilir. Örneğin, sülfat veya fosfat anyonlarının bulunduğu bir ortamda kalsiyum absorbanı azalır. Kalsiyum konsantrasyonu sabit tutulduğunda, artan sülfat veya fosfat iyonları ile absorban değeri doğrusal olarak azalır ve azalma anyon/kalsiyum oranı 0.5 oluncaya kadar sürer; bu orana ulaşıldığında absorban gerçek değerinin %30-50'sine kadar düşer ve bundan sonra anyon konsantrasyonundan etkilenmez.

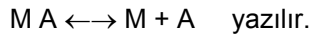
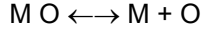
Katyon girişimi de önemli bir konudur. Örneğin magnezyum tayinin yapıldığı bir ortamda alüminyumun bulunması gerçek değerinden daha düşük sonuçlar alınmasına yol açar; Böyle bir durumda ısıya dayanıklı alüminyum-magnezyum bileşiği (belki bir oksid) oluşur.

Uçuculuğu düşük bileşiklerin sebep olduğu girişimler daha yüksek sıcaklıkta alevler kullanılarak giderilebilir. Ayrıca, "çıkarma maddeleri" denilen bazı katyonlar kullanılarak girişimci anyonların analit ile reaksiyona girmesi önlenebilir; anyonlar analit yerine bu tür katyonlarla reaksiyona girerler. Örneğin, stronsiyum veya lantanyum iyonunun fazlasının ilavesiyle kalsiyum tayininde fosfat anyonlarının girişim etkisi en düşük seviyeye indirilebilir. Bu iki katyon alüminyumun bulunduğu bir ortamda magnezyum tayininde çıkarma maddeleri olarak kullanılır. Her iki durumda da stronsiyum veya lantanyum, girişimciler ile bileşik yapan analiti bileşikten çıkararak onun yerine geçerler.

Analit ile uçucu fakat kararlı maddeler oluşturarak girişim etkileri önleyen bazı "koruyucu maddeler" vardır. Bu amaçla çok kullanılan üç koruyucu madde EDTA (etilen diamin tetra-asetik asit), 8-hidroksikinolin ve APDC(1-pirolidin-karbohidroik asit amonyum tuzu) dir. EDTA, kalsiyum tayininde alüminyum, silikon, fosfat ve sülfat girişimini önler. Kalsiyum ve magnezyum tayinlerinde alüminyumun yaptığı girişim de 8-hidroksikinolin ile giderilir.

Disosiyasyon Dengesi

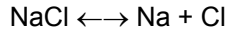
Bir alevin sıcak gaz ortamında sayısız disosiyasyon (ayrışma) ve asosiyasyon (birleşme) reaksiyonları oluşarak metalik bileşikler elementel hale geçerler. Bu reaksiyonların bazıları geri dönüşümlüdür ve termodinamik kanunlar uygulanabilir. Bu nedenle teorik olarak denge aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.



Bir alevdeki kimyasal reaksiyonların yapısı hakkında sulu çözeltilerde olduğu gibi yeterli kantitatif bilgiler yoktur. Ancak deneysel gözlemlere göre hareket edilir.

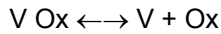
Metal oksitler ve hidroksitlerin disosiyasyon reaksiyonları bir elementin emisyon veya absorpsiyon spektrasının yapısını tayinde önemlidir. Örneğin, disosiyasyon enerjileri 5 eV dan fazla olan toprak-alkali metal oksitleri veya hidroksitlerin bulunması nedeniyle oluşan moleküler bandlar bu metallerin spektralarının kuvvetli olmalarını sağlar. Çok yüksek sıcaklıklar dışında, bu bandlar aynı metallerin atomları veya iyonlarının verdiği hatlardan daha şiddetlidir. Tersine bir durum alkali metallerin oksitlerinde görülür; bu oksitler çok fazla disosiyasyon olduklarından, çok düşük sıcaklıklarda bile bu elementlerin atom veya iyonlarının hat spektrumları moleküler (oksitler) band spektrumlarından daha yüksektir.

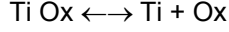
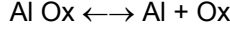
Anyonların (oksijen hariç) disosiyasyon dengeleri alev emisyonunu da etkiler. Örneğin, sodyumun hat spektrumu, ortamda HCl bulunduğunda önemli derecede azalır. Bunun açıklaması denge üzerindeki kütle-hareketi etkisiyle yapılabilir.



İlave edilen HCl klor atomlarını artırır ve bu durumda ortamdaki atomik sodyumun konsantrasyonu azalır; sonuçta hattın spektrumu düşer.

Bu tür girişime başka bir örnek alüminyumun ve titanyumun bulunduğu halde vanadyum absorpsiyon hattının şiddetinin artmasıdır. Yakıtça zengin alevlerde girişim daha şiddetlidir. Bu durum üç metalin, alevlerde bulunan O ve OH ile etkileşmesiyle açıklanabilir. Oksijenli maddeler Ox genel formülü ile gösterildiğinde bir seri denge reaksiyonu yazılabilir.

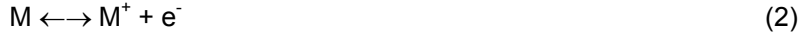




Yakıtça zengin yanma karışımlarında Ox konsantrasyonu oldukça büyüktür ve örnekte alüminyum veya titanyum bulunduğunda konsantrasyon daha da azalır. Ox konsantrasyonundaki azalma birinci denklemin sağ tarafa kaymasına, metal konsantrasyonunun ve absorpsiyonun artmasına neden olur. Yakıtça fakir yanma karışımlarında ise Ox konsantrasyonu metal atomlarının toplam konsantrasyonuna göre oldukça yüksektir. Alüminyum veya titanyum ilave edildiğinde Ox'de az bir değişiklik olur ve birinci denklemin durumunda önemli bir bozulma olmaz.

Alevlerde İyonizasyon

Atom ve moleküllerin yanma karışımlarındaki iyonizasyonu azdır, ve oksitleyici olarak hava kullanıldığında ise ihmal edilebilir düzeydedir. Yüksek sıcaklıktaki oksijen ve azot oksit alevindeki iyonizasyon önemlidir, aşağıdaki denkleme göre oluşan serbest elektron konsantrasyonu oldukça yüksektir.



M nötral bir atomu veya molekülü, M^+ iyonunu gösterir. Burada M, metal atomudur.

Reaksiyonun K denge sabiti,

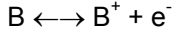
$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{e}^-]}{[\text{M}]} = \left(\frac{x^2}{1-x} \right) p \quad (3)$$

eşitliği ile verilir. [] terimleri içindeki ifadeler aktiviteler, x, M'nin iyonize olan kısmı, ve p iyonizasyondan önce gaz solventte bulunan metalin kısmi basıncıdır. Sıcaklığın K üzerindeki etkisi "Saha denklemi" ile verilir.

$$\log K = \frac{-5041 E_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6.49 + \log \frac{g_M + g_{e^-}}{g_M} \quad (4)$$

Burada E_i metalin elektron volt olarak iyonizasyon potansiyeli, T ortamın mutlak sıcaklığı, ve g her bir maddenin statistik ağırlığıdır (maddeler g'nin altında belirtilmiştir). Denklemden son terim alkali metaller için sıfır, toprak alkali metaller için de 0.6 dır. Tablo-4'de, alev emisyon spektroskopide uygulanan koşullarda bazı metallerin iyonizasyon dereceleri (hesaplanmış) verilmiştir. Sıcaklıklar, sırasıyla hava/yakıt, oksijen/asetilen, ve oksijen/siyanojen alevlerine aittir.

İyonizasyon işleminin bir denge reaksiyonu olması (ürünlerden biri serbest elektronlardır) bir metalin iyonizasyon derecesinin alevdeki diğer iyonlaşabilen metallerin bulunmasından etkilendiğini gösterir. Buna göre ortamda sadece M elementi değil de B elementi de varsa ve B aşağıdaki eşitliğe göre iyonlaşıyorsa



M nin iyonizasyon derecesi, B den oluşan elektronların kütle hareketi etkisiyle zayıflar. Bu koşullar altında iyonizasyon derecesini saptamak için B nin disosiyasyon sabiti ve kütle-dengesinden bir hesaplama yapılması gerekir.

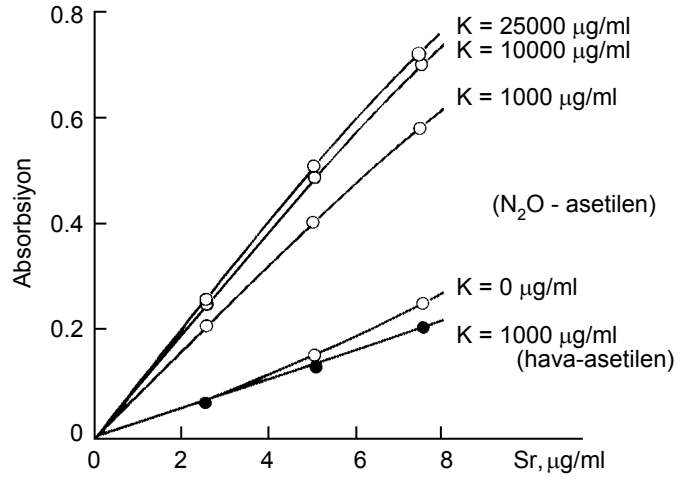
$$[e^-] = [B^+] + [M^+]$$

Alevlerde atom-iyon dengesinin bulunması, alev spektroskopisinde pek çok önemli sonuç doğurur. Örneğin, alkali metallerin (özellikle potasyum, rubidyum ve sezyum) atomik emisyon veya absorpsiyon hatlarının şiddetleri sıcaklıktan karmaşık bir biçimde etkilenir. Artan sıcaklıklar, Boltzmann denkleminde göre uyarılmış atomların artmasına neden olur; bu etkiye karşın, iyonizasyonla oluşan atomların konsantrasyonu azalır. Böylece, bazı koşullarda daha yüksek alevlerde emisyon veya absorpsiyonda azalma gözlenir. Alkali metallerin analizlerinde düşük uyarılma sıcaklıklarının kullanılması bu nedenledir.

İyonizasyon denklemlerindeki kaymalar bir "iyonizasyon durdurucu" ile önlenir. Bu tür bir madde aleve yüksek konsantrasyonda elektronlar verir ve analitin iyonlaşmasını engeller. Bu durdurucun etkisi, stronsyum için, Şekil-14'de verilen kalibrasyon eğrisiyle gösterilir. Potasyum iyonları ve elektronların konsantrasyonları arttırılarak stronsyumun iyonizasyonu azaltıldıkça eğrilerin dikliği artmaktadır. Ayrıca oksitleyici olarak hava yerine azot oksit kullanıldığında hassasiyetin arttığı da görülmektedir; bu durum azot oksit ile daha yüksek sıcaklığa ulaşıldığından plazmadaki stronsyum bileşiklerinin bozunma ve buharlaşma hızının artmasından ileri gelir.

Tablo-4: Alev Sıcaklıklarında Metallerin İyonizasyon Dereceleri

Element	İyonizasyon potansiyeli, eV	Belirli basınç ve sıcaklıkta iyonlaşan fraksiyon					
		p = 10 ⁻⁴ atm.			p = 10 ⁻⁴ atm.		
		2000 K	3500 K	5000 K	2000 K	3500 K	5000 K
Cs	3.893	0.01	0.86	>0.99	0.11	>0.99	>0.99
Rb	4.176	0.004	0.74	>0.99	0.04	>0.99	>0.99
K	4.339	0.003	0.66	0.99	0.03	0.99	>0.99
Na	5.138	0.0003	0.26	0.98	0.003	0.90	>0.99
Li	5.390	0.0001	0.18	0.95	0.001	0.82	>0.99
Ba	5.210	6 x 10 ⁻⁴	0.41	0.99	6 x 10 ⁻³	0.95	>0.99
Sr	5.692	1 x 10 ⁻⁴	0.21	0.97	1 x 10 ⁻³	0.87	>0.99
Ca	6.111	3 x 10 ⁻⁵	0.11	0.94	3 x 10 ⁻⁴	0.67	0.99
Mg	7.644	4 x 10 ⁻⁷	0.01	0.83	4 x 10 ⁻⁶	0.09	0.75

**Şekil-14: Stronsiyumun kalibrasyon eğrisine potasyum konsantrasyonunun etkisi**

Analitik Yöntemler

Atomik absorpsiyon spektroskopide hem kalibrasyon eğrileri yöntemi hem de standart katma yöntemi kullanılır.

Kalibrasyon Eğrileri

(Bak. [Kalibrasyon Metotları](#))

Teorik olarak absorbansın konsantrasyonla orantılı olması gerektiği halde çoğu zaman doğrusallıktan sapmalar olur. Bu nedenle kalibrasyon eğrilerine gereksinim vardır. Ayrıca, analizin yapıldığı zaman en az bir standardın absorbansı tekrar ölçülerek atomik buhar elde edilirken kontrol dışı kalan değişkenlerin neden olduğu hatalar saptanır. Böylece standardın orijinal kalibrasyon eğrisinden gösterebileceği sapma, örnek için elde edilen sonuçların düzeltilmesinde kullanılır.

Standart Katma Yöntemi

Standart katma yöntemi absorpsiyon spektroskopisinde çok kullanılır. Bu yöntemde iki veya daha fazla örnek çözeltisi eşit hacimlerdeki volumetrik balonlara alınır. Bunlardan biri çözeltisi ile balon hacmine tamamlanır ve absorbansı okunur. İkinci balona önce bilinen miktarda analit ilave edilir ve sonra aynı hacme seyreltilerek absorbansı okunur. Diğer balonlara da aynı şekilde bilinen miktarlarda standartlar ilave edilip, absorbans değerleri saptanarak istenildiği kadar veri toplanabilir. Eğer absorbans ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki varsa, aşağıdaki denklemler uygulanabilir.

$$A_x = k C_x \quad A_T = k (C_s + C_x)$$

Burada C_x seyreltilen örnekteki analit konsantrasyonu, C_s ilave edilen standardın konsantrasyona getirdiği artışı gösterir. A_x ve A_T ölçülen absorbans değerleridir. İki denklemin birleştirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$C_x = C_s \frac{A_x}{A_T - A_x} \quad (5)$$

Değişik miktarlarda standart ilave edilerek bir kaç çözelti hazırlanması durumunda A_T ve C_s grafiğe alınır ve elde edilen doğru $A_T = 0$ 'a ekstrapole edilerek elde edilen değer Denklem(5)'de yerine konursa $C_x = -C_s$ bulunur.

Standart katma yönteminde, örnek çözeltisindeki fiziksel ve kimyasal bazı etkenlerden kaynaklanan hatalar birbirini giderirler.

Organik Çözücülerden Yararlanma

Alev absorpsiyonu ve emisyonu piklerinin yükseklikleri düşük molekül ağırlıklı alkoller, ketonlar, ve esterlerin bulunduğu ortamlarda (su olsun veya olmasın) artar. Bu etki, nebulizer veriminin artmasıyla açıklanır; söz konusu organik maddelerin yüzey gerilimlerinin düşük olması, damlaların daha küçük olmasına ve aleve ulaşan örnek miktarının artmasına neden olur.

Organik çözücülerle daha zayıf yakıt-oksitleyici oranları kullanılarak ilave edilen organik maddenin etkisi azaltılmalıdır. Bu durumda da alev sıcaklıkları düşük olacağından kimyasal girişim olasılığı artar.

Alev spektroskopisinde organik çözücülerle çalışma, en çok analitin suda çözünmeyen bir organik madde ile çekilmesi durumunda uygulanır. Burada dithizon veya 8-hidroksikinolin gibi şelat yapıcı bir madde ile analit iyonları organik çözücüde çözünür hale dönüştürülür. Elde edilen organik ekstrakt doğrudan aleve verilir ve atomik absorpsiyonu, emisyonu veya fluoresansı ölçülür.

ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik emisyon spektroskopisi (aynı zamanda alev emisyon spektroskopisi veya alev fotometresi de denir) elementel analizlerde çok kullanılır. En yaygın kullanım yerleri, özellikle biyolojik sıvılar ve kültürlerde sodyum, potasyum, lityum, ve kalsiyum analizleridir. Kolaylığı, sürati ve kısmen de olsa girişim etkilerinin azlığı nedeniyle alev emisyon yöntemi tercih edilir. Periyodik sistemdeki elementlerin yarıya yakını bu yöntemle (farklı hassasiyetlerde) analiz edilebilirler. Bu da alev emisyon spektrofotometresinin analizlerde kullanılan en önemli cihazlardan biri olduğunu gösterir.

Alev emisyonu çalışmalarında kullanılan cihazlar, alev absorpsiyonu cihazlarına benzer, aradaki fark emisyonda alevin ışın kaynağı olmasıdır; bu nedenle oyuk katot lambası ve choppere gerek yoktur. Modern cihazların çoğu emisyon veya absorpsiyon analizlerinde kullanılacak şekilde dizayn edilmişlerdir. Atomik

emisyon analizlerinin çoğunda önceleri türbülent akışlı bekler kullanılırdı. Yeni cihazlardaki bekler çoğunlukla laminar akışlıdır.

Spektrofotometreler

Rutin olmayan analizlerde ayırma gücü $\sim 0.5 \text{ A}^0$ olan kaydedicili bir UV-görünür spektrofotometre uygundur.

Fotometreler

Alkali ve toprak-alkali metallerin rutin analizleri için basit filtreli fotometreler yeterlidir. Diğer metallerin çoğunun uyarılması düşük-sıcaklıklı alev kullanılarak önlenir. İstenilen emisyon hattı cam veya girişim filtreler ile ayrılır.

Bazı cihaz imalatçıları kan serumu ve diğer biyolojik örneklerde Na, K ve Li analizlerinde kullanılan alev fotometreleri yapmaktadırlar. Bu cihazlarda alevden gelen ışın yaklaşık olarak eşit güçlerde üç kısma ayrılır. Bunlardan her biri, bir girişim filtresi (bu filtre elementlerden birinin emisyon hattını geçirirken diğer ikisine ait olanları absorblar), foto tüpü ve bir amplifieri bulunan ayrı birer fotometrik sisteme girer. Sistemlerin çıkışları ayrı ayrı ölçülebilir. Analizlerde Li çoğunlukla bir iç standard olarak kullanılır. Bu amaçla her standard ve örneğe sabit miktarda Li konur. Na ve Li transdüseri ile K ve Li transduserinin çıkış sinyallerinin oranları analitik parametrelerdir. Böyle bir sistemin doğruluğu oldukça yüksektir. Çünkü üç hattın şiddetleri alev sıcaklığı, yakıt akış hızları ve taban ışınları gibi analitik değişkenlerden aynı derecede etkilenirler. Böyle bir çalışma örnekte Li elementi bulunmadığı halde yapılabilir.

Otomatik Alev Fotometreler

Kliniklerdeki tam otomatik fotometrelerde dönen bir örnek tablası vardır ve örnek buradan sırayla alınır, protein ve asılı taneciklerin ayrılması için diyaliz edilir, Li standardıyla seyreltilir ve aleve püskürtülür. Örnek ve kimyasal maddelerin taşınması bir döner-tip pompa ile yapılır. Örnekler hava kabarcıklarından yararlanılarak birbirinden ayrılır. Sonuçlar bir kağıt şerit üzerine kaydedilir. Her 9 örnekten sonra otomatik olarak kalibrasyon işlemi tekrarlanır.

Çok Sayıda Elementin Hızlı Analizinde Kullanılan Cihazlar

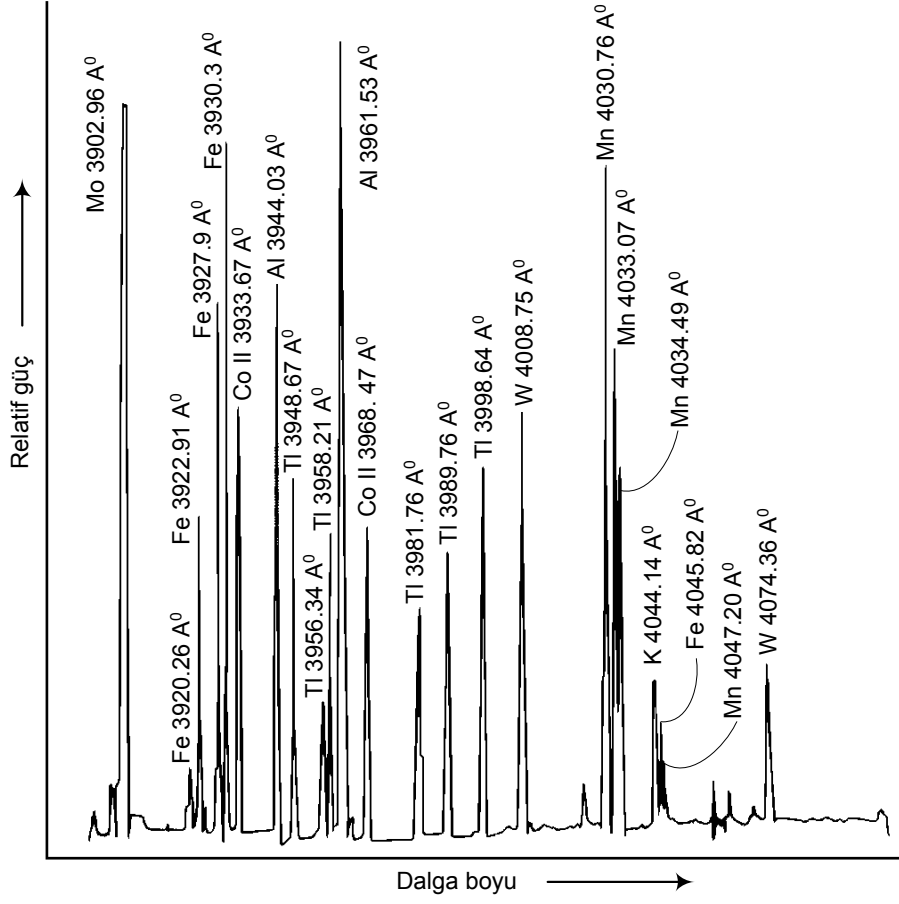
1970'li yıllarda bir örnek içindeki bir kaç elementi ardışık (ardarda) veya eşzamanlı analiz eden cihazların geliştirilmesi üzerinde yoğun çalışmalar başlatılmıştır. Bunlardan biri de Na va K analizinde kullanılan basit bir fotometredir. Çalışmalar bilgisayar kontrollü monokromatörler üzerinde yoğunlaştırılarak, çeşitli elementlerin piklerini tanımlayan dalga boylarındaki ışın gücünün ardarda ölçülmesi gerçekleştirilmiştir. Bu tip cihazlarda bir pikden diğerine geçiş için iki-üç saniye gibi çok kısa bir süre yeterli olabilmektedir. Böylece bir dakika içinde 10 kadar elementin konsantrasyonu tayin edilebilir. Bu tip cihazlar üç alev yöntemiyle de çalışabilir. Emisyon yöntemi, kaynağa gereksinim olmadığından diğerlerine tercih edilir.

"Eşzamanlı", çok sayıda element analizlerinin yapıldığı alev emisyon yöntemlerinde optik çok-kanallı analizörler kullanılır. Örneğin, her hangi bir grating monokromatör slitinin bulunduğu optik düzlem üzerine bir slikon diod vidicon tüp konur. Tüp yüzeyinin çapı, 20 nm'lik ışın bandını izleyebilecek büyüklüktedir; tüpün monokromatör merkez düzlemi boyunca yerleştirilmesiyle spektrumun 20 nm'lik (ayırma gücü ~0.14 nm) çeşitli bandları gözlenebilir. Şekil-15 de, 388.6-408.8 nm dalga boyu aralığında emisyon pikleri bulunan 8 elementin eşzamanlı spektrumu görülmektedir. Uyarıcı azot oksit/asetilen alevidir. Bu 8 analiz verileri yarım dakikadan daha az bir sürede alınmıştır, relatif hassasiyet %5 dolaylarındadır. (Relatif güç: bağıl yayım şiddetini belirtir.)

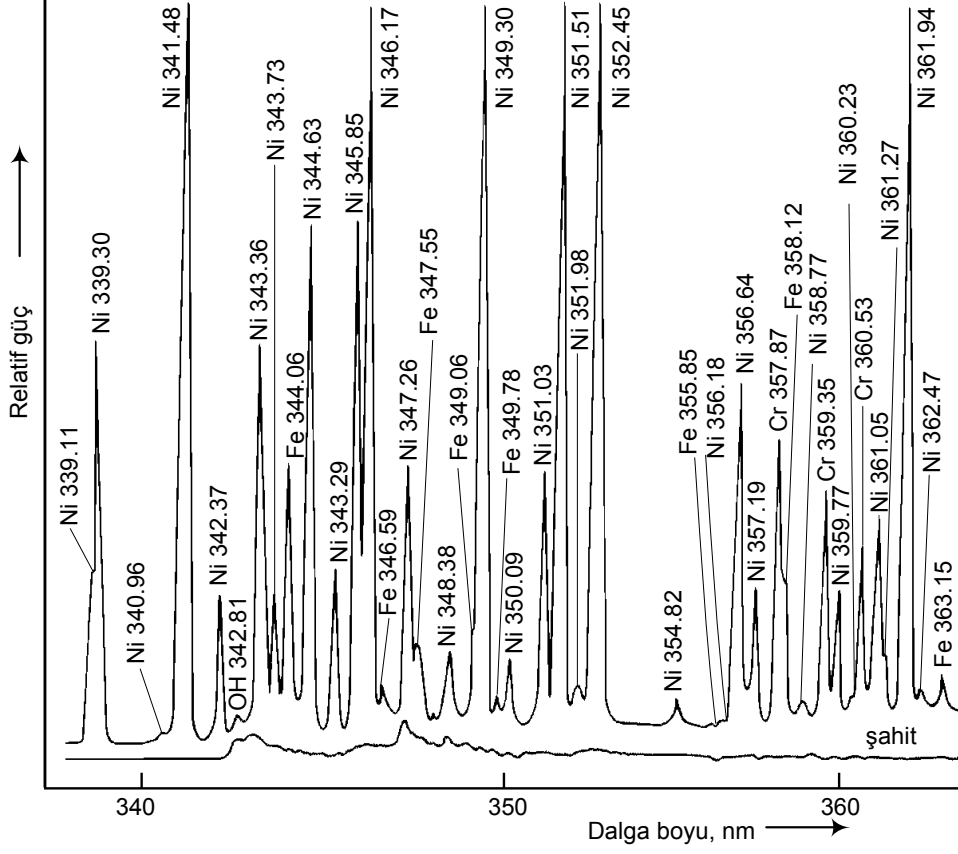
Alev emisyon spektroskopisinde karşılaşılan girişimlerler, atomik absorpsiyondaki nedenlerden kaynaklanır; ancak şiddetleri birbirinden farklıdır.

Spektral Hat Girişimi (Engellemesi)

İki atomik absorpsiyon pikinin üst üste düşmesi (bu durumda birbirini engellerler) sadece piklerin dalga boyları arasında 0.1 Å kadar küçük bir farklılık olması halinde gözlenir; böyle bir durumla ise nadiren karşılaşılır. Burada spektral seçicilik, monokromatörün yüksek ayırma gücünden çok, kaynağın verdiği dar hat özelliğinin bir sonucudur. Oysa atomik emisyon spektroskopide seçicilik tümüyle monokromatöre bağlıdır; bu nedenle de piklerin üst üste düşmesiyle doğan engelleme atomik emisyonda daha büyüktür. Şekil-16'da demir, nikel ve krom geçiş elementlerinin emisyon spektrumu görülmektedir. Burada bazı ayrılmamış piklerin bulunduğu ve bu elementlerden herhangi birinin analizinde spektral girişim ile karşılaşılabilceğinin bilinmesi gerekir.



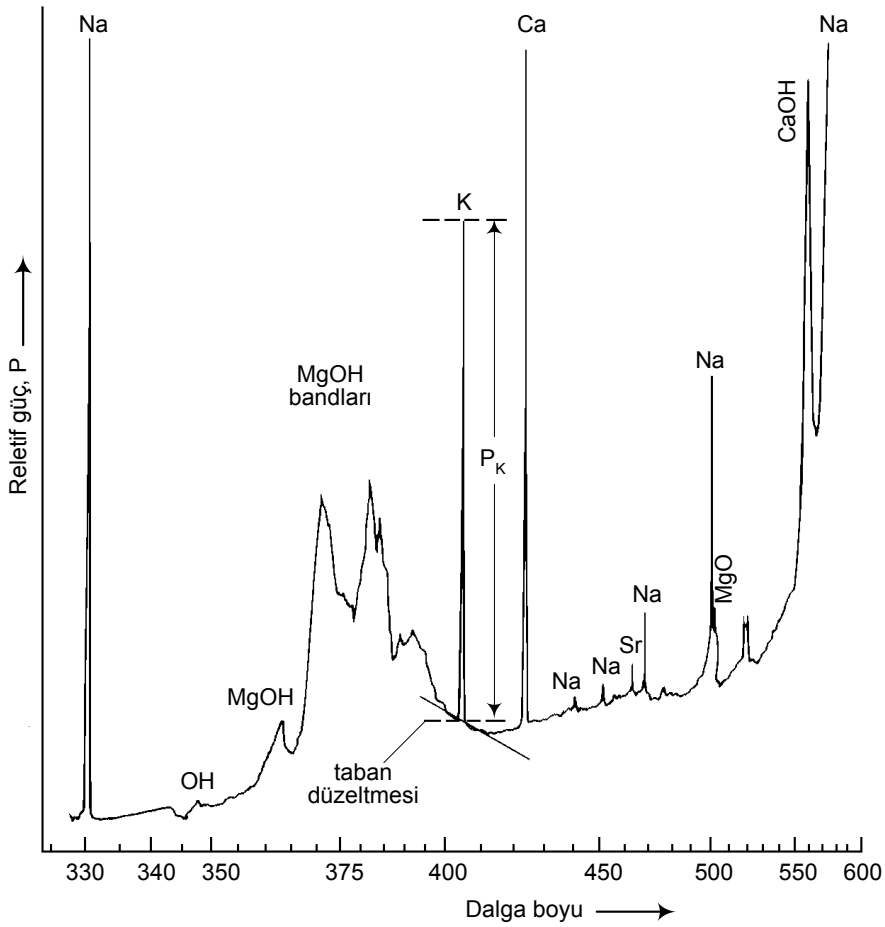
Şekil-15: Çok elementli alev emisyon spektrumu; 388.6-408.6 nm aralığında



Şekil-16: 600 ppm Fe, 600 ppm Ni ve 200 ppm Cr içeren bir örneğin kısmi oksihidrojen alev emisyon spektrumu

Band Engellemesi; Zemin (Background) Düzeltmesi

Emisyon hatları çoğunlukla, örnek, yakıt, veya oksitleyiciden oluşan oksitler veya diğer moleküler tanecikler tarafından emitlenen bandlar üzerine düşerler (Şekil-17). Şekilde görüldüğü gibi band emisyonu için, analit pikinin başladığı ve bittiği iki ucunda, bir kaç angström birimlik bölgede zemin düzeltmesi yapılır. Kaydedicisi bulunmayan cihazlarda ise pikin iki ucunda ölçme yapılması yeterlidir. Bu iki değer ortalama alınarak toplam pik yüksekliğinden çıkarılır.



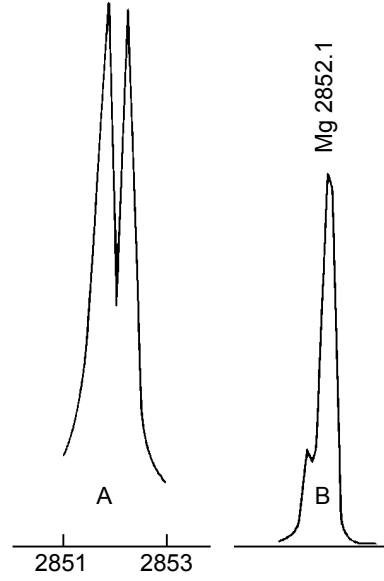
Şekil-17: Doğal salamuranın alev emisyon spektrumu; zemin (taban) düzeltmesi yöntemi uygulanmıştır

Kimyasal Girişimler (Engellemeler)

Alev emisyonu çalışmalarında karşılaşılan kimyasal girişimler, alev absorpsiyonu yöntemlerinde karşılaşılanlarla aynıdır. Alev sıcaklığının bilinçli olarak seçilmesi ve koruyucu, uzaklaştırıcı, ve iyonizasyon önleyiciler kullanılarak bu sorunlardan kurtulunmaya çalışılır.

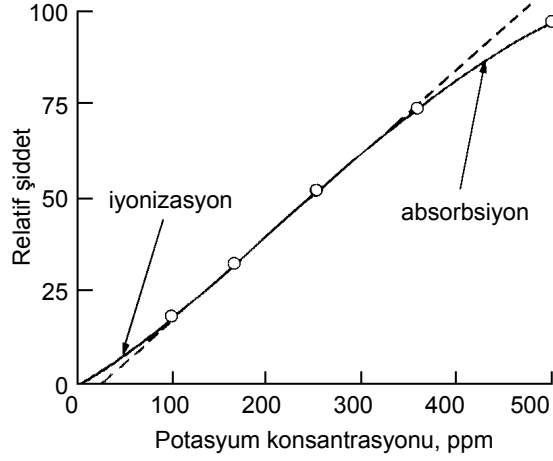
Öz Soğurma (Kendini - Absorblama)

Bir alevin merkezi dış çevresinden daha sıcaktır; bu nedenle merkezde oluşan atomlar, yüksek konsantrasyonda uyarılmamış atomlar içeren daha soğuk bir bölge ile çevrilmişlerdir; sonuçta soğuk tabakadaki atomlar rezonans dalga boylarını absorblarlar (öz soğurma). Emisyon hattının Doppler genişlemesi, buna karşı gelen rezonans absorpsiyon hattının genişlemesinden daha büyük olur, yine de tanecikler daha sıcak-emisyon bölgesinde, daha hızlı hareket ederler. Böylece, öz soğurma, bir hattın merkezini kenarlarına kıyasla daha fazla değiştirir. En şiddetli halde ise merkez, kenarlardan daha az şiddette olur, hatta kaybolabilir; sonuçta emisyon maksimumu kendini-çevirerek iki pik oluşur. Şekil-18' kendi kendini absorpsiyon ve kendini-çevirme olayını göstermektedir.



Şekil-18: A, yüksek konsantrasyonda Mg (200 µg) bulunduğu ters dönme, B 100 µg Mg'un normal spektrumu

Öz soğurma çoğunlukla analitin konsantrasyonunun yüksek olması durumunda ortaya çıkar. Bu gibi hallerde analiz için rezonans olmayan hatlar kullanılır; çünkü bu hatlar aynı etkiye uğramazlar.



Şekil-19: Potasyumun kalibrasyon eğrisinde iyonizasyon ve kendi kendini absorblamanın etkileri

Öz soğurma ve iyonizasyon, bazan üç bölge S şeklinde emisyon kalibrasyon eğrileri verirler. Potasyumun orta derecelerdeki konsantrasyonlarında, ışının şiddeti ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki gözlenir (Şekil-19). Düşük konsantrasyonlarda doğrunun hafifçe eğilmesi alevdeki iyonizasyon derecesinin artmasından kaynaklanır. Diğer taraftan, yüksek konsantrasyonlarda doğrudan negatif bir sapma gözlenir ki bu durum da kendi kendini absorblama özelliğinden dolaydır.

Alev emisyon spektroskopide uygulanan analitik yöntemler, daha önce görülen atomik absorpsiyon uygulamalarına benzer. Bunda da hem kalibrasyon eğrileri, hem de standart katma yöntemleri kullanılır. Ayrıca alevdeki değişiklikleri giderebilmek için iç standartlar da kullanılabilir.

Atomik Emisyon ve Atomik Absorbsiyon Yöntemlerinin Kıyaslanması

Çok geniş bir kullanım alanı olan bu iki alev yönteminin avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır. Kıyaslamalar, çok sayıda elementin analiz edildiği çok maksatlı spektrofotometreler için geçerlidir.

1. Cihazlar: Emisyon yöntemiyle çalışan cihazların en önemli avantajı alevin kaynak görevi yapmasıdır. Tersine, absorbsiyonda her element (veya bir grup element) için özel bir lamba gerekir. Diğer taraftan, bir absorbsiyon cihazının monokromatörünün çok üstün kalitede olmasına gerek yoktur, çünkü yüksek seçicilik, oyuk (hallow) katot lambasından çıkan dar hatlarla sağlanır.
2. Operatörün Yeteneği : Emisyon yöntemlerinde dalga boyu, örneğin alevin neresinde bulunması gerektiği, ve yakıt/oksitleyici oranı gibi kritik ayarların önemi nedeniyle operatör yeteneği önemli bir faktördür.
3. Zemin Düzeltmesi: Örnekteki maddelerden kaynaklanan band spektralarını gidermek için uygulanan zemin düzeltmesi işlemi emisyon yöntemlerinde daha kolay ve daha doğru olarak yapılabilir.
4. Duyarlık ve Doğruluk :Deneyimli operatörlerin çalışmalarında her iki yöntemin de hassasiyet ve doğruluğu aynıdır ($\pm 0.5-1$). Operatörün deneyiminin azsa atomik absorbsiyon yönteminde başarı daha yüksek olur.
5. Girişimler: İki yöntemde de benzer kimyasal girişimlerle karşılaşılır. Atomik absorbsiyonda spektral hat girişimleri daha azdır. Emisyonda bu tip girişimlerin daha fazla olmasına karşın, bunların kolayca yok edilebilmeleri mümkündür. Spektral band girişimleri zemin düzeltmesi ile giderilebilir.
6. Tayin Sınırları: Tablo-5'de iki yöntemin tayin edilebileceği elementler ve duyarlılıkları gösterilmiştir.

Tablo-5: Alev Absorbsiyonu ve Alev Emisyonu Yöntemlerinde Çeşitli Elementler İçin Tayin Sınırlarının Kıyaslaması

Alev Absorbsiyonu daha duyar	Duyarlılıklar aynı	Alev Emisyonu daha duyar
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

ATOMİK FLUORESANS SPEKTROSKOPİSİ

1966'dan bu yana atomik floresans spektroskopinin ilkeleri ve uygulamaları üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Çalışmalar bu yöntemin (özellikle alevsiz çalışmaların uygun bulunduğu) 5-10 element için diğer iki alev yöntemine göre daha hassas olduğunu göstermiştir. Pek çok element için ise atomik floresans yönteminin hassasiyeti pek iyi değildir ve ancak düşük konsantrasyonlarda uygulanabilir. Ayrıca floresans cihazları çok karmaşık ve bu nedenle de gerek satış fiyatı ve gerekse bakımı oldukça pahalıdır.

Cihaz

Atomik floresans cihazında zayıf bir kaynak, bir atomizer (alevli veya alevsiz), bir monokromatör veya bir girişim-filtre sistemi, bir dedektör, ve bir sinyal-çalıştırma sistemi bulunur. Kaynağın dışındaki diğer kısımlar bu bölümde daha önce tarif edilen aynı fonksiyonlu parçalara benzer özelliktedir.

Atomik floresans ölçmelerinde sürekli bir kaynak tavsiye edilir. Ancak bir atomik hat genişliği kadar dar bir bölgeyi kapsayan sürekli bir kaynağın çıkış gücü çok düşüktür ve yöntemin hassasiyetini azaltır.

Bilinen oyuk (hallow) katot lambaları (sürekli olarak çalıştırılır) floresans analizler için gerekli ışın gücünü veremezler. Bu lambalara kısa periyotlarda büyük akımlar verilerek şokla çok şiddetli ışın enerjileri elde edilebilir. Ancak lambaların tahrip olmaması için periyodların ve akımın miktarında dikkatli olunması gerekir.

Fluoresansı algılayacak dedektör sadece şok uygulandığı sırada devrede olmalıdır.

Fluoresans ölçmeleri için gerekli ışın gücünü verebilecek gaz-boşaltma lambaları da vardır; bunlar alkali metaller, civa, kadmiyum, çinko, talyum, ve galyum gibi çok uçucu bazı elementlerin tayininde kullanılabilir.

Elektrodsuz boşalım lambaları da çeşitli elementler için çok şiddetli hat veren kaynaklardır. Bu lambalarda yaklaşık 1 torr basınçlı bir inert gaz ile analizi yapılacak elementin bir tuzu veya kendisi bulunur. Uyarılma, tüp bir mikro dalga alana konularak sağlanır; mikro dalga alan bir anten veya yansıtıcı ile oluşturulur.

Atomik fluoresans çalışmalarda kaynak olarak ses dalgaları veren lazerlerin kullanılmasına da başlanmıştır.

Atomik fluoresans spektroskopide karşılaşılan girişimler, absorpsiyon spektroskopide karşılaşılanlarla aynı tipte ve hemen hemen aynı büyüklüktedir.

Atomik fluoresans yöntemleri yağlama yağları, deniz suyu, grafit, ve zirai ilaçlarda bulunan metallerin analizlerinde kullanılır.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981