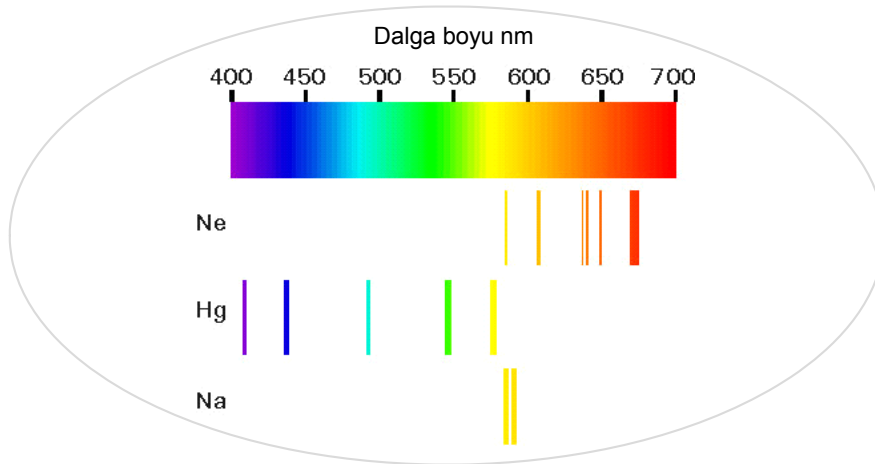
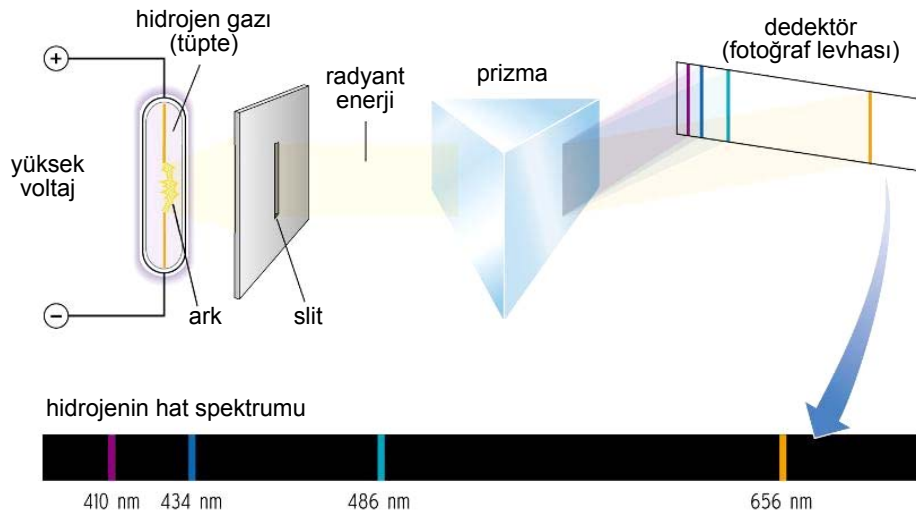


EMİSYON SPEKTROSKOPİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz



"Emisyon spektroskopisi" terimi, alev ve fırınlardan sağlanan enerjiye göre daha yüksek enerji veren uyarıcı kaynakların kullanıldığı bir tür atomik spektroskopiyi tanımlar. Emisyon çalışmalarında önceleri iki tip kaynak kullanılırdı, elektrik arki ve elektrik kıvılcımı. 1970'li yıllarda "argon plazma kaynağı" geliştirilerek klasik ark ve kıvılcım kaynaklarının en iyi özellikleri birarada toplandı. Böylece 1977 yılından sonra emisyon yöntemleri üzerindeki çalışmalar yoğunlaştırılarak argon plazma kaynaklı yeni cihazlar üretilmeye başlandı.

Ark ve kıvılcım emisyon yöntemleri 1930'lardan önce kullanılmaya başlanmıştır. 70 den fazla metalin (veya metal bileşiğinin) analizinde geniş bir uygulama alanı olan bu yöntemde seçicilik ve hassasiyet oldukça yüksek düzeydedir (ppm veya ppb seviyelerde). Ark ve kıvılcım emisyonunun, alev yöntemlerine göre bazı avantajları vardır bunlardan biri emisyonunda örnek miktarının çok çok az olmasıdır; çünkü uyarma doğrudan sıvı, toz, metal, cam, v.s, gibi madde üzerinde yapılır. İkinci avantaj uygulanan yüksek enerjilerde elementler arası girişimin azalmasıdır. Bir diğer avantaj tek bir uyarma koşullarında, pek çok element için çok iyi bir spektranın alınabilmesidir; bunun tabii bir sonucu olarak düzinelerle elementin spektrası "aynı anda" kaydedilir. Bu özellik az miktarlardaki örneklerdeki çok sayıda elementin analizine olanak verdiği için önemlidir. Tersine, optimum alev uyarma koşulları elementten elemente değişir; bazı elementler için yüksek derecelere gereksinim olduğu halde, bazıları için düşük dereceler istenir. Bazı analizlerde indirgenme koşulları daha iyi sonuç verir, bazılarında oksitleyici ortamlar önemli olur. Sonuçta, optimum hat şiddetinin elde edildiği alev bölgesi elementten elemente değişir. Çalışma koşullarındaki bu hassasiyet alev yöntemleriyle aynı anda ve çok sayıda elementin analizinin yapılmasını zorlaştırır.

Ark veya kıvılcım spektroskopisinin, alev spektroskopisine göre bazı dezavantajları da vardır; bir çok analizde alev yöntemlerinin kullanılması da bu nedenledir. Ark ve kıvılcım spektroskopisi cihazları çok pahalıdır. Spektra fotoğraf şeklinde alınır. Fotoğrafın banyo edilmesi ve levha veya filmin okunması için gereken zaman, bir fotoelektrik dedektör ile spektral verilerin doğrudan alınmasına kıyasla oldukça uzundur. Tabii ki doğrudan okumalı fotoelektrik ark ve kıvılcım cihazları da vardır ve bunlarla iki düzineden daha çok sayıda elementin analizi birkaç dakika içinde yapılabilir; ancak bunlar pek çok laboratuvarın sahip olamayacağı kadar pahalı cihazlardır. Ayrıca, ark ve kıvılcım kaynaklı emisyon spektroskopisinde ışın şiddetinin kararlılığında karşılaşılan sorunlar nedeniyle kantitatif analiz olanakları sınırlıdır. Çok dikkatli ve titiz çalışılması halinde relatif hata %1-2 ye düşer; kararsızlık %10-20 veya daha yüksek seviyelerdedir. Eser miktarlardaki tayinlerde

hatalar pek önemli olmaz ve büyüklüğü diğer yöntemlerdeki değerlerden fazla değildir. Örnekteki ana maddenin tayininde, ark ve kıvılcım spektroskopisinde alev spektroskopileriyle kıyaslanabilir sonuçlar alınır.

Plazma yöntemleri, klasik emisyon yöntemlerinin tüm avantajlarına sahiptir. Mineraller veya filizler gibi toz halindeki örneklerin analizlerinde farklı bir durumla karşılaşılır; bu tip maddelerin doğrudan plazma uyarılması ile tayini için henüz bir yöntem geliştirilememiştir. Bunlar ancak uygun bir çözücüde çözülerek analiz edilebilmektedir. Plazma uyarılması, alev uyarmasının tüm avantajlarını taşır. Bu durum yakın bir gelecekte plazma spektroskopisinin, kullanımı en yaygın bir cihaz olmasını sağlayacaktır.

Analitik emisyon spektroskopisindeki ana sorun kaynağın, maddeyi tanımlayan hatların şiddeti ve görünümü (şekli) üzerindeki büyük etkisidir.

Kaynak iki görev yapar:

- Birincisi örneğin buharlaşması (gaz fazı) için yeterli enerjiyi vermektir; bu işlemde buhardaki elementlerin dağılımının, konsantrasyonu (veya örnekteki dağılımı) tanımlayacak homojenlikte olması gerekir.
- Kaynağın ikinci görevi ise gaz fazı içindeki elementer taneciklerin elektronik uyarılmalarını sağlayacak yeterli enerjiyi vermesidir.

Bir elektrik arki, kıvılcımı, veya argon plazması tarafından oluşturulan emisyon, üç tip üst üste düşen spektra verir. Bunlardan birincisi "sürekli zemin (background) ışınması" spektrasıdır. Ark ve kıvılcım kaynaklarında bu ışın, ısıtılan elektrotlardan ve (belki de) elektrot yüzeylerinden kopan taneciklerden çıkarılır (emitlenir). Zemin ışınının frekans dağılımı sıcaklığa bağlıdır ve bir siyah cisim (black body) ışınına benzer.

"Band spektrası", bazı dalga boyları bölgelerinde gözlenir ve yerleşimleri birbirine çok yakın olan bir seri hattın birleşmesiyle oluşur. Bu tip emisyon buhar halindeki moleküler maddelerden kaynaklanır; nedeni titreşim enerji seviyelerinin elektronik seviyelerin üstüne çıkmasıdır.

Azot bulunan bir atmosferde karbon elektrotlar kullanıldığında, CN radikalleri nedeniyle daima siyonejen bandı gözlenir. Yüksek silikon konsantrasyonu içeren örnekler SiO dan dolayı ilave bir moleküler band spektrumu verirler. Keza OH

radikalleri de band spektrumu veren bir kaynaktır. Bu bandlar, gözlenmek istenen hat spektralarını kapatıyorsa gerekli önlemler alınarak çıkmaları önlenmelidir.

Emisyon spektroskopisi, uyarılmış atomların verdiği hat spektralarına dayanır. Bu spektranın yapısı ve kaynak bir önceki bölümde incelenmişti.

Ark, kıvılcım ve plazma kaynakları, daha yüksek enerjili olmaları nedeniyle atomik spektroskopide elde edilenden daha çok sayıda hat verirler. Ark kaynaklarının verdiği enerji, kıvılcım kaynaklarının enerjisine göre daha düşüktür; bunun doğal sonucu olarak, bir ark spektrumunda nötral atom hatları daha fazla bulunur. Diğer yandan, uyarmanın bir kıvılcım ile yapılması sonucunda elde edilen spektra daha çok uyarılmış iyonların hatlarını içerir. Benzer şekilde, plazma spektralarında hatların çoğu atomlara değil iyonlara aittir.

ARK VE KIVILCIM KAYNAKLARI

Ark ve kıvılcım kaynaklarında örneğin uyarılması, bir çift elektrotun arasındaki yarıktan (açıklık) olur. Elektrotlar ve yarıktan elektrik akımı geçirildiğinde örnek atomize olur ve oluşan atomlar daha yüksek elektronik hollere uyarılırlar.

Örnek Verilmesi

Ark ve kıvılcım kaynaklı spektroskopide katı veya sıvı örneklerle çalışılır; örnek elektrotlardan en az birinin yüzeyi üzerinde düzgün bir şekilde dağıtılmalıdır (bu elektrot kaynak görevi yapar).

Metal Örnekler

Örnek bir metal veya alaşım ise elektrotlardan biri veya her ikisi birden aynı metalden yapılır. En ideal elektrot silindirik çubuk şeklinde olanıdır; çapı 1.1/8 - 1.1/4 inç aralığındadır ve bir ucu sivriltilmiştir. Bazı örnekler için elektrotun birinin parlatılmış, düz yüzeyli büyük bir metal parçası, diğerinin ise bir grafit veya metal çubuk olması daha uygundur.

İletken Olmayan Örnekler İçin Kullanılan Elektrotlar

İletken olmayan maddelerin analizinde, örnek, emisyon spektrumu analizi engellemeyen bir elektrot üzerine yerleştirilir. Bu tip uygulamalarda C ideal bir elektrot malzemesidir. Yüksek saflıkta elde edilebilir, ısıya dayanımı iyidir ve şekillendirilebilir.

Çeşitli büyüklük ve şekillerde karbon elektrotu üretilmektedir. Elektrotlardan biri, bir ucu içinde küçük bir oyuk bulunan silindirik bir çubuk şeklinde yapılır; örnek bu oyuk içine konur. Diğer elektrot uç kısmı hafifçe yuvarlatılmış sivri bir karbon çubuktur. Bu şekil, çok kararlı ve her defasında birbirinin aynı (belirli sınırlar içinde) özellikte ark veya kıvılcım elde edebilmek için geliştirilmiş özel bir şekildir.

Örnekleri tutmada gümüş veya bakır çubuklar da kullanılabilir; böyle bir durumda bu metallerin analizleri yapılamaz. Bu elektrotların yüzeyleri her analizden sonra temizlenmeli ve tekrar orijinal şekli verilmelidir.

Çözeltilerdeki Maddelerin Uyarılması

Çözeltilerde bulunan maddelerin veya sıvı örneklerin uyarılması için çeşitli yöntemler uygulanır. Çok kullanılan bir yöntemde, ölçülen miktarda bir çözelti bir grafit veya metal elektrotun yüzeyi içindeki küçük bir kaba konularak buharlaştırılır. Veya poröz grafit bir elektrot çözeltiye daldırılarak madde ile doygun hale getirilir ve kullanmadan önce kurutulur.

Ark Kaynakları ve Ark Spektrası

Bir spektrokimyasal analizde kullanılan ark kaynağı, birbirinden 20 mm kadar uzakta bulunan bir çift grafit veya metal elektrotla hazırlanır. Ark, düşük akımlı bir kıvılcımla başlatılır, bu durumda hemen oluşan iyonlar elektrotların arasındaki boşlukta akım iletimini sağlarlar. Ark bir kere çaktığında, ısı iyonizasyon akımı devam ettirir. Başka bir yöntemde, arkın başlatılması, elektrotların bir araya getirilerek iyonizasyon için gerekli ısıyı sağlamasıyla yapılır; sonra elektrotlar birbirinden uzaklaştırılır. Tipik bir arkda akım 1-30 A aralığındadır. Bir doğru akım kaynağında açık devre voltajı 200V civarındadır; AC kaynağının voltajı 2200-4400V aralığında bulunur.

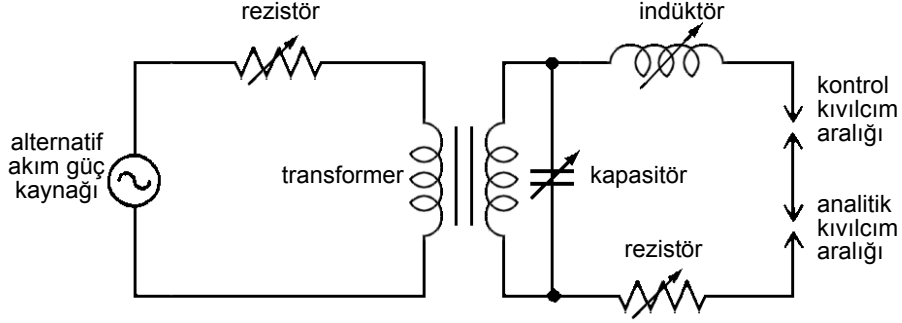
Bir arkdaki elektrik, ısı iyonizasyonla oluşan iyonlar ve elektronların hareketi ile taşınır; ark boşluğundaki atomların bu harekete karşı gösterdiği direnç sonucunda sıcaklık yükselir. Bu nedenle ark sıcaklığı plazmanın bileşimine, plazmanın bileşimi de örnek ve elektrotlardan atomik taneciklerin oluşum hızına bağlıdır. Bir örneğin atomlarına disosiyasyon olması ve bir ark içinde buharlaştırılmasının nasıl bir yol izlediği hakkında fazla bilgi yoktur. Deneysel verilere göre çeşitli maddelerin buharlaşma hızları büyük farklılıklar gösterir. Bazı maddelerin spektralleri önce görülür, sonra kaybolur; bazılarının spektralleri ise bir süre sonra maksimum şiddete ulaşırlar. Bu gözlemlere göre plazmanın bileşimi ve buna bağlı olarak da sıcaklığı zamanla değişmektedir. Plazma sıcaklığı 4000-5000 K arasında bulunur.

Bir ark ile ulaşılabilen doğruluk, bir kıvılcım ile ulaşılabilene göre zayıf, bir plazma veya alev ile elde edilenden ise çok daha zayıftır. Oysa diğer yandan, bir örnekteki eser miktardaki elementlerin tayininde ark kaynağı, kıvılcım kaynağına göre daha hassastır. Ayrıca, sıcaklığının çok yüksek olduğundan alev spektroskopisinde karşılaşılan kimyasal girişimler çok azdır. Bu nedenlerden ark kaynağı eser elementlerin (kantitatif ve kalitatif) analizlerinde tercih edilir.

Kıvılcım Kaynakları

Bir Kıvılcımın Oluşturulması

Şekil-1'de bir kıvılcım aralığına alternatif akım veren bir elektrik devresi görülmektedir. Transformer, hat gücünü 15000-40000 V'a kadar yükseltir ve bununla kapasitör doldurulur. Potansiyel, Şekil-1'de sağ taraftaki iki hava aralığını kırabilecek kadar yükseldiğinde bir seri salınımla deşarj olur. Voltaj düşer; düşüş kapasitörün aralıklara akım yükleme gücü kalmayınca kadar devam eder ve sonra aynı işlem tekrarlanır. Deşarj akımı ve frekans, kondansatör, indüktör ve direncin büyüklüğü ile saptanır; bu parametreler zemin (ışın) şiddetini olduğu kadar nötral atom ve iyon hatlarının relatif şiddetlerini de etkiler.



Şekil-1: Bir yüksek voltaj kıvılcım kaynağı güç devresinin şematik görünümü

Kıvılcım kaynaklarının çoğunda seri bağlı bir çift kıvılcım aralığı kullanılır (Şekil-1). Bunlardan analitik aralık, örneği içeren bir çift karbon veya metal elektrotla oluşturulur. Kontrol aralığı, düzgün bir şekilde yuvarlatılmış ve hassas yerleştirilmiş, üst kısmından hava üflenen elektrotlarla hazırlanmıştır. Analitik aralığın koşulları çalışma boyunca sürekli olarak değişir. Buna bağlı olarak da elektrotlar arasındaki mesafe ayarlanır; bu nedenle voltaj kopması, daha kararlı olan kontrol aralığı ile yapılır. Kontrol aralığının çalışmasını sabit koşullarda tutabilmek için hava soğutması uygulanır; böylece daha yüksek hassasiyette analitik sonuçlar alınması sağlanır.

Yüksek-voltaj kıvılcım yöntemi ile elde edilen ortalama akım, arkla elde edilenden daha azdır, bir amperin ondalık kesirleri kadardır. Diğer yandan, boşalmanın başlangıç fazında 1000 amperi aşan ani bir akım oluşur; bu durum, kıvılcım boşluğu toplam alanının çok küçük bir bölümünden oluşan dar bir sütunun taşıdığı elektrikten kaynaklanır. Bu sütun 40000K gibi çok yüksek bir sıcaklıktadır. Bu nedenle, bir kıvılcım kaynağının ortalama elektrot sıcaklığı bir ark kaynağındakinden daha düşük olduğu zaman sütunun enerjisi bir kaç kat daha artar. Sonuç, yüksek voltajlı kıvılcımda bir arka kıyasla iyonik spektra elde edilme olanağının çok daha yüksek olmasıdır.

Lazer Uyarması

Pulslu (çarpmalı) rupy (çok saf Al_2O_3 kristalleri) lazeri, bir örnek yüzeyinin küçük bir alanına yüksek enerji vererek atomizasyon ve emisyon hatlarının uyarılmasını

sağlar. Böyle bir kaynak, zemin şiddetinin çok yüksek olması, öz soğurma ve zayıf şiddetli hatlar vermesi nedenlerinden ideal bir kaynak değildir. Daha iyisi lazer mikroproblardır. Bunlarda, iki grafit elektrot arasındaki aralıkta bulunan örnek lazerle buharlaştırılır; lazer, bir kıvılcım uyarma kaynağı gibi çalışır. Cihaz, iletken olmayan maddeler için de uygundur ve çapı $< 50 \mu\text{m}$ olan bir noktanın yüzey analizinde kullanılabilecek özellikler taşır.

ARGON PLAZMA KAYNAKLARI

Bir plazma, atomik veya moleküler maddelerin iyonik halde bulunduğu bir gaz karışımı olarak tarif edilir. Emisyon analizlerinde kullanılan plazmada argon iyonları ve atomları bulunur. Böyle bir ortama bir örnek injekte edildiğinde, 10000 K dolaylarındaki yüksek sıcaklık nedeniyle atomizasyon olur. Plazmada bulunan argon iyonları bir dış kaynaktan yeteri kadar güç absorblayarak iyonizasyon için gerekli yüksek ısının devamını sağlar ve böylece plazmanın kararlılığı da sürdürülür.

Argon plazma spektroskopisinde üç güç kaynağı kullanılmaktadır. Bunlardan biri, bir argon akımı içindeki elektrotlar arasında bir kaç amperlik akım sağlayabilecek bir doğru akım elektrik kaynağıdır. İkinci ve üçüncü kaynaklar güçlü radyo frekansları ve mikrodalga frekanslı jeneratörlerdir, argon bu dalgaların içinden akar. Bu üç kaynaktan hassasiyetin en yüksek engellemelerin en düşük olduğu kaynak radyo frekanslı kaynaktır. Bu tip kaynaklara "indüksiyonla birleştirilen plazma" kaynakları denir.

İndüksiyonla Birleştirilen Plazma Kaynağı

İndüksiyonla birleştirilen bir plazma kaynağının şeması Şekil-2'de görülmektedir. Sistem, merkezleri aynı olan içice geçmiş üç kuvarz tüpten oluşmuştur ve aralarından 11-17 lt/dakika'lık bir hızla argon gazı akar. En geniş tüpün çapı 2.5 cm dolaylarındadır. Bu tüpün üst kısmı suyla-soğutulan bir indüksiyon bobini ile sarılmıştır; bobine bir radyo frekansı jeneratörü ile güç verilerek 27 MHz'de 2 kW lik bir enerji sağlanır. Akan argonun iyonizasyonu bir Tesla sarımından alınan kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyonlar ve bu işlemle çıkan elektronlar indüksiyon bobininin verdiği değişken (dalgalanan) magnetik alanla etkileşir (Şekil-2, H). Bu etkile-

şim sonucunda sarım içindeki iyonlar ve elektronlar kapalı halka şeklinde gösterilen kısımlara akarlar; bu harekete karşı olan direnç ısınmaya yol açar.

Plazmanın bu şekilde oluşturulan sıcaklığı, dış kuvarz silindirden ayrılması için gerekli ısı enerjisi verebilecek kadar yüksektir. Ayrılma, Argonun tüp duvarlarına teğet olarak akıtılmasıyla sağlanır (Şekil-2, Ar plazması girişi); akım hızı 10-15 lt/dak dır. Teğet akış merkezdeki duvarların iç kısmını soğuturken plazmayı da radyal olarak merkezileştirir.

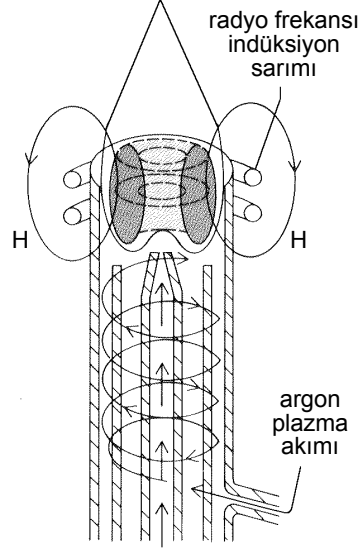
Örnek İnjesiyonu

Örnek (bir aerosol, buhar veya ince bir toz), tüplerin tepesindeki sıcak plazma içine, merkez kuvarz tüpe 1 lt/dakılık hızla akan Ar akımıyla taşınır.

Örnek injesiyonunda en çok kullanılan cihaz, alev nebulizörlerine benzer (Şekil-3). Burada örnek, argon akımı ile sis şekline getirilir ve çok iyi dağıtılmış bu damlacıklar plazmaya taşınır. Sıvı ve katı örnekler de ultrasonik nebulizörler ile aeresole dönüştürülürler. Örnek vermede kullanılan diğer bir yöntemde bir tantal şerit üzerinde konsantre edilen örnek büyük bir akımla gazlaştırılarak argon akımıyla plazmaya gönderilir.

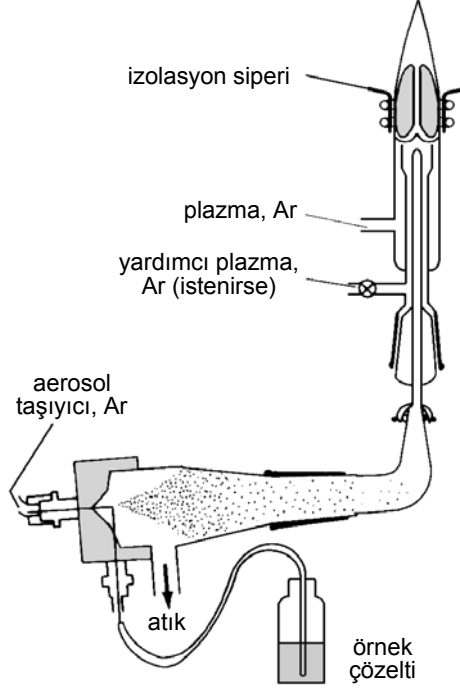
Plazmanın Görünümü ve Spektra

Tipik bir plazmada, çok şiddetli, parlak beyaz, şeffaf olmayan ve üstünde alev şeklinde kuyruğu bulunan bir göbek (core) vardır. göbek tüpün bir kaç mm üstünde bulunur, yekpare bir enerji demetidir ve enerjisi argonun atomik spektrumu üzerine düşer. Bu enerji demetinin kaynağı, argon ve diğer iyonların elektronlarla yeniden birleşmesidir. göbeğin ~10-30 mm üstünde demetin parlaklığı azalır ve plazma optik olarak geçirgen hale döner.



örnek, argonda aerosol veya buhar halinde

Şekil-2: Tipik bir indüksiyonla birleştirilen plazma kaynağı



Şekil-3: Bir plazma kaynağına örnek injeksiyonunda kullanılan tipik bir nebulizer

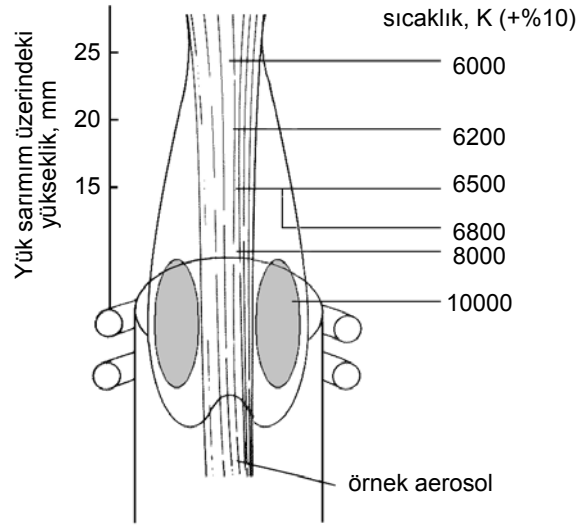
Spektral gözlemler çoğunlukla indüksiyon sarımından 15-20 mm kadar bir yükseklikte yapılır. Burası taban ışınında Ar hatlarının bulunmadığı ve analiz için en uygun olan bölgedir. Plazmanın bu bölgesindeki en hassas analit hatlarının pek çoğu, Ca(I), Ca(II), Cd(I), Cr(II), Mn(II) gibi iyonlar şeklinde bulunur.

Analitin Atomizasyonu ve İyonizasyonu

Şekil-4'de plazmanın çeşitli bölgelerindeki sıcaklıklar gösterilmiştir. Örnek atomlarının gözlem noktasına ulaşması için 6000-8000 K sıcaklığında 2 ms'lik alıkonma (residens) zamanı yeterlidir. Bu süre ve sıcaklıklar, alev yöntemlerindeki sıcak bölgede (asetilen/azot oksit) hemen hemen iki kattır. Plazmadaki bu koşullar nedeniyle atomizasyon daha tamdır ve disosiyasyon reaksiyonlarının yol açtığı girişim sorunları daha azdır. İyonizasyon girişimlerinin etkisi yok denecek kadar az veya hiç yoktur. Bunun sebebi, Argonun iyonizasyonundan oluşan elektron kon-

santrasyonunun örnekteki maddelerin iyonizasyonundan oluşana göre daha büyük olmasıdır.

Plazma kaynağın başka avantajları da vardır. Bunlardan biri, atomizasyonun kimyasal olarak inert bir ortamda yapılmamasıdır; bu durum analitin yaşam süresini artırır. Bir diğer avantaj ark, kıvılcım, ve alevin tersine, plazmanın sıcaklık kesiti düzenlidir; bunun sonucu, öz soğurma ve absorpsiyon pik tepesinin ters dönmesi etkilerinin olmamasıdır. Tabii bütün bu etkilerin bulunmaması, değişik konsantrasyonlarla çizilen kalibrasyon eğrilerinin bir doğru şeklinde olmasını sağlar.



Şekil-4: Tipik bir indüksiyonla birleştirilen plazma kaynağındaki sıcaklıklar

EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ CİHAZLARI

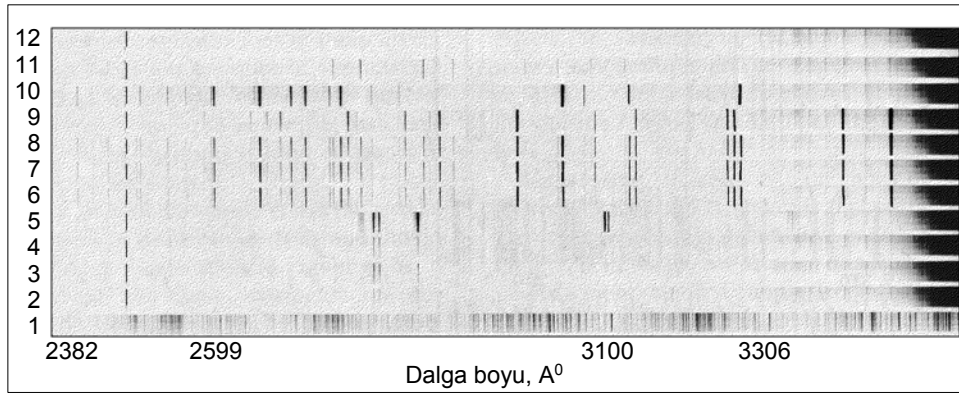
Emisyon spektroskopisi cihazları iki tiptir, aynı anda çok sayıda elementin analiz edildiği spektrofotometreler ve elementleri sıra ile analizleyen spektrofotometreler. Birinci gruptaki cihazlar çok sayıda elementin (50 veya 60 adet) emisyon hatlarını anında saptar ve ölçer. Sıra ile analiz yapan cihazlar ise elementi birer birer ve sıra ile analiz eder. Bunlarda her bir elementin sinyali saptandıktan sonra dalga boyu değişir. Tabii bu tip cihazlarla çok sayıda elementin analizi için gerekli toplam uyarma zamanı oldukça uzundur; bunlarda örnek ve zaman tüketimi daha fazladır.

Ark ve kıvılcım kaynaklarının kararlılığı düşük olduğundan aynı anda çok sayıda element analizine gereksinim vardır. Bu kaynaklarda tekrarlanabilir hat şiddetleri elde edilebilmesi için bir sinyalin en az 20 saniyelik (1 dak veya daha fazlası tercih edilir) kısmının ortalaması alınmalıdır. Bir kaç elementin analiz edilmesi gerektiğinde sıra ile analiz, zaman ve örnek tüketimi yönünden uygun değildir. Aynı anda çok sayıda element analizi yapan cihazlar üç tiptir. Biri, dedektör ve integratör olarak bir fotoğraf filmi veya levhasının kullanıldığı bir spektrograftır. Bir diğeri, fotoelektrik bir spektrofotometredir; bunda bir spektrofotometrenin merkez düzlemi üzerine uygun bir konumda yerleştirilmiş fotomultiplier tüpler (her element için) bulunur ve her dedektör için bir integrasyon devresi vardır. Üçüncü tip cihazlarda dedektör olarak bir vidican tüpü kullanılır. Spektrograflar fazla pahalı cihazlar değildir. Oysa filmlerin veya levhaların banyo ve baskısı zaman alıcı işlemlerdir ve fotoelektrik yöntemle kıyaslandığında tercih edilmezler. Fotoelektrikli çok element analizleyen spektrometrelerde bir kaç dakika içinde 20-30 elementin tayini yapılabilir. Bunlar çok pahalıdır ve bir element takımından diğerine pratik bir yöntemle adapte edilemezler, ancak belirli bir element takımının rutin analizinde kullanılabilirler.

Plazma kaynakları hat şiddetini bir-iki saniyede saptayabilecek kadar kararlıdır. Bu nedenle, sıra ile analiz yapan cihazlar anında analiz yapan cihazlara göre bazı üstünlüklere sahiptir. Bunlar fotoelektrikli, çok sayıda element analizleyen spektrometreler kadar süratli olmasa da, spektrograflardan daha hızlı, fotoelektrik dedektörlü spektrometrelerle ise aynı seviyededirler.

Spektrograflar

Fotoğrafik yöntemle anında ölçme yapılabilmesi için bir monokromatörün çıkış siliti bir fotoğraf filmi (veya levhası) ile değiştirilir. Emülsiyonun filmi çekilir ve tabedilir. Filmde koyulukları birbirinden farklı bir seri siyah hatlar gözlenir; bunların buldukları yerlerle örnekteki maddelerin kalitatif analizleri, koyulukları (şiddetlerini belirtir) ile de her maddenin kantitatif analizi yapılır (Şekil-5).



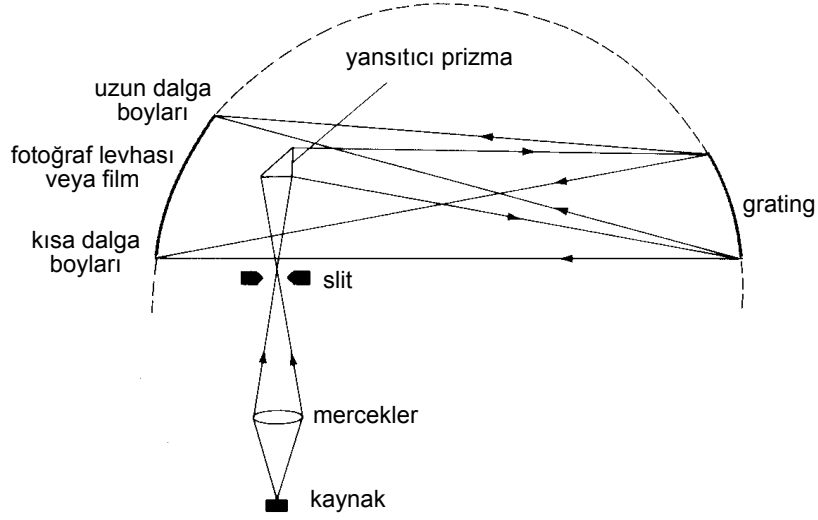
Şekil-5: 3-4 metre gratingli bir spektrograf ile alınmış tipik bir spektra; (1) demir standardı, (2-5) kazein örnekleri, (6-8) Cd-Ge-arsenür örnekleri, (9-11) saf Cd, Ge ve As, (12) saf grafit elektrodu

Monokromatör Tipleri

Bir spektrografdaki dağıtıcı (dispersing) element bir prizma veya bir grating olabilir. Yüksek dağıtıcı özellikte prizmalı cihazlarda Litrow-levhalı bir monokromatör vardır; dağıtıcılığı daha düşük spektrograflarda Cornu-tip monokromatör kullanılır.

Prizmalı spektrograflarda doğrusal olmayan bir dağıtım gözlenir; bu durum hatların tanımını zorlaştırır ve daha yüksek dalga boylarındaki hatların bir araya gelecek kalabalık bir görünüm almalarına neden olur. Spektrograflarda en çok kullanılan gratingler yansıtıcı gratinlerdir. Bunlardan biri Şekil-6'da görülmektedir.

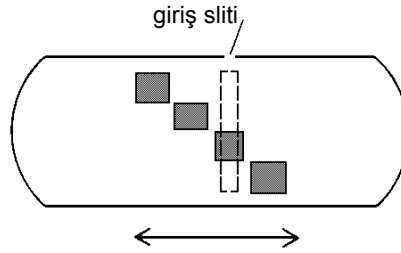
Emisyon analizlerinde en önemli bölge 2500-4000 Å aralığına düşer; tabii daha uzun ve daha kısa dalga boyları da kullanılabilir. Işının geçtiği optik malzemeler kuvarz veya ergitilmiş silikadan olmalı ve dedektör UV ışına karşı hassas olmalıdır.



Şekil-6: Bir grating spektrograf için Eagle yerleşim

Hartmann Diyaframı

Spektrograflarda "Hartmann diyaframı" denilen maskeleyici bir alet kullanılarak slitin dikey uzunluğunun sadece bir kısmı aydınlatılır (Şekil-7). Böyle bir diyafram ile tek bir film veya levha üzerine bir kaç spektra kaydedilebilir.



Şekil-7: Hartmann diyaframı

Fotoğrafla Tespit

Fotoğrafik bir emülsiyon, bir spektral hattın şiddet-zaman integralinin değerlendirilmesinde bir dedektör, bir amplifier, ve bir integrasyon aleti görevi yapabilir. Emülsiyondaki gümüş halojen tanecikleri bir ışın fotonunu absorbladığı zaman ışın enerjisi görünmeyen bir şekilde depo edilir. Sonra indirgen bir madde ile reaksiyona sokulduğunda her biri foton absorblamış olan çok sayıda gümüş atomu oluşur; Bu işlem ışın absorpsiyonu olayının kimyasal olarak sabitleştirilmesidir; siyah gümüş taneciklerinin sayısı ve buna bağlı olarak ışın verilen alanın koyuluğu, E ile gösterilen "poz" ile orantılıdır.

$$E = I_{\lambda} t \quad (1)$$

Burada I_{λ} ışının şiddetini, t poz süresini gösterir. (Emisyon spektroskopisinde ışın şiddetinin p yerine I ile gösterilmesi eğilimi hakimdir. Bu iki terim arasındaki fark çok küçüktür ve pratikte birbirinin eşdeğeri olarak kabul edilebilir). Kantitatif amaçlı bir spektrum elde edilmesi için, t hem örnek ve hem de standartta sabit tutulur. Bu koşullarda poz (E) hat şiddeti ve tabii emisyon yapan taneciklerin konsantrasyonu ile doğru orantılı olur.

Bir fotoğraf levhası üzerindeki bir hattın koyuluk derecesi onun "optik yoğunluğu (D) olarak tarif edilir.

$$D = \frac{I_0}{I}$$

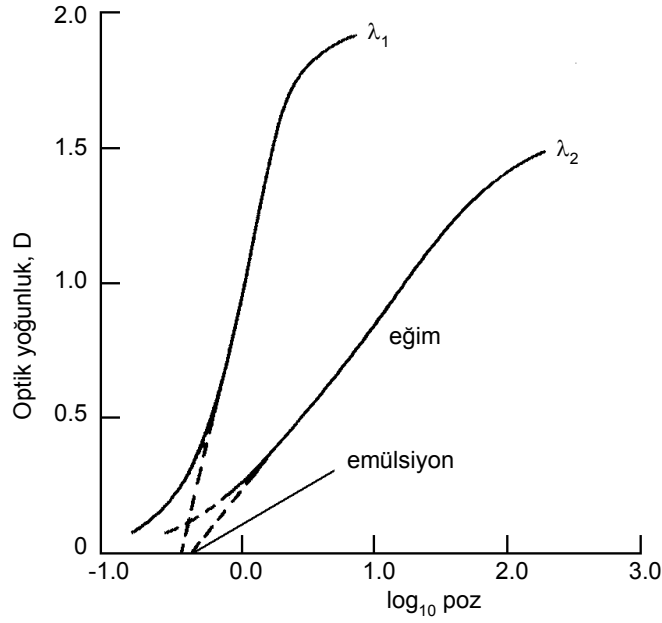
Burada I_0 emülsiyonun poz verilmeyen kısmından geçen ışın demetinin şiddetini (gücünü), I ise hat standardından zayıflatılan ışının şiddetini gösterir. Optik yoğunluk ve absorbans arasındaki benzerlik dikkat çekicidir; optik yoğunluk, "Bölüm-7, Şekil-8" deki fotometreye benzer bir cihazla ölçülebilir.

Bir hattın optik yoğunluğunu gerçek şiddete (veya poza) çevirmek için, optik yoğunluğun relatif pozun logaritmasına göre çizildiği deneysel bir kalibrasyon eğrisi kullanılır. Böyle bir eğri, bir fotoğraf levhasının (kısım kısım) sabit şiddetteki ışın ile farklı zaman süreçlerinde pozlandırılması ile hazırlanır; çoğunlukla, kaynağın mutlak şiddeti bilinmez, bu nedenle de Denklem(1) den sadece relatif pozlar hesaplanabilir.

Şekil-8'de bir emülsiyonun iki dalga boyunda hazırlanmış olan kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Bu tip eğrilerden yararlanılarak çeşitli analitik hatların ölçülen optik

yoğunluklarından "relatif şiddetleri" bulunabilir. Kantitatif spektrografik analizlerde kullanılan relatif şiddetler konsantrasyona bağımlıdır.

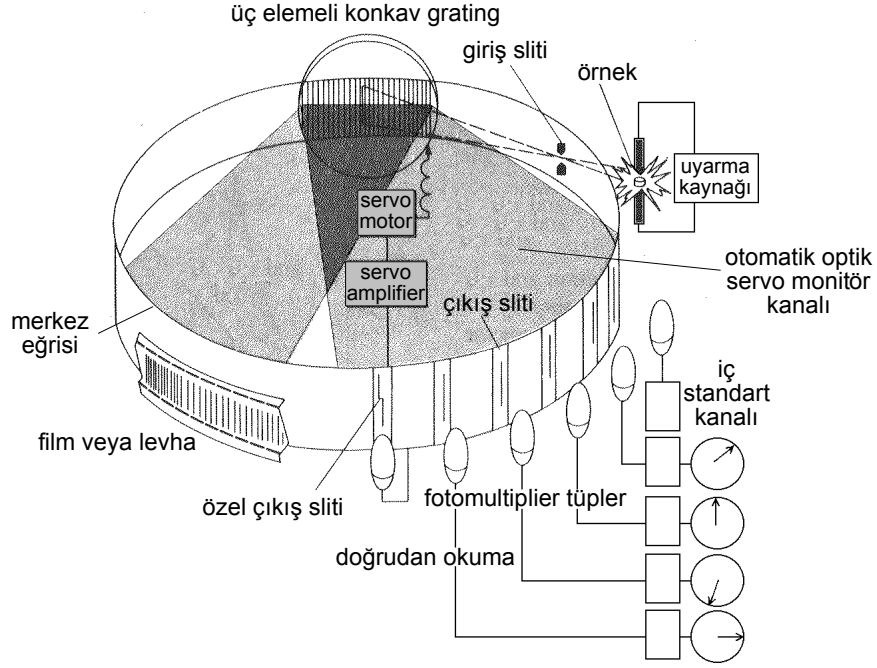
Eğer bir spektrumda çok sayıda dalga boyu bölgesi bulunursa bir kaç kalibrasyon eğrisine gereksinim olur; çünkü her dalga boyu bölgesindeki eğim farklıdır.



Şekil-8: İki dalga boyu için hazırlanmış tipik levha kalibrasyon eğrileri

Aynı Anda Çok Sayıda Element Analizi Yapan Spektrometreler

Rutin emülsiyon analizlerinde integre edilen hat şiddetleri fotoelektrik yöntemle saptanır. Bu amaçla geliştirilen cihazlarda çok sayıda (48'e kadar çıkar) fotomultiplier tüp vardır. Tüpler, spektrometrenin merkez eğrisi boyunca yer alan sabit slitlerin arkasında bulunur (Şekil-9). Her bir slitin konumu, saptanmak istenen hattın gerçek konumuna tam olarak uymalıdır.



Şekil-9: Doğrudan okumalı bir gratingli spektrometrenin optik sistemi

Her fotomultiplierin çıkışı, 10-40 sn.lik periyodlarla çıkışı integre eden uygun bir kapasitör-direnç devresine bağlanmıştır. Pozlandırma sonundaki kapasitör voltajı, onun toplam yüküne bağlıdır, toplam yük ise dedektör akımının zaman ile çarpımına eşittir; yani voltaj, hat şiddeti zaman integralinin bir ölçüsüdür.

Fotoelektrikli çok sayıda element analizi yapan cihazlar çok otomatik, karmaşık yapılı, ve pahalıdırlar. Bunlarla sadece, cihaz imal edilirken belirlenen elementlerin analizi yapılabilir. Yine de hızlı ve rutin işlerde bu spektrometreler idealdir. Örneğin, alaşımların üretim kontrollerinde, 5-20, hatta daha fazla elementin beş dakika gibi kısa bir zaman içinde kantitatif analizleri yapılabilir; böylece son ürün bileşiminin yakından izlenmesi sağlanır.

Fotoelektrikli spektrometreler hızlı analiz yapabilmeleri yanında analitik hassasiyetleri de oldukça yüksek cihazlardır. ideal koşullarda tekrarlanabilirlik derecesi örnekteki madde miktarının % 1 i seviyesindedir.

Ardarda Analiz Eden Cihazlar

Pratikte kullanılan otomatik, ardarda emisyon analizi yapan cihazlarda, indüksiyonla birleştirilen plazma kaynağı kullanılır; bu kaynağın relatif kararlılığı ışık şiddeti ölçümlerini bir kaç sn. içinde tamamlayabilecek seviyededir. Bu cihazlar, daha önce incelenen otomatik alev emisyon cihazlarına benzerler.

EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ UYGULAMALARI

Kalitatif ve yarı-kantitatif analizlerde fotoğraf çekmeyle çalışan cihazlar uygundur. Fotoelektrikli spektrofotometrelerin uygulama alanı çok geniştir.

Kalitatif Analizler

Fotoğrafik emisyon spektroskopisinde bir kaç mg örnekle çalışılabilir ve yetmiş kadar elementin analizi yapılabilir. Hatların kararlı derecelerinden, biraz deneyimli bir kimyager bir elementin konsantrasyonu hakkında yaklaşık bir sonuca varabilir. Kalitatif uygulamalarda fotoğrafik emisyon spektroskopisi çok başarılı bir analiz yöntemidir. Spektrografik yöntemlerin hassasiyetleri, örneğin yapısı ve miktarına, uyarma tipine, ve kullanılan cihaza bağlıdır. Tablo-1'de doğru akım ark uyarıcı kullanıldığı halde bazı elementlerin tayin edilebileceği en düşük sınırlar verilmiştir.

Uyarma Yöntemi

Kalitatif bir uygulamada çoğunlukla bir DC arkı kullanılır. Akım miktarı ve süresi, örneğin tümü buharlaşacak şekilde ayarlanır; 5-30 A'lük akımlar için 20-100 sn'lik süreler kullanılır. Deneyde ~2-50 mg örnek, bir grafit elektrotun oyuk kısmında veya yüzeyinde buharlaştırılır; ikinci elektrot da grafitir.

Örneğin bulunduğu elektrot, sıcaklığı daha yüksek olduğundan anod olarak bağlanır. Oysa, örnek elektrotunun katod olarak çalıştırıldığı ve daha yüksek spektral şiddetlerin elde edildiği bazı haller de vardır; bu gibi durumlar ark plazmasındaki pozitif iyonun difüzyonu geciktirmesinden kaynaklanır.

Tablo-1: Bir DC Ark İle Tayin Sınırları

Element	Dalga boyu, A	Tayin alt sınırı	
		%	µg
Ag	3280.68	0.0001	0.01
As	3288.12	0.002	0.2
B	2497.73	0.0004	0.04
Ca	3933.66	0.0001	0.01
Cd	2288.01	0.001	0.1
Cu	3247.54	0.00008	0.008
K	3446.72	0.3	30
Mg	2852.12	0.00004	0.004
Na	5895.92	0.0001	0.01
P	2535.65	0.002	0.2
Pb	4057.82	0.0003	0.03
Si	2516.12	0.0002	0.02
Sr	3464.45	0.02	2
Ti	3372.80	0.001	0.1
Zn	3345.02	0.003	0.3

Elementlerin Tanımlanması

Kalitatif analizde, her levha veya film üzerine referans olarak standard bir Fe spektrumu kaydedilir. Bu spektrumdaki şiddetli hatların dalga boyları, bir master Fe spektrumu ile kıyaslanarak saptanır. Bunun için bir projektör kullanılır ve levhadaki Fe spektrumu ile master Fe spektrumu (bunda demirin şiddetli hatlarının dalga boyları belirlenmiştir) üst üste çakıştırılarak karakteristik hatların dalga boyları belirlenir. Master spektrumda, aynı zamanda, elementlerin karakteristik hatlarının buldukları yerlerde tanımlanmıştır. Deney levhası ile master spektrum, her ikisindeki Fe hatları üst üste gelecek şekilde çakıştırılır. Böylece örnekte bulunan herhangi bir elementin üç veya dört hattının, master spektrumda ki bir elementin aynı yatay bölgedeki üç-dört hattı ile çakışması, örnekte o elementin varlığını gösterir.

Kantitatif Uygulamalar

(Bak. [Kalibrasyon Metotları](#))

Kantitatif emisyon analizlerinde örnek hazırlaması, uyarma, spektrografta film çekilmesi işlemleri çok hassas olmalıdır ve kalibrasyon için titizlikle hazırlanmış standartlara gerek vardır; bunlar, analiz edilecek örneğin bileşimine ve fiziksel özelliklerine mümkün olduğu kadar yakın özelliklerde olmalıdırlar.

İç Standartlar ve Hesaplama

Kantitatif emisyon analizlerindeki ana sorun, fotoğraf levhası üzerindeki spektral görüntünün koyuluğunu, veya fotoelektrik dedektörle alınan hattın şiddetini etkileyen çok sayıda değişkenin bulunmasıdır. Uyarma ve fotoğraf çekme ile ilgili değişkenlerin çoğunu kontrol etmek zordur veya olanaksızdır. Bu tip etkileri giderebilmek için çoğunlukla bir "iç standard" kullanılır. Bir iç standard, her örnek ve her kalibrasyon standardına sabit miktarda ilave edilen bir elementtir. İç standardın verdiği bir hattın relatif şiddeti, ölçümü yapılan elementlerin relatif şiddetleri ile aynı anda saptanır (örnekte ve standartlarda). Analitin relatif şiddetinin standardın relatif şiddetine oranından konsantrasyon tayini yapılır. Deneysel olarak bu oran ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki vardır; doğrusallıktan sapmaya nadiren rastlanır. Böyle durumlarda konsantrasyon elde edilen eğriden hesaplanır.

İç Standard Seçimindeki Kriterler

İdeal bir iç standard aşağıdaki özellikleri göstermelidir:

1. Örneklerde ve standartlardaki konsantrasyonu daima aynı olmalıdır.
2. Kimyasal ve fiziksel özellikleri, tayini yapılacak elementin özelliklerine benzer olmalıdır; buharlaşma işlemi sırasındaki değişkenlerin etkisi, ancak böyle bir iç standard ile en düşük düzeye indirilebilir.
3. Tayini yapılan elementin uyarılma enerjilerinden biri ile aynı enerjide bir emisyon hattı bulunmalıdır; böylece kaynaktaki sıcaklık dalgalanmalarının neden olduğu değişiklik her iki hatta da aynı şekilde yansır.
4. İç standard ve tayini yapılan elementin iyonizasyon enerjileri benzer olmalıdır; böylece kaynaktaki her ikisi için de atomların iyonlara oranı aynı dağılımı gösterir.

5. Standard ve analit hatlarının şiddetleri birbirine yakın olmalı ve aynı spektral bölgede bulunmalıdır; böylece emülsiyon değişkenlerin etkisi uygun bir seviyede tutulur (veya fotoelektrik spektrometrelerde dedektör responsları arasındaki farklar).

Bütün bu özellikleri karşılayabilen bir iç standardın bulunması oldukça zordur ve seçim yapılırken, özellikle birkaç element için kullanılacak iç standardlar tercih edilir.

Analiz edilecek örnekler çözelti halinde ise iç standardların seçimi daha rahat olur, çünkü sabit miktardaki madde (iç standard) volumetrik olarak kolaylıkla ilave edilebilir. Böyle bir durumda, iç standard olarak, örnekteki konsantrasyonu ilave edilecek miktara göre daha düşük olan element seçilmelidir.

Metalik örneklere iç standard ilave edilmesi çok zor hatta olanaksızdır. Bunun yerine, örnekte en fazla bulunan element seçilir ve bunun konsantrasyonunun değişmediği varsayılır. Örneğin, bir pirinç alaşımı (çinko-bakır) içindeki eser miktarlardaki elementlerin analizinde çinko veya bakır iç standard olarak kabul edilir. Toz halindeki örneklerde katı halde iç standard kullanılabilir. Bu tür uygulamalarda belirli miktarlardaki örnek ve iç standard ezilerek ince toz haline getirilir ve homojen olarak karıştırılır.

Bir iç standardın seçiminde, teorik temel kriterler yanında bazı deneysel verilere de gerek vardır. İç standard ve analitin uyarma süresindeki ve kaynak sıcaklığındaki değişikliklerde göstereceği davranışlarla, hatların film sabitleştirme işlemindeki durumları deneysel olarak incelenmelidir.

Standard Örnekler

Kantitatif emisyon yönteminde çok önemli bir konu da, kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında kullanılan standard örnekler takımıdır. Doğruluk derecesinin yüksek olması için standardların kimyasal bileşim ve fiziksel hal yönünden örneğe benzerlik göstermesi gerekir.

Bazı durumlarda standardlar saf kimyasal maddelerden sentez yoluyla elde edilirler; bu yöntem daha çok çözelti halindeki standardların hazırlanmasında uygulanır. Bir alaşım analizinde kullanılacak standardlar, saf elementlerin belirli miktarlarının bir arada ergitilmesiyle hazırlanır.

Birkaç elementin bir arada bulunduğu örneklerin kimyasal analizinde ise bir standartlar takımı kullanılır.

Standart İlavesi Yöntemi

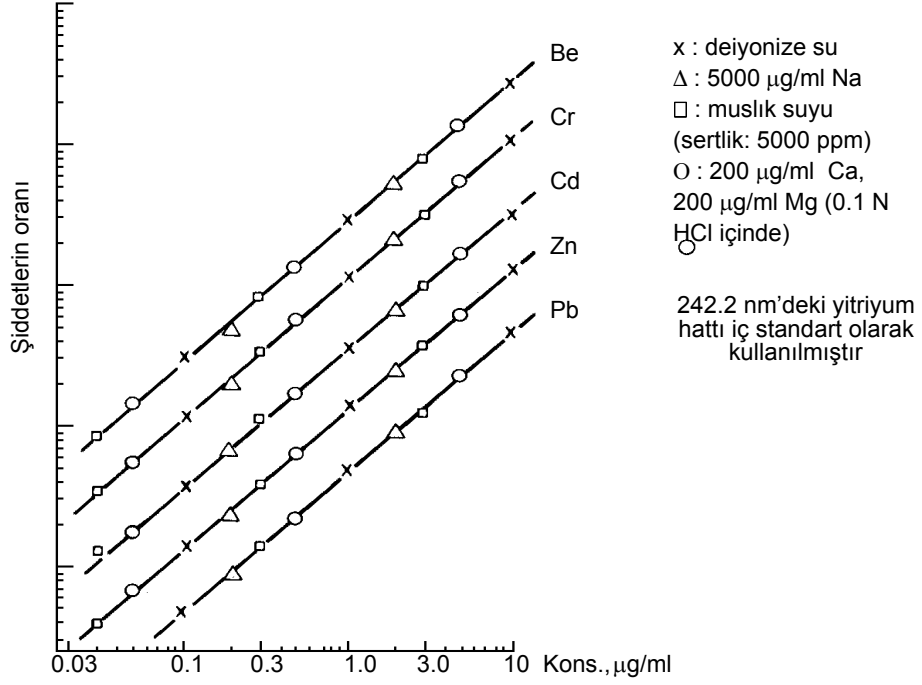
Yarı Kantitatif Yöntem

Örnekte bulunan bir elementin, gerçek miktarına göre %30-%200 arasında değişen miktarlarda tayinine olanak veren çok sayıda yarı kantitatif spektrografik yöntem vardır. Bu yöntemler, yeterli iyi standartlar hazırlanmasının ekonomik olmadığı hallerde uygulanır. Yöntemlerin bazıları bilinen miktardaki (1-10 mg) bir örneğin arkda tümüyle buharlaştırılması temeline dayanır. Konsantrasyon tahmini ise, her bir hat serisinin oluşması için gerekli minimum element miktarlarından yapılır (bu bilgiler daha önceden bilinir). Diğer yöntemlerde, element hatlarının optik yoğunlukları ölçülür ve ilave edilen bir matriks maddesinin veya zemin hattının optik yoğunluğu ile kıyaslanır. Konsantrasyon hesaplarında hat şiddetinin, elementin bulunduğu hale göre değişmediği varsasayılır. Hat şiddetine diğer elementlerin etkilerinin en az seviyede yansımaları için örneğe katılan matriks maddesinin (spektroskopik tampon) miktarı fazla olmalıdır.

İndüksiyonla Birleştirilmiş Plazma Kaynağı İle Kantitatif Uygulamalar.

Daha önce de anlatıldığı gibi, indüksiyonla birleştirilmiş plazma kaynağı uygulamalarında, kantitatif analizlerde kullanılan alev yöntemlerinin tüm avantajları vardır ve kimyasal girişim sorunları da çok azdır. Örneğin, Şekil-10'da birkaç elementin bu kaynakla çizilen kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Bazı veriler, elementlerin bulunduğu bileşiklerin saf su içindeki çözeltilerinden elde edilmiştir; diğerleri yüksek konsantrasyonlarda yabancı maddeler içeren (Na, Ca, v.s.) sulu çözeltilerin değerleridir; böylece eğrilerin konumundan elementler arası girişimin etkisi görülür.

İndüksiyonla birleştirilmiş plazma kaynağının tayin sınırları, diğer atomik spektral yöntemlerle kıyaslanabilir veya daha iyi seviyelerdedir.



Şekil-10: İndüksiyonla birleştirilmiş plazma kaynağı ile çizilmiş kalibrasyon eğrileri
(elementler arası girişimler dikkat çekicidir)

Yararlanılan Kaynaklar

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