

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE Fe TAYİNİ

A) KURAMSAL BİLGİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal tayin edilebilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde numunedeki analit atomlaştırıldıktan sonra kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Bu atomlar, aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınlarını absorplar. Numune çözeltisi atomlaştırıcıya gönderilir. Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) tayin edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler doğrudan tayin edilemez. Yöntemin hassasiyeti elektrotermal atomlaştırıcıda daha yüksektir.

Işını absorplayan temel durumdaki atomlardaki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçer. Absorplanan ışın miktarı, temel düzeydeki atom sayısı ile orantılıdır. Bu özellikten yararlanılarak nicel analiz yapılır. Nicel analiz Lamber Beer yasasına dayanır. Ölçülen absorbans (A) analit derişimi ile orantılıdır

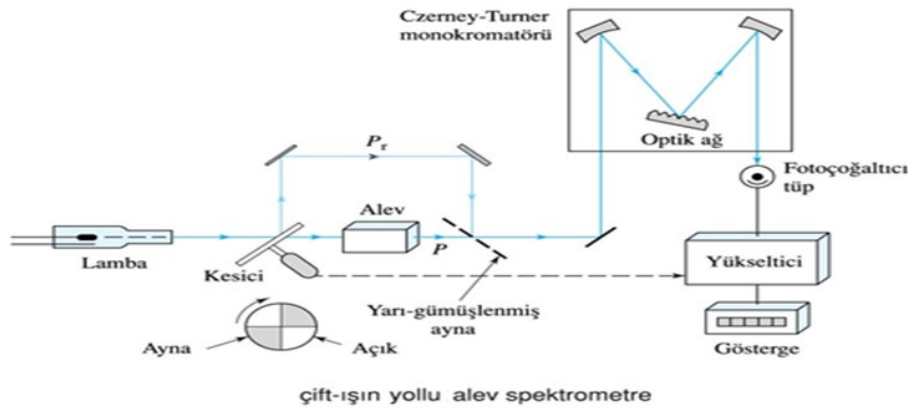
$$A = \log(I_0/I); A = \epsilon bC = abC$$

Burada; b: ışık yolu uzunluğu (alevde alevin uzunluğuna boyu) C: derişim (mol/L veya g/L) , ϵ ; molar absorplama katsayısı (L/);

a: absorplama katsayısı (L/g.cm); I_0 ; gelen ışık şiddeti, I; geçen ışık şiddetidir.

B) ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı şematik olarak Şekil 1'de görülmektedir. Absorbans gelen ışın ile geçen ışın arasındaki logaritmik fark olduğundan, lambadan gelen ve numuneye dokunmadan detektöre düşen ışık şiddeti I_0 (P_0) ile atomlaştırıcıda (alevde veya grafit fırında) bulunan numuneden geçen ışık şiddeti sırasıyla ölçülür.



Şekil 1 Çift ışın yollu alevli spektrometre

Cihaz, temel olarak, ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve detektörden oluşur.

Işık kaynakları

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azalttığı gibi yeterli büyüklükte absorbans ölçülmesini de sağlar. Elementler çok dar dalga boyu aralığında (~0,002 nm) absorpsiyon yaparlar. Yüksek duyarlık ve yeterince yüksek absorbans değeri elde etmek için absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorbans çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir. Dar hatlı emisyon yapan ve AAS'de kullanılan başlıca ışık kaynakları şunlardır:

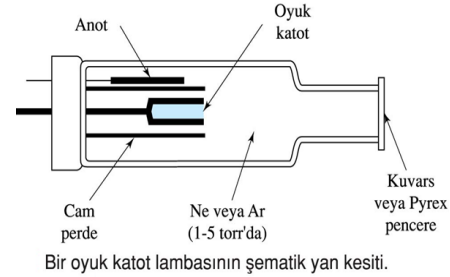
- Oyuk Katot lambası (OKL)
- Elektrotsuz boşalım lambası

AAS de en yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. OKL'nin katot malzemesi analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikeldir. Anot ile katot arasına 100-400 V gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar gerilim altında hızlanarak katoda çarparlar ve katot yüzeyindeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yayarlar.

Hangi element analiz edilecekse cihaza o elemente ait oyuk katot lambası (OKL) takılır.

AAS'nin dezavantajı her element için ayrı bir OKL gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenen elementlerin alaşımlarını içeren çok elementli OKL'ler lambalar tasarlanmıştır. Bu lambalarla birden fazla element aynı lamba kullanılarak tayin edilebilir.

Elektrotsuz boşalım lambaları; OKL'den daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Özellikle yüksek ışık şiddeti gerektiren As, Sb Se gibi uçucu elementlerde bu lambalar tercih edilir.



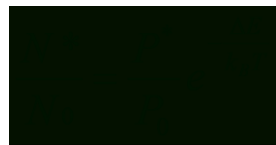
Numune Atomlaştırma

- Atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analit elementinin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır. Bu amaçla alevle atomlaştırma veya elektrotermal atomlaştırma yöntemleri kullanılır. Atomlaştırma esnasında çözeltiden başlayarak atom haline gelme süreci Şekil 2 de gösterilmiştir. .
- AAS yönteminde temel haldeki atom sayısının fazla olması istenir, temel halde atomlaşmış analit ne kadar fazla olursa absorbans da o kadar fazla olur ve duyarlılık artar. AES yönteminde ise uyarılmış halde atomlaşmış analitin fazla olması istenir, ki ölçülen emisyon şiddeti bu uyarılmış atom veya iyonların derişimine bağlıdır.

Atomlaştırıcılar:

En yaygın atomlaştırıcılar alev ve grafit fırındır.

Alevle Atomlaştırma



Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik taneciklerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu oran Boltzman eşitliği ile verilir. Burada N^* uyarılmış haldeki atomların sayısı, k Boltzman sabiti ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), N_0 temel haldeki atomların sayısı, T ; K olarak sıcaklık, P^* ve P_0 enerji seviyelerini gösteren istatistiksel faktörler. ΔE ; Uyarılmış hal ve temel hal arasındaki enerji farkıdır.

Boltzmann Eşitliğine göre sıcaklık arttıkça uyarılmış düzeydeki tanecik sayısı artar. AAS'de temel düzeydeki tanecik sayısı önemli olduğundan, sıcaklığın analiti atomlaştıracak ancak uyarımayacak bir düzeyde tutulması istenir. Analite uygun sıcaklık veren alev seçilir. AAS'de kullanılan bazı alev türleri ve sıcaklıkları Çizelge 1'de verilmiştir.

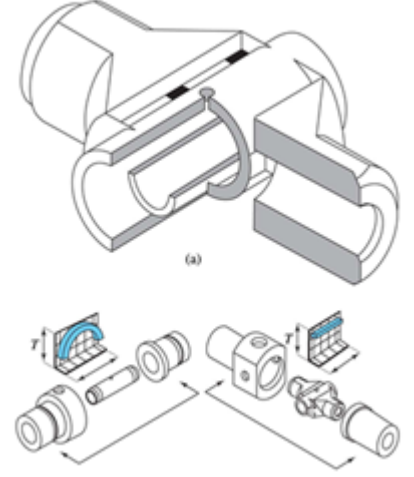
Çizelge 1 Çeşitli yanıcı/yakıcı gaz bileşimlerinden oluşan alev tipleri

Yakıt	Yükseltgen	Sıcaklık, °C	Maksimum Yanma Hızı, cm s ⁻¹
Doğal gaz	Hava	1700–1900	39–43
Doğal gaz	Oksijen	2700–2800	370–390
Hidrojen	Hava	2000–2100	300–440
Hidrojen	Oksijen	2550–2700	900–1400
Asetilen	Hava	2100–2400	158–266
Asetilen	Oksijen	3050–3150	1100–2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600–2800	285

Elektrotermal atomlaştırıcılar

Yaygın olarak şekildeki grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış elektrik akımı ile belirlenen sıcaklık programına göre ısıtma yapılır. Genellikle 4 basamaklı bir ısıtma programı uygulanır.

1. Basamak: Burada numune çözeltisi (50 µL: 1 damla) 20- 45 s 110 °C de kurutma yapılarak suyu uzaklaştırılır.
2. Basamak: 500-1200 °C'da, 20-45 s ısıtılarak organik maddeler uzaklaştırılır.
3. Basamak: 1500-3000 °C'da, 3-10 s ısıtılarak tayin elementi atomlaştırılır.
4. Basamak: 3000 °C'da, 3 s ısıtılarak grafit fırının temizlenmesi sağlanır.



Elektrotermal atomlaştırıcılar düşük miktardaki numunelerde bile düşük gözlenebilme sınırlarına sahiptir. Bu yüzden göre numune miktarı az ise alevli atomlaştırıcılara tercih edilir. Numune çoksa ve yeterli hassasiyet varsa alev tercih edilir.

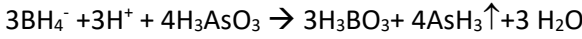
Cihazda monokromatör olarak yaygın olarak optik ağ, dedektör olarak da fotoçoğaltıcı tüp kullanılır.

Numune Verme

Suda çözünmüş numune atomlaştırıcıya gaz akımı yardımıyla gönderilir.

Hidrür oluşturma yöntemi

As, Sb, Sn, Se, Bi ve PO_{002b} gibi elementlerin hidrürlerini oluşturarak analiz etmek gözlenebilme sınırını 10 kattan daha çok azaltır. Bu element çözeltilerine asidik ortamda NaBH₄ ilavesiyle uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve bu şekilde atomlaştırıcıya gönderilir.



Soğuk buhar yöntemi

Cıva oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle cıva analizi için soğuk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Cıva analizi yapılacak çözeltiye Sn²⁺ eklenerek cıva metalik hale indirgenir. Oluşan cıva metal buharı gaz akımıyla absorpsiyon hücreğine gönderilir.

Atomik Absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

- Spektral girişim: AAS de ışık kaynağı olarak kullanılan lambanın yaydığı ışımının başka elementin absorplayacağı bir hatla çakışması durumunda ortaya çıkar. Farklı dalga boyunda çalışmak veya diğer elementi ortamdaki ayırmak suretiyle giderilir.
- Kimyasal girişim: Numune ile standart çözeltilerin kimyasal çevrelerinin farklı olmasından kaynaklanır. Kimyasal çevreleri benzeştirerek, girişim yapan türü ayırarak veya maskeleyerek, Standart ekleme yöntemi kullanarak giderilebilir.
- Fiziksel girişim: Numune ile standartların viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Standart ekleme yöntemi ile veya ortamlar benzeştirilerek giderilir.

- İyonlaşma girişimi: Atomlaşma esnasında taneciklerin iyonlaşması istenmez. Ortama Na, K gibi kolay iyonlaşan türler ilave edilerek ortamdaki elektron miktarı artırılarak analit elementinin iyonlaşma dengesi sola kaydırılır. $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + e^-$
- Zemin girişimi: Atomlaştırıcıda bulunan molekül ya da iyonların analitin tayin edildiği dalga boyunda absorpsiyon yapması sonucu ortaya çıkar. Döteryum lamba veya Zeeman tekniği kullanılarak cihaz tarafından düzeltilir.

C) DENEY ; AAS ile Fe tayini

Cihaz ve Malzemeler

- Genel laboratuvar malzemeleri,
- Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi,
- Demir oyuk katot lambası
- Zemin düzenleyici döteryum lambası

Cihazın ölçüm şartları

- Dalga boyu : 372 nm
- Yakıt akış hızı : 2 litre/dakika
- Ölçüm süresi : 4 s
- Ölçüm sayısı : 3
- Alev : hava-asetilen

Çözeltiler

- Stok demir çözeltisi: 1000 mg/L (ppm)
- Ara stok demir çözeltisi: 100 mg/L
- Standart demir çözeltileri: 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L; 100 mg/L'lik ara stok demir çözeltisinden 0,5, 1, 1,5, 2 ve 2,5 mL alınarak 25 mL'lik 5 ölçülü balona alınır ve hacim suyla 25 mL'ye tamamlanarak sırasıyla 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L'lik demir çözeltileri hazırlanır.

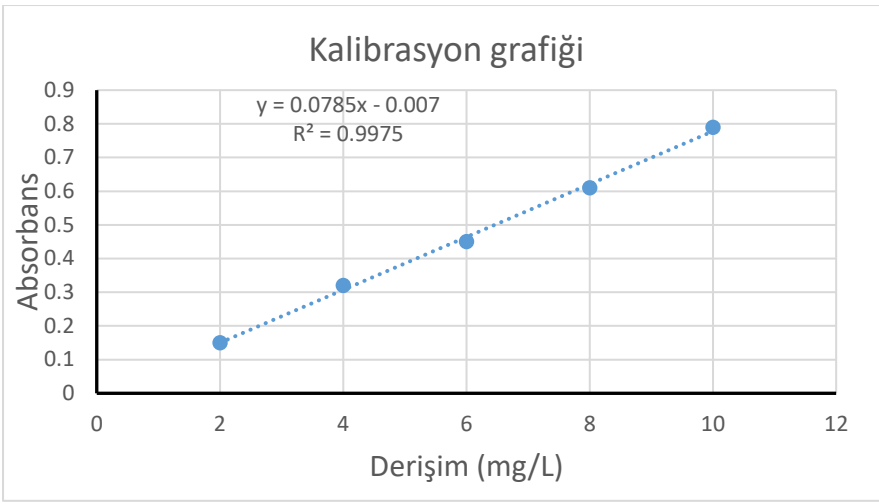


İŞLEM

1-Kalibrasyon Yöntemi ile Fe tayini

Cihaza Fe oyuk katot lambası takılır. Cihazın bilgisayardaki programından tayin edilmesi istenen element yani demir seçilir. Ardından çalışılacak yöntem ile birlikte gazların akış hızları, ölçüm süresi ve ölçüm sayısı cihazın yazılım programına girilir. Demir elementinin tayini için en uygun akım ve dalga boyu değerleri ve standart demir çözeltilerinin derişim değerleri de programa girilir. Son olarak lambanın konumu ayarlanarak lambadan yayılan ışınların alevin istenen bölgesinden geçmesi sağlanır.

Cihaz ayarları tamamlandıktan sonra saf su aleve gönderilerek suyun absorpsansı sıfıra ayarlanır. Ardından sırasıyla demir standart çözeltileri ve bilinmeyen numune aleve gönderilerek absorpsans değerleri okunur. Standart çözeltilerin absorpsansları derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilir. Şekil 1'de bir örnek kalibrasyon grafiği verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak bilinmeyen numunenin absorpsansına karşılık gelen derişim belirlenir.

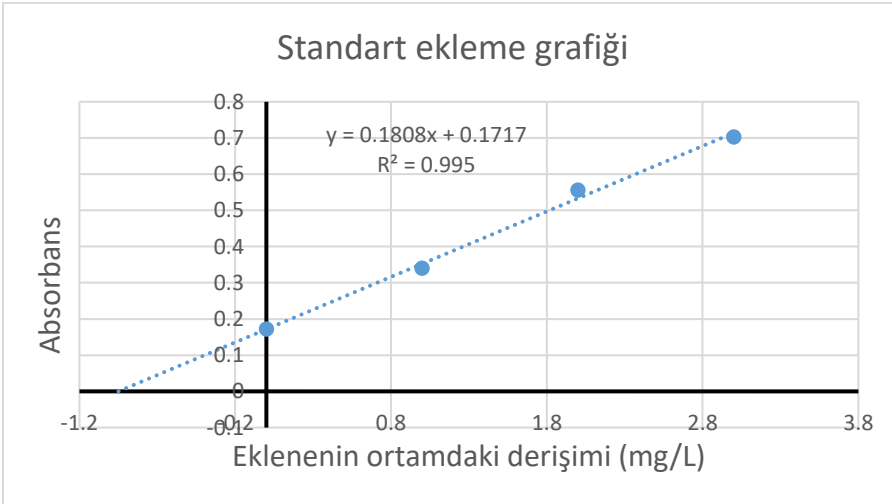


Şekil 1. Örnek Kalibrasyon Grafiği

2-Standart Ekleme Yöntemi ile Fe tayini

Cihazın yazılım sistemin girilecek bilgiler Kalibrasyon Yönteminde anlatılanlarla aynıdır. Standart ekleme yönteminde standart numune çözeltilerinin hazırlanması farklıdır. Standart ekleme kalibrasyon grafiği çizmek amacıyla aşağıdaki çözeltiler hazırlanır:

Demir derişimi bilinmeyen numuneden 5'er mL 4 tane 25 mL'lik ölçülü balona alınır. Birinci ölçülü balona işaret çizgisine kadar saf su konur. 2, 3 ve 4'üncü ölçülü balona 10 mg/L'lik demir çözeltilerinden sıra ile 2,5, 5 ve 7,5 mL eklenerek hacim saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. Böylece, eklenen derişimlerin 0, 1, 2 ve 3 mg/L olduğu 4 çözeltili hazırlanır. Sonra, hazırlanan bu çözeltiler sırasıyla aleve gönderilerek absorbansları okunur. Eklenen standart çözeltilerin derişimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek standart ekleme kalibrasyon grafiği hazırlanır (Örnek grafik için bkz. Şekil 2). Kalibrasyon doğrusunun x ekseninin negatif yöndeki uzantısını kestiği noktaya karşılık gelen değer mutlak değeri, bilinmeyen ölçülü balondaki derişimi olarak okunur. Numunenin seyrelmesi de dikkate alınarak gerçek derişim hesaplanır.



Şekil 2. Standart Ekleme Grafiği

D).HESAPLAMALAR

- Öncelikle kalibrasyon yöntemi için hazırlanan standart Fe çözeltilerinin derişimleri hesaplanacaktır.
 - Ara stok Fe çözeltili derişimi: 100 mg/L
 - Hazırlanacak olan Fe standart çözeltileri: 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L
 - Hazırlanacak olan hacim: 25 mL

- Buna göre hesaplama

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

M_1 = Ara stok Fe çözeltisi derişimi, mg/L

V_1 = Ara stok Fe çözeltisinden alınan hacim, mL

M_2 = Hazırlanacak olan Fe çözeltisi derişimi, mg/L

V_2 = Hazırlanacak olan standart çözeltisi hacmi, mL

- Buradan 100 mg/L'lik ara stok Fe çözeltisinden her bir standart çözelti için alınacak hacim miktarı hesabı yapılır.

5. Hesaplanan derişimlere karşı ölçülen absorbens değerleri grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği hazırlanacaktır.
6. Kalibrasyon doğrusunun eğimini ve kesim noktasını Excel'den bulup kalibrasyon grafiği doğru denklemi bulunacaktır.
7. Bilinmeyen için bulunan absorbens değerine karşı gelen bilinmeyen derişimi ya kalibrasyon grafiğinde doğrudan okunacak ya da absorbens değeri kalibrasyon doğrusunun denkleminde yerine konularak bilinmeyen (burada demir) derişimi hesaplanacaktır.
8. Standart ekleme yöntemiyle tayin yapıldığında kalibrasyon doğrusunun x ekseninin uzantısının kestiği noktaya karşılık gelen değerin mutlak değeri, bilinmeyen ölçülü balondaki derişimi olarak okunur. Numunenin seyrelmesi de dikkate alınarak orijinal numunedeki demir derişimi hesaplanır.

Örneğin, numune hacmi V_n (mL), numunenin tamamlandığı hacim V_s (mL) ve kalibrasyon grafiğinde doğrunun x-eksenini kestiği nokta $-C_x$ (mg/L) ise (mutlak değeri $+C_x$ (mg/L) olur), orijinal numunedeki demir derişimi (C_o) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır:

$$C_o = (C_x \times V_s) / V_n$$

Yukarıda açıklanan yöntemde yer alan veriler ile $C_x = 1,0$ mg/L bulunmuş ise;

$$C_o = (1,0 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL}) / 10 \text{ mL} = 2,5 \text{ mg/L} \text{ olarak bulunur.}$$

E).ÇALIŞMA SORULARI

1. a) 250 ml'lik 50 mg/L Fe çözeltisi hazırlamak için kaç miligram demir (III) nitrat alınması gerekir?
b) a şıkında hazırlanan Fe çözeltisinden 25 ml'lik 8 mg/L Fe çözeltisi nasıl hazırlanır?
Fe: 56; N: 14; O: 16 g/mol.
2. Bir öğrenci sulu numunede AAS ile Fe tayini yapmak istiyor. Bu amaçla 248,3 nm dalga boyunda standart demir çözeltilerinin absorbens değerlerini ölçüyor ve derişime karşı grafiğe geçiriyor. Elde ettiği kalibrasyon doğrusunun denklemini $A = 0,75 C + 0,35$ olarak buluyor. Bu eşitlikte C, mg/L cinsinden demir derişimi, A da absorbens değeridir. Aynı dalga boyunda bilinmeyen numune çözeltisindeki demir absorbensı 1,150 olarak ölçülüyor. Buna göre numune çözeltisindeki demir derişimi kaç mg/L'dir?
3. AAS'nin blok diyagramını çizerek her bölgesini kısaca tanımlayınız.
4. AAS cihazında nicel ve nitel analiz yapılabilir mi? Eğer yapılabiliyorsa nasıl olduğunu tanımlayınız.

F) KAYNAKLAR

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı. 2011, Ankara.
- [2] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık. 2015, Ankara.
- [3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch Enstrümental Analiz, 2007, 6. Edition, Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz, Bilim Yayıncılık, 2013, Ankara.