

ALEV EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ İLE POTASYUM TAYİNİ

A) KURAMSAL BİLGİ

Atomik spektroskopik yöntemler genel olarak elektromanyetik ışımının atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanan atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve elektromanyetik ışımının atomlar tarafından yayılmasına dayanan atomik emisyon spektroskopisi (AES) olarak sınıflandırılır. Atomik emisyon spektroskopisi de numunedeki analitin atomlaştırılmasını ve atomların uyarılmasını sağlayan enerji kaynağının cinsine göre kendi içinde sınıflandırılır. Enerji kaynağı olarak alev, ark, kıvılcım gibi kaynaklar yanında günümüzde düşük basınçlı gaz boşalım lambaları, plazmalar ve laser gibi kaynaklar kullanılmaktadır. Numunenin çözülmesini gerektirmediği için sanayide kıvılcım kaynaklı atomik emisyon spektroskopisi yöntemi özellikle alaşımlardaki metallerin analizinde kullanılmaktadır. Son yıllarda ise plazma (indüktif olarak eşleşmiş argon plazma, ICP) kaynaklı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

AES’de enerji kaynaklarının görevi, numunenin gaz haline getirilmesini, numunedeki moleküllerin atomlarına ayrıştırılmasını ve oluşan atomların uyarılmasını sağlamaktır. Bu süreç sırasında kaynağın enerjisine bağlı olarak bazı atomlar iyonlaşabilir ve iyonlaşan atomlar da uyarılabilir. Uyarılan atomlar ve/veya iyonlar çok kısa sürede (10^{-8} s kadar) tekrar temel hale dönerler ve bu aşamada aldıkları enerjiyi (ısı enerjisi ve/veya elektronlarla çarpışma enerjisi) elektromanyetik ışımaya yayarak yayarlar. Atomlar tarafından yayılan ışınlar, o ışınları yayan atomlara özgüdür. Her atomun yaydığı ışınların dalga boyu birbirinden farklıdır. Bu özellikten yararlanılarak numunedeki elementlerin nitel analizi yapılır. Yayılan ışınların şiddeti ise numunedeki o atomun derişimi ile ilişkilidir. Derişim arttıkça ışın şiddeti artar. Işın şiddeti derişim arasındaki ilişkiden yararlanılarak da elementlerin nicel analizi yapılır.

Optik emisyon spektroskopisi (OES) olarak da adlandırılan atomik emisyon spektroskopisi ile nitel veya nicel analizin yapılabilmesi için yukarıda söz edildiği gibi element atomlarının uyarılması gerekmektedir. İlke olarak her atom uyarılabildiği için kuramsal olarak her atom atomik emisyon spektroskopisi ile tayin edilebilir. Ancak, ametaller gibi bazı atomların uyarılma enerjileri bağlı olarak yüksek olduğundan bu elementlerin yaydığı ışınların dalga boyu vakum ultraviyole bölgeye düşer ve bu nedenle genellikle AES ile ametallerin tayini yapılmaz.

Alevin enerji kaynağı olarak kullanıldığı emisyon spektroskopisi yöntemi “Alev Emisyon Spektroskopisi” olarak adlandırılır. Alevin sıcaklığı yeterince yüksek olmadığı için sadece uyarılma enerjileri düşük olan alkali ve toprak alkali metallerin tayininde kullanılır. Alevin sıcaklığı diğer elementlerin uyarılmasını sağlayamadığından dolayı o elementlerin tayininde kullanılmaz.

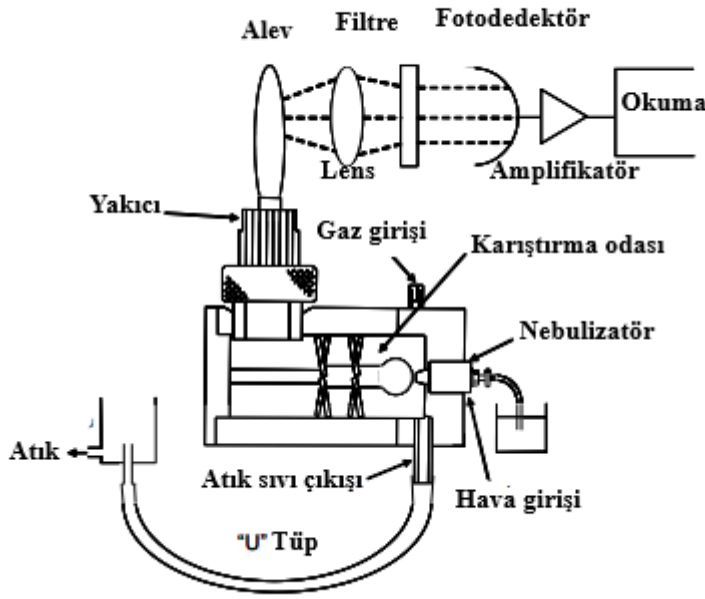
Alev emisyonla alkali ve toprak alkali metallerin tayini için sıvı numune havalı sisleştircilerle aleve püskürtülür. Çok küçük damlacıklar halinde aleve püskürtülen numunede önce çözücü buharlaşır, var olabilecek organik bileşenler yanar, inorganik bileşenler atomlarına ayrışır ve oluşan atomların bir kısmı uyarılır, sıcaklığa bağlı olarak bir kısmı da iyonlaşabilir. Uyarılan alkali veya toprak alkali metal atomları kendilerine özgü dalga boylarında ışınlar yayarak temel hâle dönerler. Bu elementlerin uyarılma enerjileri düşük olduğundan yayılan ışınlar genellikle görünür bölgededir. Yayılan ışınlar filtrelerden geçirilerek belirli dalga boyu aralığındaki ışınların dedektöre düşmesi sağlanır. Alev emisyon spektroskopisinde dalga boyu ayırıcı (monokromatör) olarak belli dalga boylarındaki ışınları geçiren filtreler kullanılır. Dedektör, genel olarak ışın şiddetini elektrik enerjisine çevrilen aletler olup dedektör çıktısı, bir ekranda ışın şiddeti ile orantılı bir bağlı büyüklük olarak gösterilir.

Alevin kullanımını sınırlayan en büyük engel, alev sıcaklığının tüm atomların uyarılması için yeterli olmamasıdır. Farklı yanıcı ve yakıcı gaz sistemleri seçilerek daha yüksek sıcaklıkta alev elde edilebilir. AES’de yaygın olarak kullanılan alev sistemi propan-hava sistemidir.

B) Alev Fotometresi

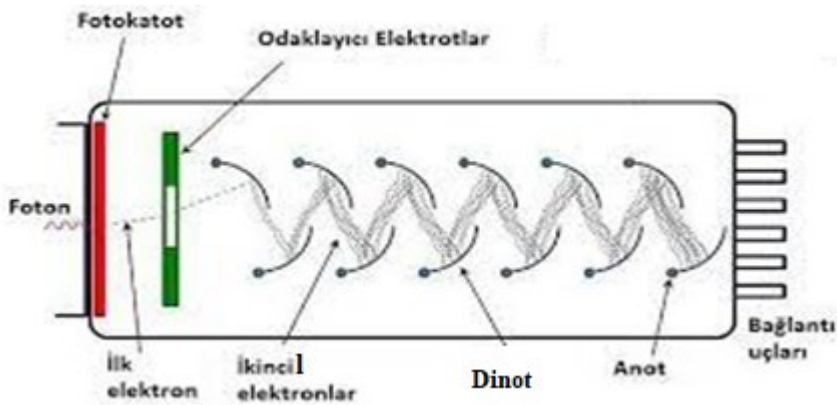
Spektroskopide kullanılan cihazlar genel olarak spektrometre olarak adlandırılır. Spektrometrelerde dalga boyu ayırıcı (monokromatör) olarak optik ağ veya prizmalar kullanılır. Alev emisyon spektroskopisinde dalga boyu ayırıcı olarak

bazı ışınları geçiren bazılarını tutan filtreler kullanıldığı için AES’de kullanılan cihazlara alev emisyon spektrometresi yerine “Alev Fotometresi” denir. Alev fotometresinin şematik diyagramı Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. AES Şematik Diyagramı

Dalga boyu ayırıcı olarak kullanılan filtreler farklı renklerde şeffaf malzemelerden (cam, plastik vb.) yapılmıştır. Bir filtre alev ve dedektör arasına yerleştirildiğinde alevden gelen ışınların belirli bir dalga boyu aralığında olanları filtreden geçip dedektöre düşerken geri kalanlar filtre tarafından absorplanır. Fotodedektör, üzerine düşen ışınların şiddetini ölçen aletlerdir. Bir fotodedektör çalışılan dalga boyundaki bütün ışınlar duyarlı olmalı ve ışın şiddetine karşılık gelen sinyali, kaydedilebilecek elektrik enerjisine çevirebilmelidir. Bu amaçla AES’de kullanılan fotodedektörler, fotoseller, fotoçoğaltıcı tüpler veya fotodinotlar olabilir. Örnek olarak bir fotoçoğaltıcının şeması Şekil 2’de gösterilmiştir. Bir ışın bir dinota çarptığında o dinottan elektron koparabilir. Kopan elektronlar aralarında potansiyel farkı olan bir seri dinota çarparak gittikçe artan bir sayıya ulaşır ve elektrik sinyali olarak ölçülebilecek seviyeye ulaşır. Ölçülen sinyal dinota düşen ışının şiddeti ile orantılıdır. Işın şiddeti de derişimle orantılıdır.



Şekil 2. Fotoçoğaltıcı tüpün çalışma ilkesi

Nitel analiz için dalga boyu ayırıcı olarak her elemente özgü farklı filtreler kullanılarak ölçüm yapılır. Hangi elemente ait filtre ile dedektör sinyal veriyorsa numunede o elementin varlığı anlaşılır. Örneğin sodyum filtresi sodyumun yaydığı sarı ışığı geçiren bir sarı renkli filtredir. Sarı filtre varken bir sinyal okunuyorsa numunede sodyum elementi vardır.

denilebilir. Nicel analiz için ilgilenilen elemente özgü filtre cihaza takılır ve dedektör sinyali okunur. Dedektör sinyali filtreden geçen ışık şiddeti ile orantılı, o da filtreden geçen ışını yayan metalin numunedeki derişimi ile orantılıdır. Bu özellikten yararlanılarak ve analit derişimi bilinen çözeltilerle kalibrasyon yapılarak nicel analiz yapılır. Kalibrasyon grafiğindeki doğrunun denklemi aşağıdaki gibidir:

$$I = m C$$

Normal olarak derişim sıfır iken ışık şiddetinin sıfır olması beklenir. Ancak cihaz gürültüsü vb. nedenlerden dolayı her zaman sıfır olmaz. Derişim sıfır iken bile sinyal okunabilir. Bu durumda kalibrasyon grafiğinde doğru denklemi

$$I = m C + n$$

şeklinde olur.

Burada, I, dedektörde okunan bağıl ışık şiddeti, C, tayin elementinin numune çözeltilisindeki derişimi, m de orantı sabitidir (kalibrasyon doğrusunun eğimi) n, doğrunun y eksenini kestiği noktadır. Nicel tayin için bu orantı sabitinin ve kesim noktasının belirlenebilmesi amacıyla bilinen derişimde analit içeren standart çözeltiler kullanılarak bir kalibrasyon yapılır. Bu amaçla, standart çözeltiler için okunan bağıl emisyon şiddeti değerleri (I), derişime karşı grafiğe geçirilir. Bu grafikteki doğrunun eğimi m sabitine ve I eksenini kestiği nokta da n sabitine eşittir. Bilinmeyen numunedeki analitin derişimi, kalibrasyonla bulunan m, n ve numune için okunan bağıl emisyon şiddetinden yararlanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$C = (I - n) / m \quad C = \frac{(I - n)}{m}$$

Seçenek olarak, bilinmeyen numunedeki analit için okunan bağıl emisyon şiddetine karşılık gelen derişim doğrudan kalibrasyon grafiğinden okunur.

Alev emisyon spektroskopisinde girişimler

(Girişim; Element için okunan bağıl emisyon şiddetinin ortamda bulunan diğer bileşenlerden etkilenmesi ve elementin aynı derişimi için farklı ortamlarda farklı sinyaller elde edilebilmesidir).

- Spektral girişim, farklı elementlerin yaydığı ışınların dalga boylarının çakışması sonucu ortaya çıkan girişim türüdür. Numunede birden fazla element olabilir ve her element kendine özgü dalga boyunda ışın yayabilir. Tayin elementinin yaydığı ışının dalga boyunda bir başka element de ışın yayıyorsa dedektör toplam ışık şiddetini göstereceğinden analiz sonucu hatalı çıkar. Girişim yapan element tayinden önce uygun bir ayırma yöntemi ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Girişimin önlenmesi için bir başka seçenek tayin elementinin farklı dalga boyunda yaydığı ışını kullanmaktır.
- Kimyasal girişimler, numune ortamının kimyasal yapısı nedeniyle ortaya çıkan girişimdir. Aynı elementin aynı derişimi için farklı kimyasal ortamlarda farklı sinyal okunur. Eğer kalibrasyon çözeltilerinin kimyasal yapısı ile numunenin kimyasal yapısı çok farklı ise kimyasal girişim nedeniyle sonuç hatalı olabilir. Kimyasal girişimi gidermenin yollarından biri kalibrasyon çözeltilerinin bileşimini numune bileşimine benzetmektir. Bir başka seçenek de kalibrasyonda standart ekleme yöntemini kullanmaktır.
- İyonlaşma girişimi analitin iyonlaşması sonucu atomik emisyon sinyalinin zayıflamasıdır. Numuneye analitten daha kolay iyonlaşan element ilave edilmesiyle analitin iyonlaşması azaltılarak iyonlaşma girişimi azaltılır.
- Fiziksel derişimler numune ve standart çözeltilerin fiziksel özelliklerinin (viskozite gibi) farklı olması sonucu ortaya çıkan girişimdir. Numune ve standart çözeltilerin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi ile fiziksel girişimler azaltılabilir. Bir başka seçenek de kalibrasyonda standart ekleme yöntemini kullanmaktır.

C) DENEY

Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar malzemeleri (pipet, ölçülü balon, erlen, beher vb.)

- Alev fotometresi, (Şekil 3)
- Potasyum için uygun filtre



Şekil 3. Alev fotometresi

Reaktifler

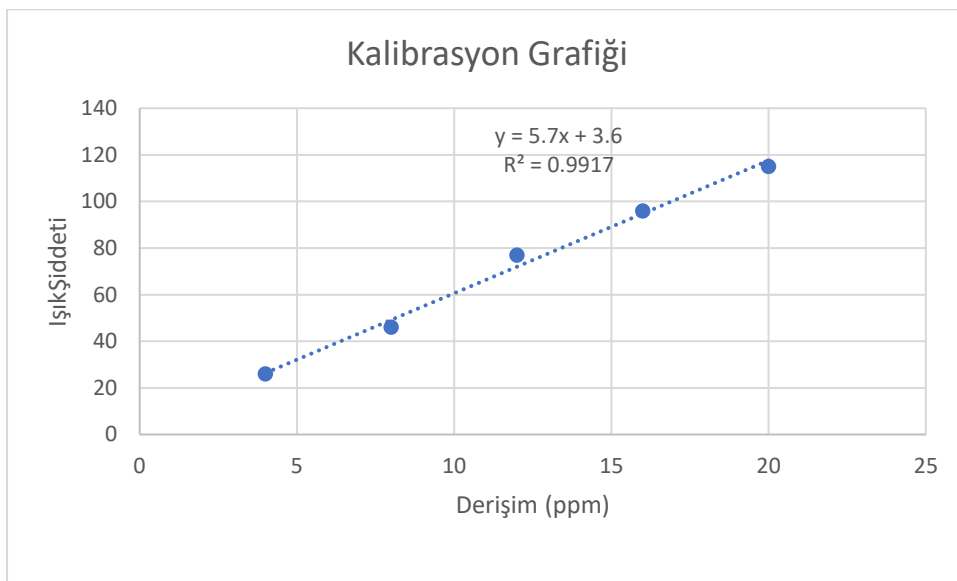
- Stok potasyum çözeltisi, 100 µg/mL (ppm).
- Saf su
- Standart potasyum çözeltileri: 4, 8, 12, 16 ve 20 µg/mL (ppm)

İŞLEM

Cihaz çalıştırılır. Potasyum için uygun filtre takılır (veya yerine getirilir). Yanıcı gaz ve hava ayarlanarak alev yakılır. 5-10 dakika alev yanıp sitem dengeye geldikten sonra çözücü ile (burada saf su) cihazın sıfır ayarı yapılır.

1-Kalibrasyon yöntemi ile potasyum tayini

100 mg/L'lik stok K çözeltisinden sırası ile 4, 8, 12, 16 ve 20 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanır. Sonra cihazda potasyum filtresi seçilir ve analize başlanır. Standart çözeltiler sırasıyla aleve gönderilerek her çözelti için bağıl emisyon şiddet değerleri okunur. Her okumadan önce çözücü (saf su) ile sıfır ayarı yapılmalıdır. Okumalar göstergenin ilk sabit kaldığı değerde yapılmalıdır. Sonra bilinmeyen numunenin bağıl şiddeti benzer şekilde okunur. Standart çözeltiler için okunan bağıl emisyon şiddeti değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği çizilir. Bilinmeyen numunenin bağıl emisyon şiddetine karşılık gelen derişim kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak belirlenir. Örnek bir kalibrasyon grafiği Şekil 4'te verilmiştir.

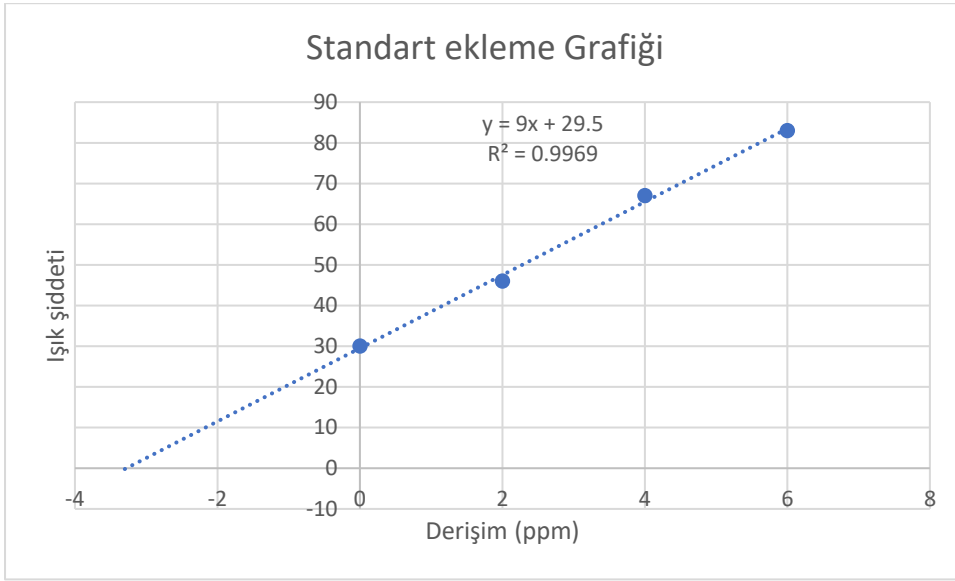


Şekil 4. Örnek bir kalibrasyon grafiği

2-Standart ekleme yöntemi ile potasyum tayini

Cihazda uygulanacak adımlar kalibrasyon yöntemi ile aynıdır. Standart ekleme kalibrasyon grafiğini çizmek amacıyla aşağıdaki çözeltiler hazırlanır:

25'er mL'lik dört ölçülü balona 5'er mL potasyum derişimi bilinmeyen numune konur (numunedeki K derişimi mg/L mertebesinde olmalıdır). Birinci ölçülü balon saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. 20 ppm'lik standart çözeltilerden ikinci ölçülü balona 2,5, üçüncü ölçülü balona 5, üçüncü ölçülü balona da 7,5 mL ilave edilerek hacimler saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. Sonra, hazırlanan bu çözeltiler sırasıyla aleve gönderilerek bağıl emisyon şiddetleri okunur. Eklenen standart çözeltilerin derişimlerine karşı bağıl emisyon şiddet değerleri grafiğe geçirilerek standart ekleme kalibrasyon grafiğı hazırlanır. Kalibrasyon doğrusunun x ekseninin uzantısının kestiğı noktaya karşılık gelen değerin mutlak değeri, bilinmeyen ölçülü balondaki derişimi olarak okunur. Numunenin seyrelmesi de dikkate alınarak gerçek derişim hesaplanır. Örnek bir kalibrasyon grafiğı Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Örnek bir standart ekleme grafiğı

D) HESAPLAMALAR

Öncelikle kalibrasyon yöntemi için hazırlanan standart K çözeltilerinin derişimleri hesaplanacaktır.

- Stok K çözeltisi derişimi: 100 ppm
- Hazırlanacak olan K standart çözeltileri: 4, 6, 8, 12, 16 ve 20 ppm
- Hazırlanacak çözelti hacmi: 25 mL
- Standart çözelti derişiminin hesaplanması:

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

M_1 = Stok K çözeltisi derişimi, ppm

V_1 = Stok K çözeltisinden alınan hacim, mL

M_2 = Hazırlanacak olan standart K çözeltisi derişimi, ppm

V_2 = Hazırlanacak olan standart K çözeltisi hacmi, mL

- Buradan 100 ppm'lik stok K çözeltisinden her bir standart çözelti için alınacak hacim hesaplanır.

1. Hesaplanan derişimlere karşı ölçülen bağıl emisyon şiddetleri değerleri grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiğı hazırlanacaktır.
2. Kalibrasyon doğrusunun eğimini ve kesim noktasını Excel'den bulup kalibrasyon grafiğı doğru denklemi bulunacaktır.
3. Bilinmeyen için bulunan bağıl emisyon şiddetleri değerine karşı gelen bilinmeyen derişimi ya kalibrasyon grafiğinde doğrudan okunacak ya da bağıl emisyon şiddetleri değeri kalibrasyon doğrusunun denkleminde yerine konularak bilinmeyen (burada potasyum) derişimi hesaplanacaktır.
4. Standart ekleme yöntemiyle tayin yapıldığında kalibrasyon doğrusunun x ekseninin uzantısının kestiğı noktaya karşılık gelen değerin mutlak değeri, bilinmeyen ölçülü balondaki derişimi olarak okunur. Numunenin seyrelmesi de dikkate alınarak orijinal numunedeki potasyum derişimi hesaplanır.
Örneğın, numune hacmi V_n (mL), numunenin tamamlandığı hacim V_s (mL) ve kalibrasyon grafiğinde doğrunun x-eksenini kestiğı nokta $-C_x$ (ppm) ise (mutlak değeri $+C_x$ (ppm) 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 $C_x = 1,0$ ppm bulunmuş ise;

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

E) .ÇALIŞMA SORULARI

1. Bir öğrenci derişimi bilinmeyen bir sodyum çözeltisinin belirli bir dalga boyundaki alev emisyon sinyalini 82 olarak ölçüyor. Aynı dalga boyunda standart sodyum çözeltileri kullanılarak, derişime karşı emisyon sinyalinin grafiğe geçirilmesiyle hazırlanan kalibrasyon doğrusunun eşitliğı $I = 1,25 C + 2,0$ olarak bulunuyor. Bu eşitlikte C, ppm cinsinden sodyum derişimi, I da emisyon sinyalidir. Buna göre sodyum çözeltisindeki sodyum derişimi kaç ppm'dir?
2. AES analizin doğruluğunu etkileyen girişimler nelerdir, kısaca tanımlayınız ve girişimleri giderebilmenin yolları nedir açıklayınız.
3. AES yöntemi ile hangi tür elementler tayin edilebilir hangileri edilemez nedenleri ile açıklayınız.
4. Derişimi bilinmeyen bir örnekteki potasyum alev emisyon spektroskopisi ile standart ekleme yöntemi uygulanarak tayin ediliyor. Bu amaçla aşağıdaki çizelgede gösterildiğı şekilde çözeltiler hazırlanıyor ve potasyum elementinin emisyon dalga boyunda her bir çözeltinin emisyon sinyali ölçülüyor.

	Bilinmeyen örnek hacmi, mL	100 ppm'lik Standart K çözeltisi hacmi, mL	İlave edilen su hacmi, mL	Toplam hacim, mL	Emisyon sinyali
Ölçülü Balon 1	10	0,0	40	50	40
Ölçülü Balon 2	10	5,0	35	50	60
Ölçülü Balon 3	10	10,0	30	50	80
Ölçülü Balon 4	10	15,0	25	50	100

Ölçülü Balon 2'te eklenen K derişimi kaç ppm'dir?

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.