

SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının atom, molekül veya diğer kimyasal türler (iyon gibi) tarafından absorplanması (soğurulması), emisyonu (yayılması) veya saçılmasının (özellikle ilk ikisinin) ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Bu ölçümler sonucunda elde edilen grafik ***spektrum*** olarak adlandırılır.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Çalışma İlkesi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametalin analizi yapılabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analit, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır.

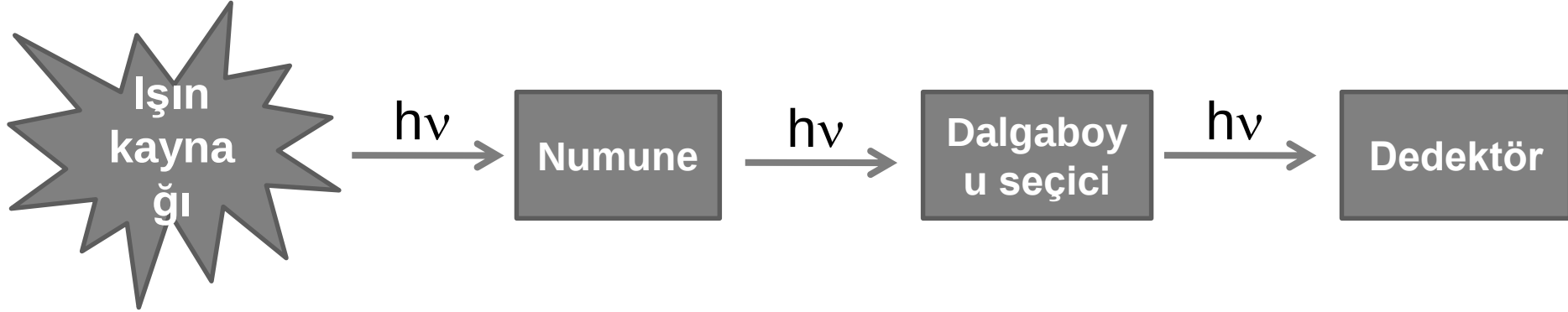
Aynı elementin ışın kaynağından gelen fotonlar analit tarafından absorplanır

Numune, alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür.

Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) ayrı ayrı analiz edilir. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir.

Ametallerin absorpsiyon hattı, vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementlerin analizleri için bu yöntem, uygulama alanı bulmaz.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopi'nin Şeması

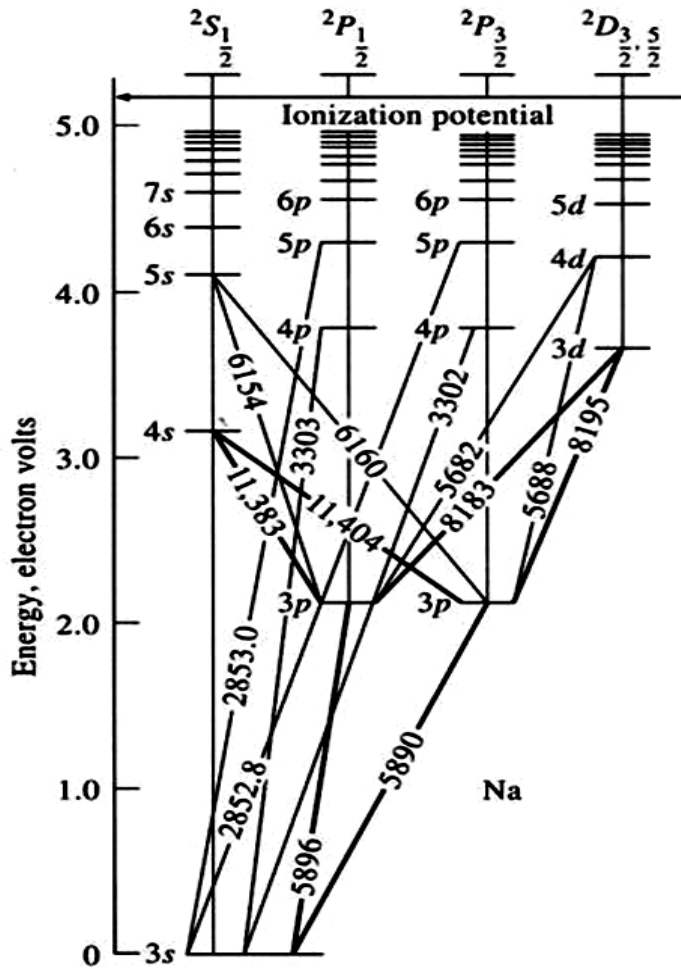


Işığ ı absorplayan atomlardaki temel seviyede bulunan elektronlar, uyarılmış enerji düzeylerine geçerler, ancak burada kararsızdırlar.

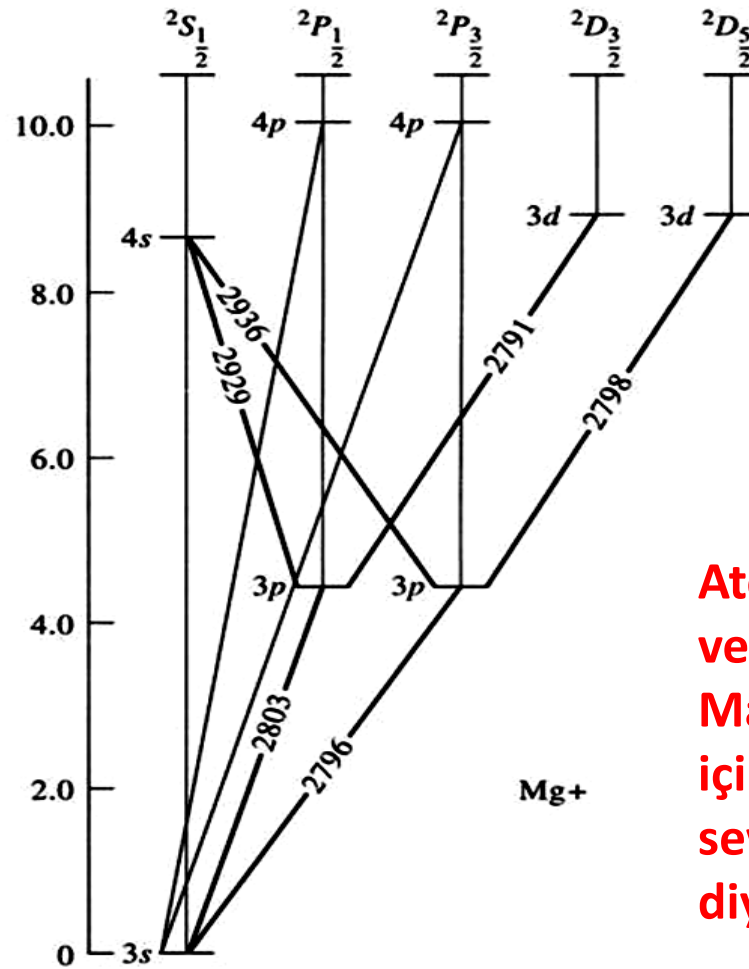
Absorpsiyon miktar ı, temel düzeydeki atom sayısına bağılıdır.

Enerji Düzeyi Diyagramı ve Elektronik Geçişler

Bir elementin en dış elektronlarının enerji seviye diyagramları, atomik spektroskopide gerçekleşen süreçleri açıklamada yararlıdır



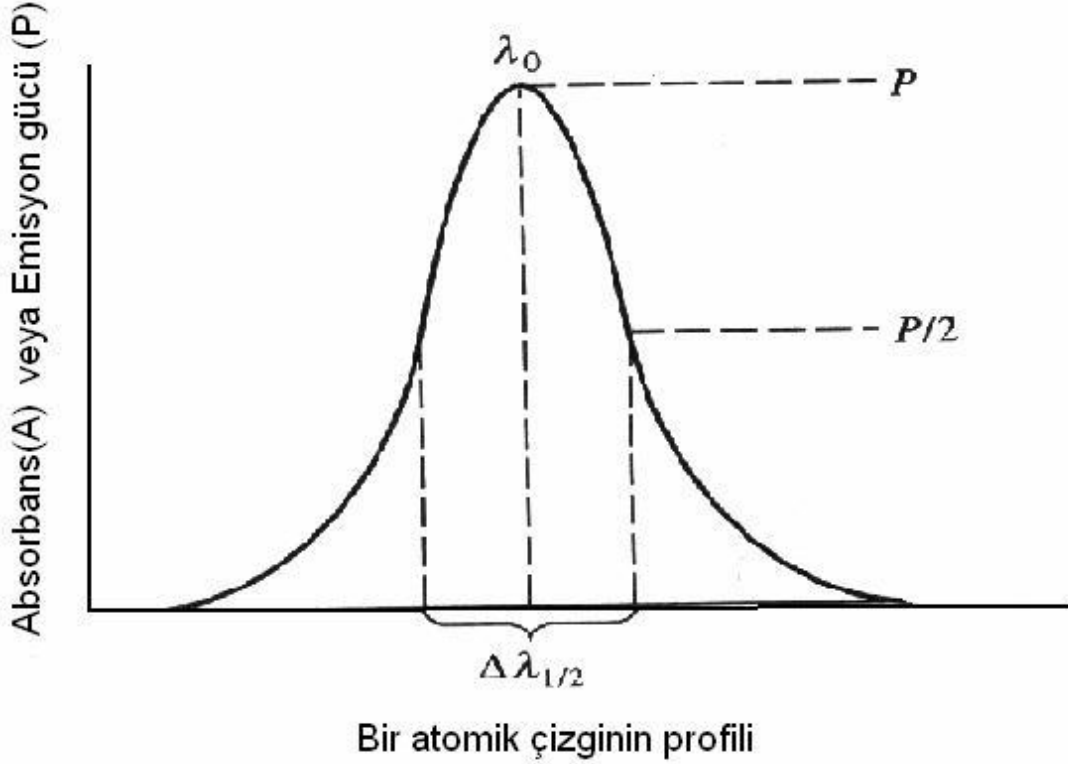
(a)



(b)

Atomik sodyum
ve
Magnezyum(I)
için enerji
seviye
diyagramları

Atomik çizgi genişlikleri



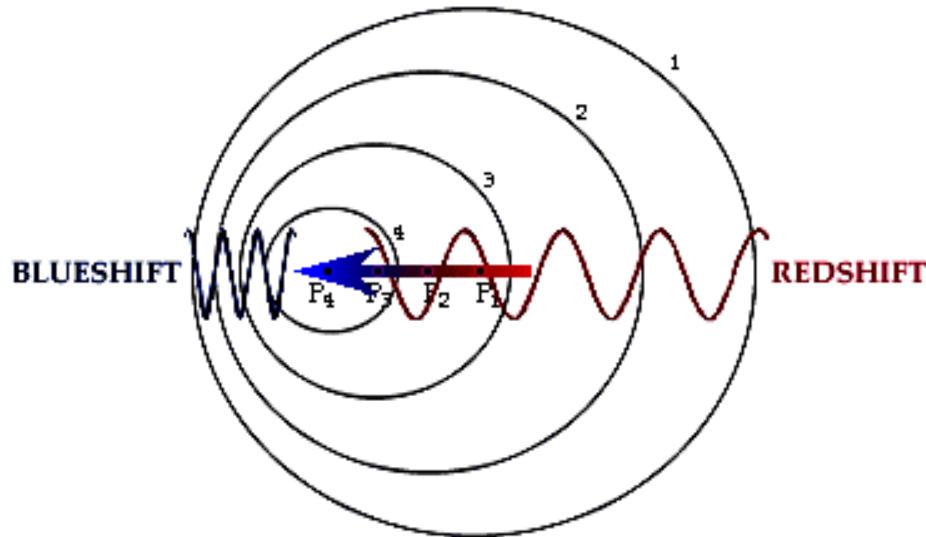
- Atomik çizgiler, atomik spektroskopide son derece önemlidir.
- Dar çizgiler, spektrumların örtüşmesinden ileri gelen girişimi azaltır.
- λ_0 a en fazla absorpsiyon yapılan dalga boyunun pik şiddetinin yarısının ölçüldüğü etkin çizgi genişliği kullanılır.

Piklerin genişlemesinin 4 sebebi vardır: Belirsizlik etkisi , yabancı iyon veya aynı atomların çarpışmasından ileri gelen basınç etkisi, Doppler etkisi (hızla hareket eden atomlar tarafından yayılan veya absorplanan ışının dalgaboyu, hareket dedektöre doğru ise küçülür, dedektörden uzaklaşma yönünde ise büyür), elektrik ve manyetik alan etkileri.

Doppler Etkisi

Doppler Etkisi Neden Oluşur?

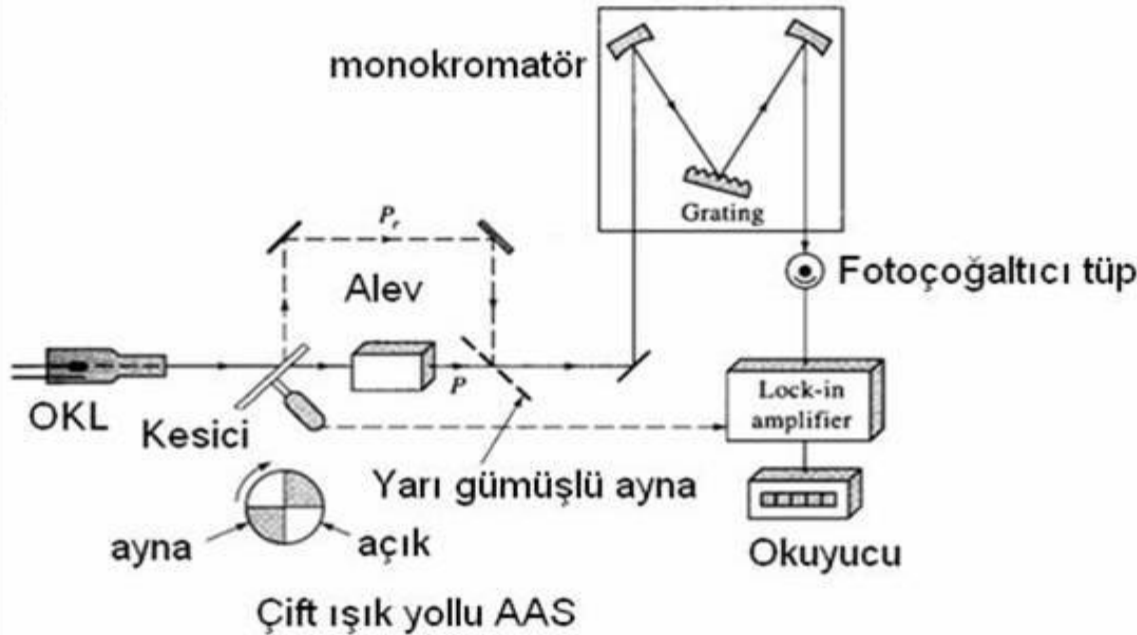
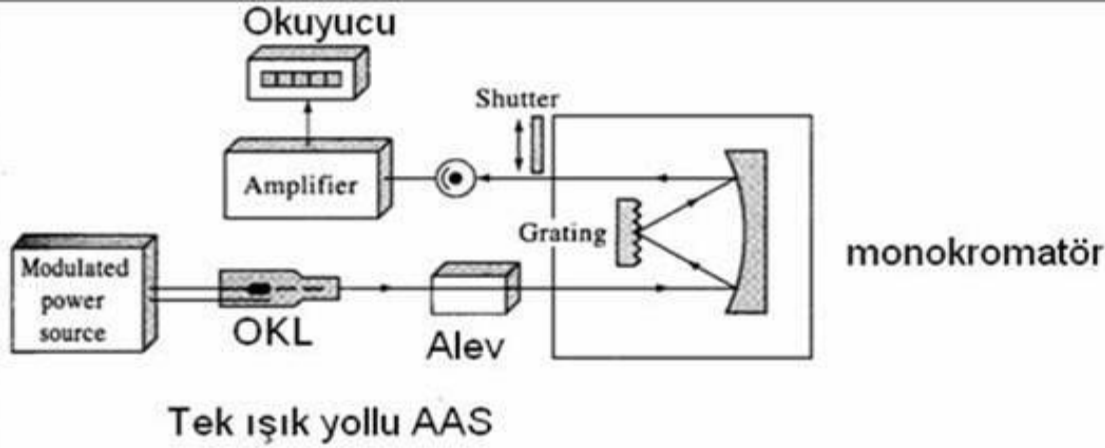
- (a) Bir atom, detektöre yaklaşırken foton salarsa, detektör salınan dalgaları daha sıklaştırmış olarak görecektir ve ışığı daha yüksek bir frekansta algılayacaktır,
- (b) Bir atom, detektörden uzaklaşırken foton salarsa, detektör salınan dalgaları daha seyrekleştirmiş olarak görecektir ve böylece ışığı daha düşük bir frekansta algılayacaktır.



Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi



Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi



Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin ana bileşenleri;

analitin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı,

örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı,

çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör

ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

AAS de ışık kaynakları

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır.

Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır.

Elementler çok dar dalga boyu aralığında ($\sim 0,002$ nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle 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. Ve bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir.

■ Oyuk Katot lambası

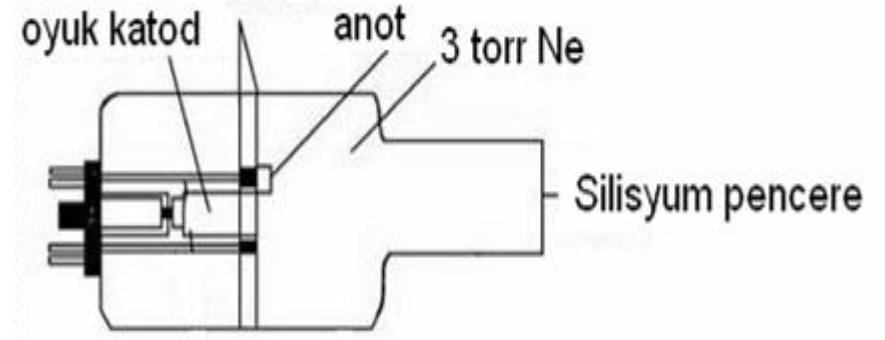
■ Elektrotsuz boşalım lambası

En yaygın olarak kullanılan Oyuk katot lambasıdır. Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır.

Bunlarda kullanılan katot 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 katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar.

Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalgaboyunda ışıma yaparlar.



OKL nin Dezavantajları

- Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır.

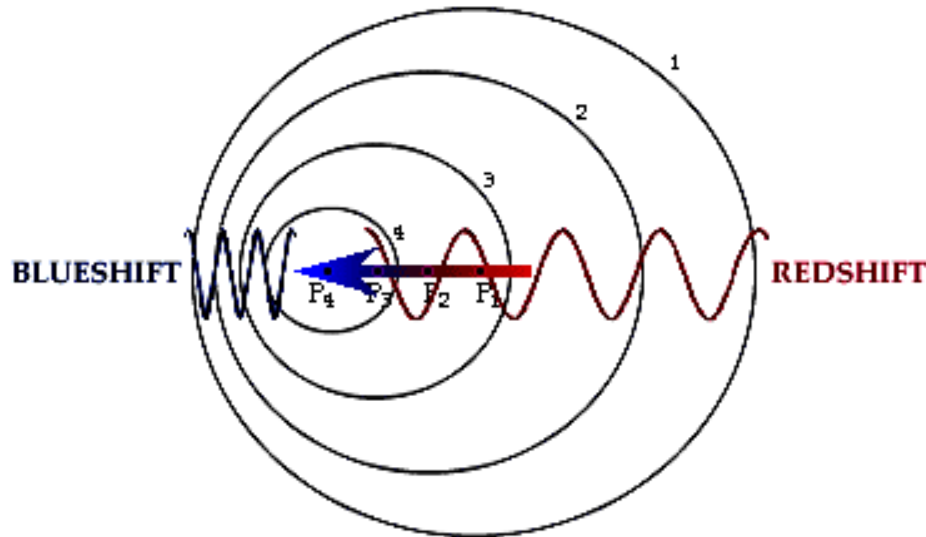
AAS nin dezavantajı her element için ayrı bir OKL gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren lambalar tasarlanmıştır ancak bunlarda lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucunda gözlenebilme sınırı olumsuz etkilenir.

- OKL ye uygulanan gerilim nedeniyle yüksek akım oluşur ve daha şiddetli ışımaya yol açar. Bu avantaja karşın lambadan oluşan hatların Doppler genişlemesi artar.

Doppler Etkisi

Doppler Etkisi Neden Oluşur?

- (a) Bir atom, detektöre yaklaşırken foton salarsa, detektör salınan dalgaları daha sıklaştırmış olarak görecektir ve ışığı daha yüksek bir frekansta algılayacaktır,
- (b) Bir atom, detektörden uzaklaşırken foton salarsa, detektör salınan dalgaları daha seyrekleştirmiş olarak görecektir ve böylece ışığı daha düşük bir frekansta algılayacaktır.



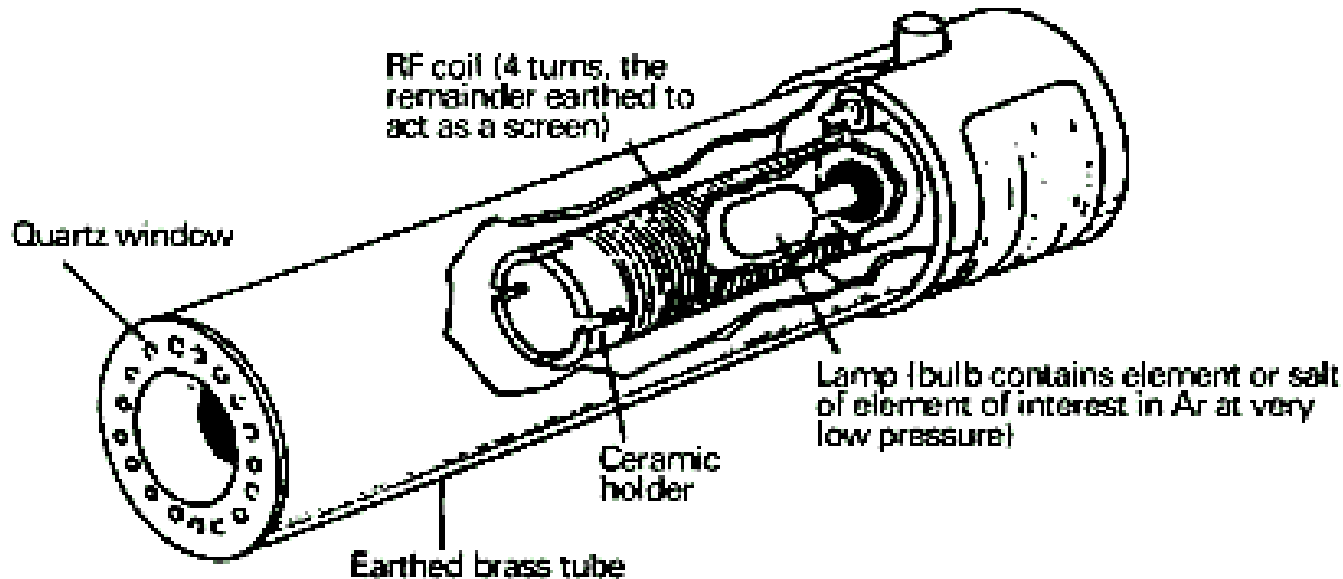
Elektrotsuz boşalım lambaları;

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 atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır.

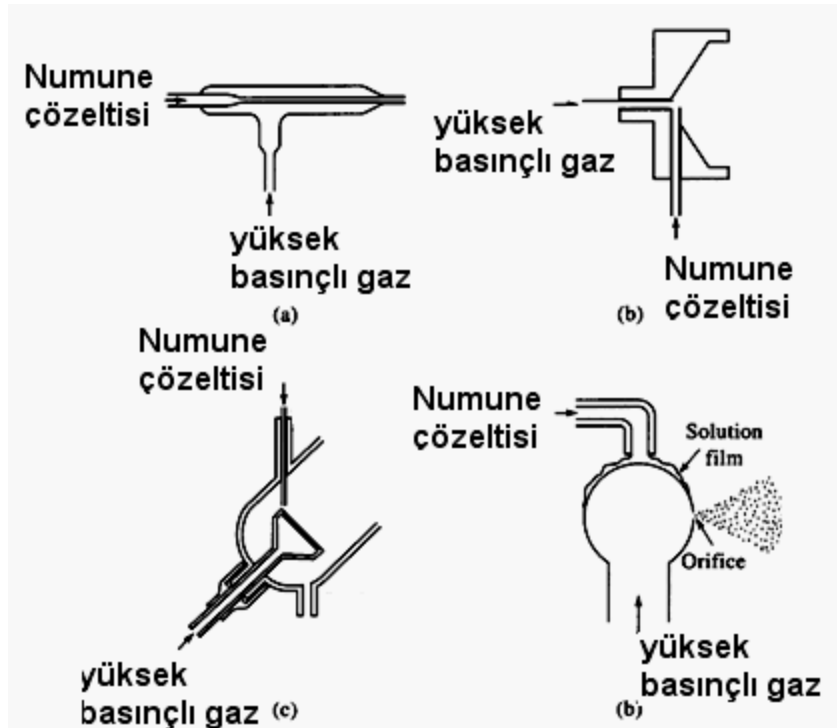
Ancak bu tür lambaların performansı OKL ler kadar iyi değildir.



Numune Verme

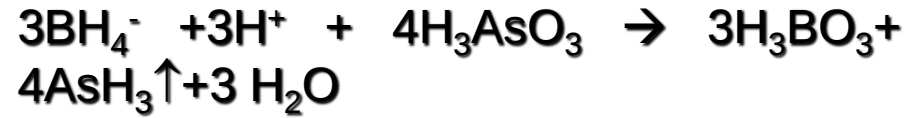
Numune atomlaştırıcıya gaz akımı yardımıyla gönderilir. Ayrıca alev atomlaştırıcıya katı numunenin işlemin tekrarlanabilirliği açısından bazı problemleri beraberinde getirir.

Numune sisleştirciler



Hidrür oluşturma

As, Sb, Sn, Se, Bi ve Pb gibi elementlerin hidrürlerini oluşturarak analiz etmek, gözlenebilme sınırını 10 kattan daha çok iyileştirir. Bu element çözeltilerine asidik ortamda NaBH_4 ilavesiyle uçucu hidrürlerine dönüştürülür. Ve bu şekilde atomlaştırıcıya gönderilir.



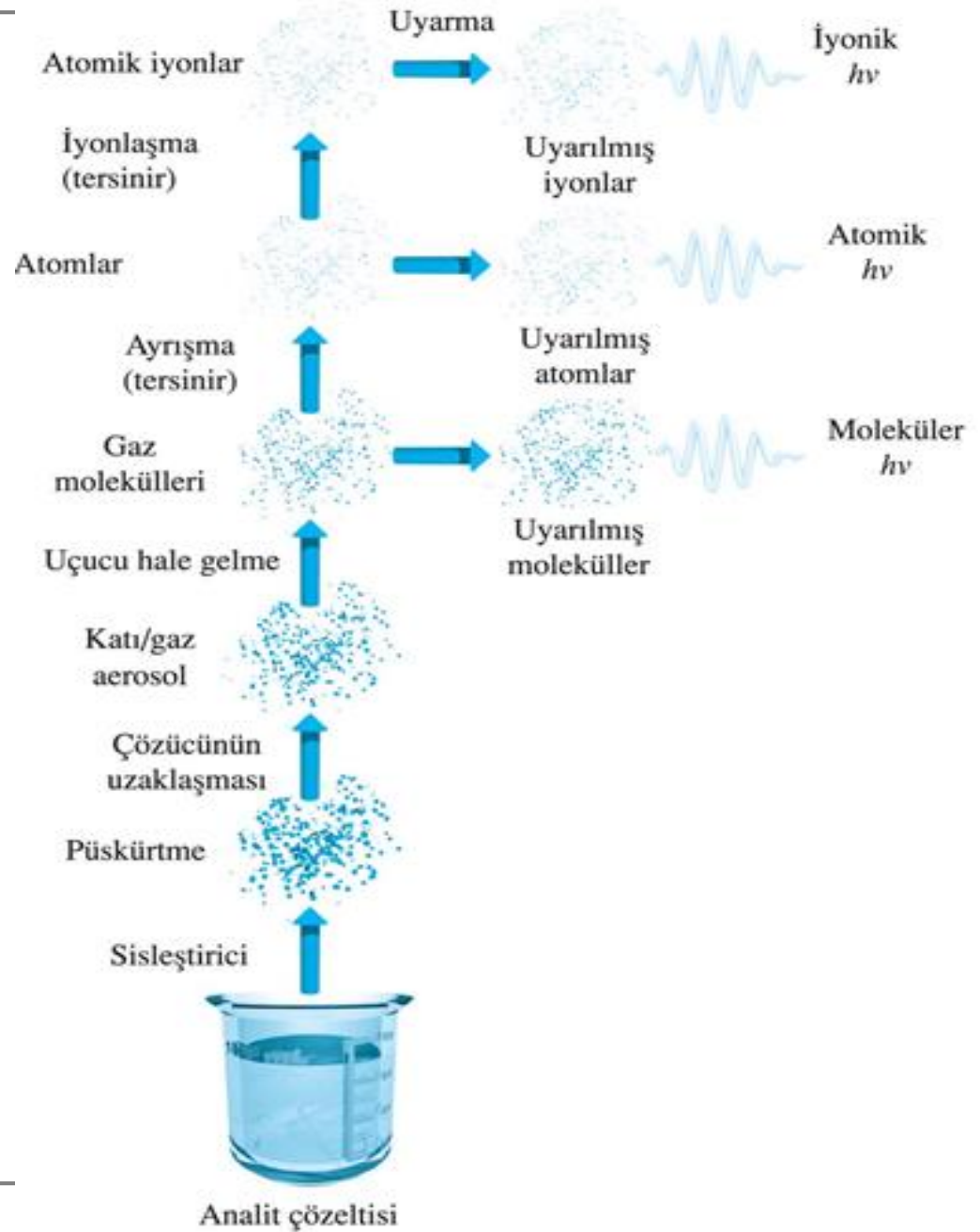
Soğuk buhar

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 Sn^{+2} eklenerek metalik hale indirgenir. Cıva gaz akımıyla absorpsiyon hücresine gönderilir.

Numune Atomlaştırma

Atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analit elementinin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır. Bu amaçla alevle atomlaştırma veya elektrotermal atomlaştırma yöntemleri kullanılır.

AAS metodunda temel haldeki atom sayısının fazla olması istenir, temel halde atomlaşmış analit ne kadar fazla olursa absorbans ta fazla olur. AES metodunda ise uyarılmış halde atomlaşmış analitin fazla olması istenir, ki ölçülen emisyon bu uyarılmış atom veya iyonlardan oluşur.



Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Alevle Atomlaştırma

Karışım	En yüksek sıcaklık (°C)
Hydrogen–oxygen	2677
Hydrogen–air	2045
Propane–air	1725
Propane–oxygen	2900
Acetylene–air	2250
Acetylene–oxygen	3060
Acetylene–nitrous oxide	2955
Hydrogen–argon-entrained air	1577

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{P^*}{P_0} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik taneciklerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu oran Boltzman eşitliği ile verilir.

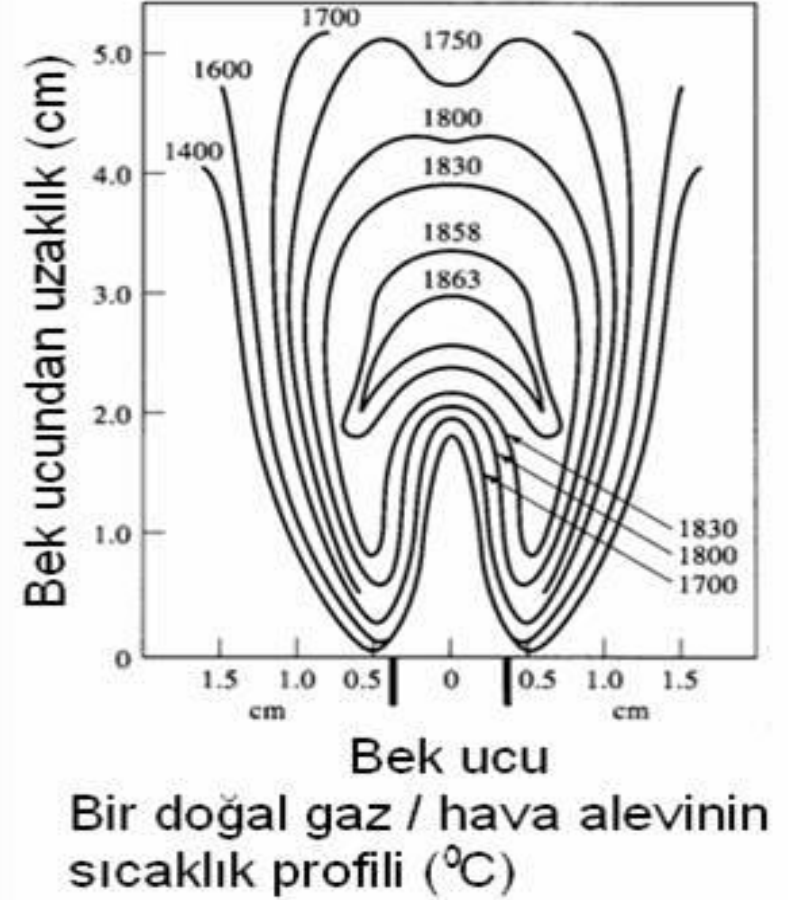
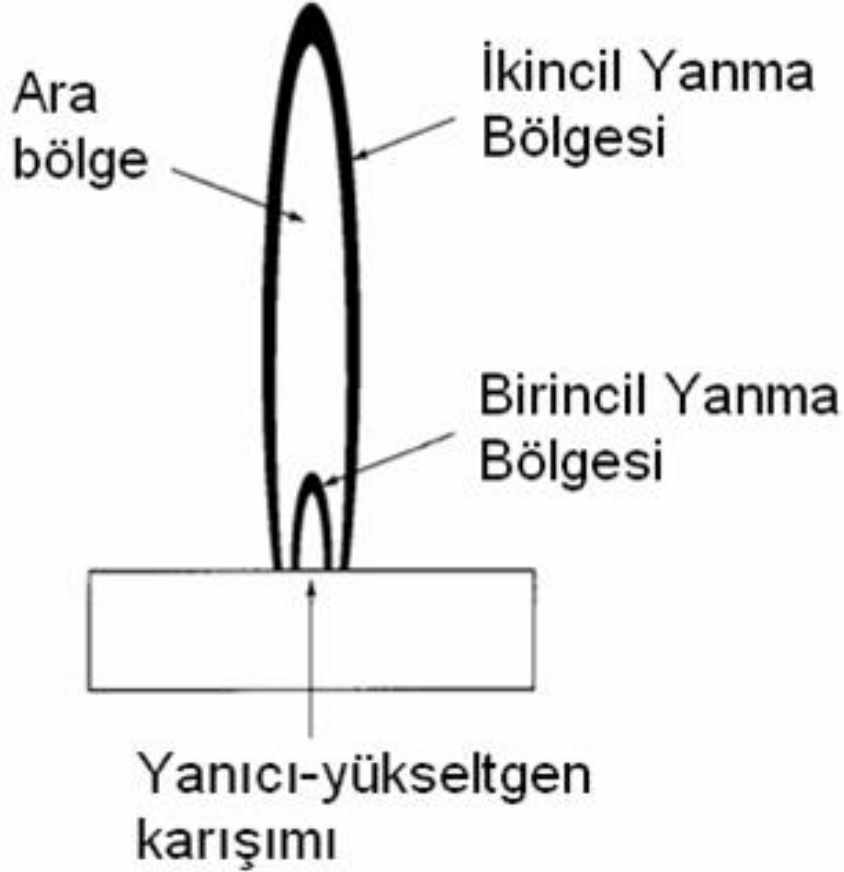
Burada;

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 istatistik faktörler.

ΔE ; Uyarılmış hal ve temel hal arasındaki enerji farkı

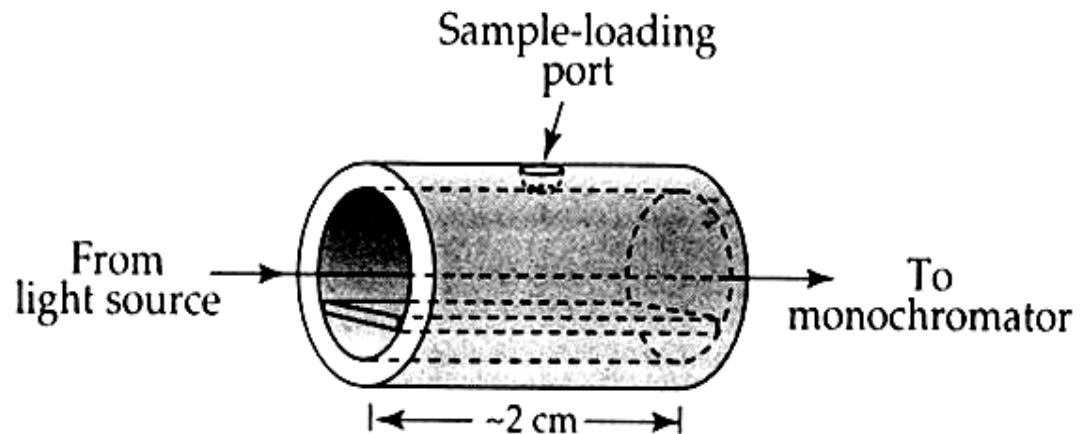
Alevin Yapısı



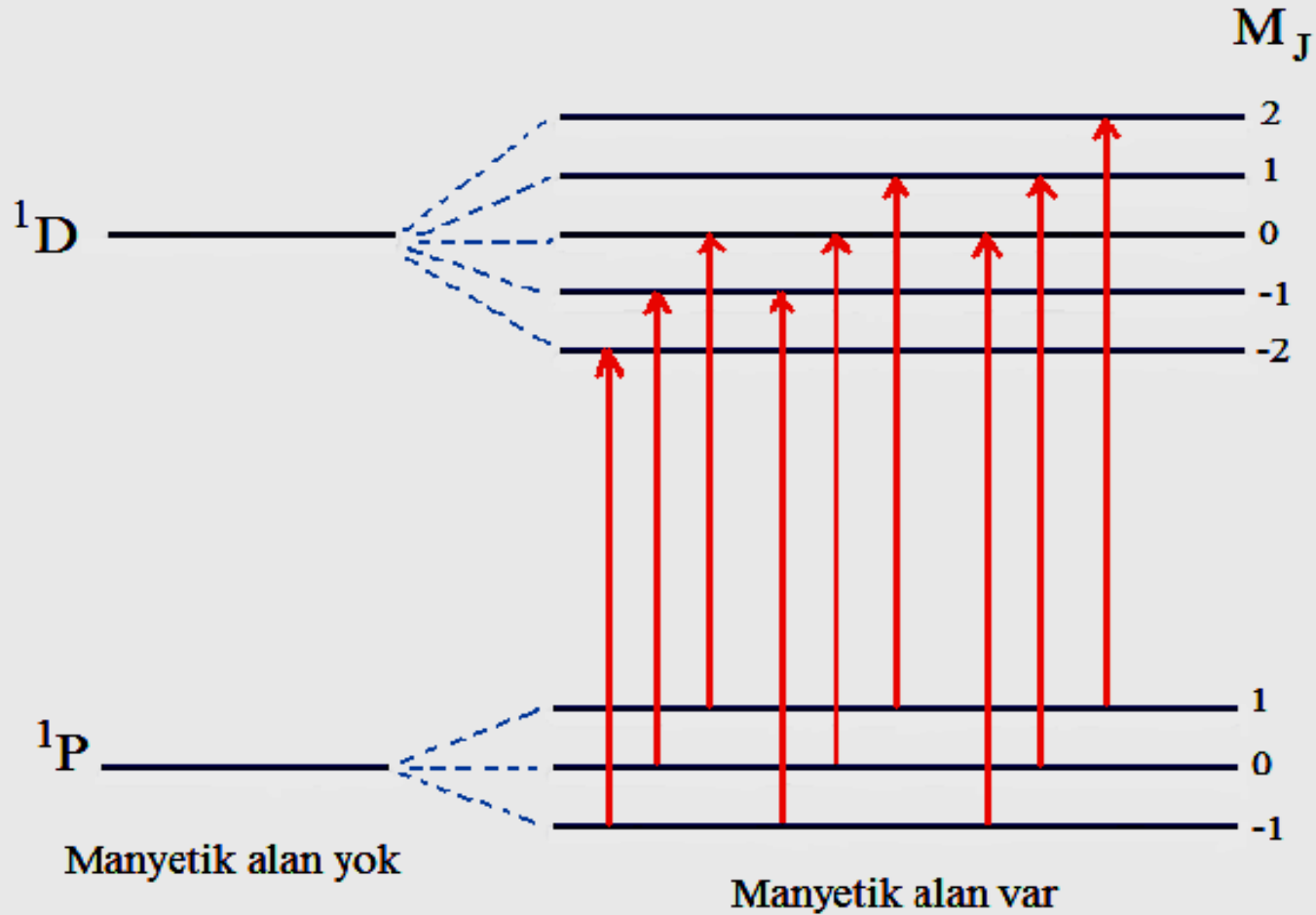
Elektrotermal atomlaştırıcı

Elektrotermal atomlaştırıcı olarak yandaki grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış elektrik akımı ile ısıtma yapılır.

- Burada numune çözeltisi(50 μ L) 20- 45 s **110 °C** de kurutma yapılarak suyu uzaklaştırılır.
- 350-1200 °C, 20-45 s de ısıtılarak organik maddeler uzaklaştırılır.
- 2000-3000 °C, 3-10 s de ısıtılarak atomlaştırılır.
- Elektrotermal atomlaştırıcılar düşük miktardaki numunelerde bile düşük gözlenebilme sınırlarına sahiptir.

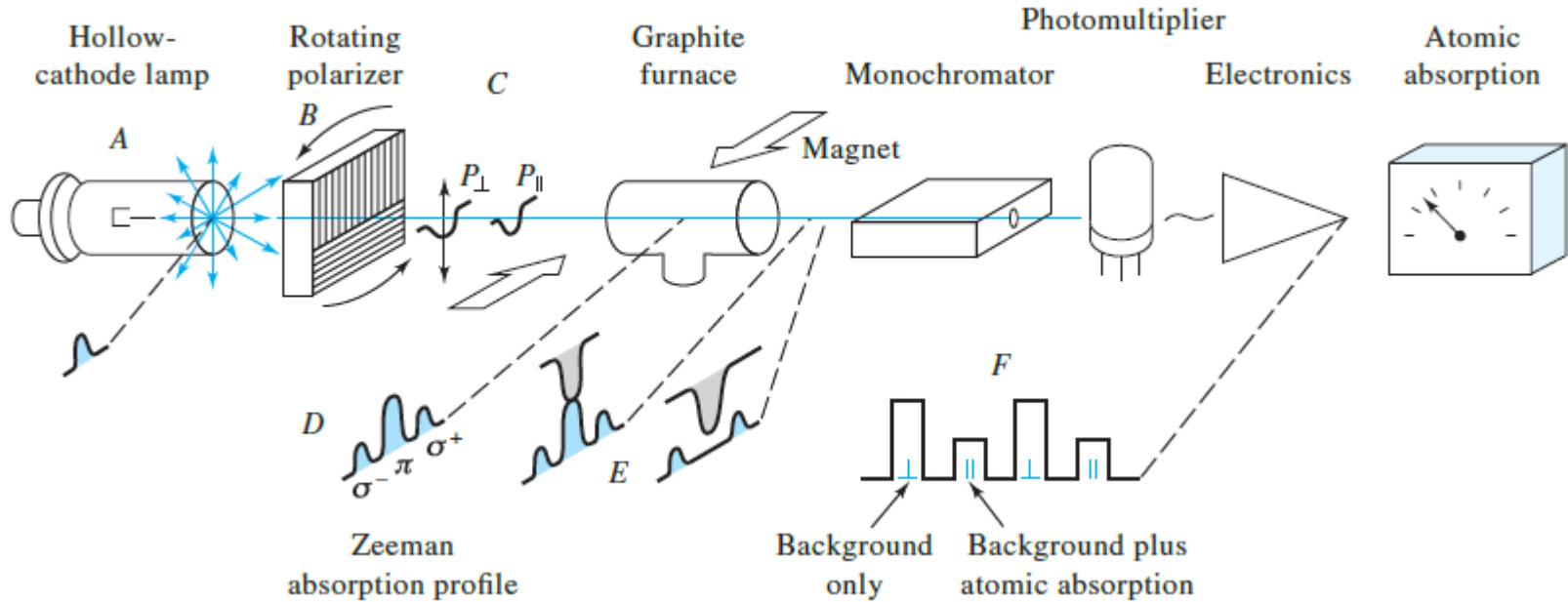


Enerji düzeyleri arasında, seçimlilik kurallarına uyan geçişler sonucu gözlenen spektral hatların bir manyetik alan varlığında yarılmasına “**Zeeman etkisi**” adı verilir (M_J kuantum sayısı).



Zeeman etkisi'ne dayalı zemin düzeltmesi

10 kG gibi kuyvvetli bir manyetik alan varlığında elektronik hallerin yarılmasına bağlı olarak bir zemin düzeltmesi yöntemidir. Singlet geçişlerde en basit yarıлма, bir merkez (π) çizgisi ile iki tane sigma çizgisini kapsar.



Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

■ **Spektral girişim:** AAS de ışık kaynağı olarak kullanılan lambanın yaydığı ışımın başka elementin absorplayacağı bir hatla çakışması durumunda ortaya çıkar. Farklı dalgaboyunda çalışmak veya diğer elementi ortamdan 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 metodu kullanarak giderilebilir.

■ **Fiziksel girişim:** Numune ile standartların viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Standart ekleme ile veya ortamlar benzeştirilerek giderilir.

■ **İyonlaşma girişimi:** Atomlaşma esnasında taneciklerin iyonlaşması veya uyarılması istenmez. Ortama kolay iyonlaşan türler ilave edilerek ortamdaki elektron miktarı artırılarak iyonlar atomlara dönüştürülür. $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$

■ **Zemin girişimi:** Atomlaştırıcıda bulunan molekül ya da iyonların analitin tayin edildiği dalga boyunda absorpsiyon yapmasıdır. Zaman etkisi ile giderilir. Girişim yapan atomik emisyon çizgisinin manyetik alanda yarılması sağlanır. Yarılan hattı sadece moleküller absorplar. İkisi birbirinden çıkartılarak analitin absorbanı bulunur.

Analitik Uygulamalar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi. Lambert-Beer Yasası'na dayanır yani ortama gelen ışıma şiddetinin I_0 , ortamdan çıkan ışıma şiddetine I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

AAS özellikle eser miktarlardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Tablo da bu yöntem ile tayin edilebilen elementler analizleri için seçilmesi gereken dalgaboyu değerleri ile birlikte verilmiştir. Lambert-Beer Yasası'na göre ölçülen absorbans absorpsiyon hücresindeki atom derişimiyle doğru orantılıdır. Analizi yapılacak element için bilinen derişimde çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafiğı veya standart ekleme grafiğı oluşturulur ve örnek çözeltisindeki derişim saptanır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile tayin edilebilen elementler ve dalgaboyu değerleri.

Li 670.8	Be 234.9												B 249.7			
Na 589.0	Mg 285.2												Al 309.3	Si 251.6		
K 766.5	Ca 422.7	Sc 391.2	Ti 364.3	V 318.4	Cr 357.9	Mn 279.5	Fe 248.3	Co 240.7	Ni 232.0	Cu 324.8	Zn 213.9	Go 287.4	Ge 265.2	As 193.7	Se 196.0	
Rb 780.0	Sr 460.7	Y 407.7	Zr 360.1	Nb 405.9	Mo 313.3		Ru 349.9	Rh 343.5	Pd 244.8	Ag 328.1	Cd 228.8	In 303.9	Sn 286.3	Sb 217.6	Te 214.3	
Cs 852.1	Bo 553.6	La 392.8	Hf 301.2	Ta 271.5	W 400.8	Re 16.0		Ir 264.0	Pt 265.9	Au 242.8	Hg 185.0	Tl 377.6	Pb 217.0	Bi 223.1		

Pr 495.1	Nd 463.4		Sm 429.7	Eu 459,4	Gd 368,4	Tb 432,6	Dy 421,2	Ho 410,3	Er 400,8	Tm 410,6
-------------	-------------	--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

U
351.4

ICP Atomik emisyon, Alevli Atomik Absorpsiyon ve Grafit fırınlı AAS nin gözlenebilme sınırı açısından karşılaştırılması

Li		Be		Fe		Detection limits (ng/mL)						B		C		N		O		F		Ne	
0.7	0.07	0.7	0.07	0.7	0.07	— Inductively coupled plasma emission						1	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1	2	1	5	5	— Flame atomic absorption						500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	0.02	0.1	0.02	0.02	0.02	— Graphite furnace atomic absorption						15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na		Mg										Al		Si		P		S		Cl		Ar	
3	0.08	3	0.08									2	5	5	5	7	7	3	3	—	—	—	—
0.2	0.3	0.2	0.3									30	100	30	100	40,000	40,000	—	—	—	—	—	—
0.005	0.004	0.005	0.004									0.01	0.1	0.01	0.1	30	30	—	—	—	—	—	—
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn	
20	0.07	20	0.07	0.3	0.3	0.4	0.4	0.7	0.7	2	2	0.2	0.2	0.7	0.7	1	1	3	3	0.9	0.9	0.6	0.6
3	0.5	3	0.5	40	40	70	70	50	50	3	3	2	2	5	5	4	4	90	90	1	1	0.5	0.5
0.1	0.01	0.1	0.01	—	—	0.5	0.5	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.1	0.1	0.02	0.02	0.001	0.001
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd	
1	0.2	1	0.2	0.6	0.6	2	2	5	5	3	3	—	—	10	10	20	20	4	4	0.8	0.8	0.5	0.5
7	2	7	2	200	200	1000	1000	2000	2000	20	20	—	—	60	60	4	4	10	10	2	2	0.4	0.4
0.05	0.1	0.05	0.1	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	1	1	—	—	0.3	0.3	0.005	0.005	0.003	0.003
Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg	
40,000	0.6	40,000	0.6	1	1	4	4	10	10	8	8	3	3	0.2	0.2	7	7	7	7	2	2	7	7
4	10	4	10	2000	2000	2000	2000	2000	2000	1000	1000	600	600	100	100	400	400	100	100	10	10	150	150
0.2	0.04	0.2	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.1	0.1	2	2
Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn													
10	10	10	10	7	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	10	20	10	40	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
2	—	9	—	10	—	—	—	10	—	0.9	—	5	—	6	—	2	—	2	—	0.7	—	2	—	0.3	—	0.3	—
—	—	6000	—	1000	—	—	—	1000	—	20	—	2000	—	500	—	30	—	40	—	30	—	900	—	4	—	300	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	0.1	—	1	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr	
7	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	40,000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

 Requires N₂O/C₂H₂ flame and is therefore better analyzed by inductively coupled plasma
 Best analyzed by emission

Atomik Emisyon Spektroskopisi

Yöntemin temeli,

Uygulamaları,

Alevli Emisyon Spektroskopisi,

Atomik Emisyon Spektroskopisi,

ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) Emisyon
Spektrometresi,

Atomik Emisyon Spektroskopisi

Yöntemin Temeli

Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların, daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları “*ultraviyole ve görünür bölge*” ışımalarının ölçülmesi, yaygın olarak kullanılan atomik spektroskopi yönteminin temelini oluşturur.

Eğer atom veya iyonların uyarılmış enerji düzeylerine çıkmaları bunların ultraviyole veya görünür bölge ışımasını absorplamaları dışında bir süreçle gerçekleşmişse, yayılan ışımının ölçülmesi yöntemine atomik emisyon spektroskopisi (AES) adı verilir.

Atomik emisyon spektroskopisi uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır: Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yöntem *Alev emisyon spektroskopisi* adını alır. Atomlaşmanın ve uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı ile gerçekleştirildiği yöntem ise sadece *atomik emisyon spektroskopisi* veya *optik emisyon spektroskopisi* olarak adlandırılır.

Alev emisyon spektroskopisi yönteminde alevin görevi, analizi yapılacak örnekteki elementi veya elementleri atomlaştırmak ve oluşan atomları uyarılmış enerji düzeylerine çıkarmaktır.

Yöntemde analiz için seçilen dalgaboyu genellikle analiz edilecek elementin en şiddetli emisyon hattıdır.

- bir emisyon hattının şiddeti I ,
- belirli bir uyarılmış enerji düzeyinde herhangi bir anda bulunan atom sayısı N^* ,
- atomun temel düzeye dönerken yaydığı ışımının enerjisi $h\nu$,
- söz konusu geçişin gerçekleşebilmesinin bir ölçüsü olan Einstein geçiş olasılığı olan A ,
ile orantılıdır.

$$I = A N^* h\nu$$

Einstein geçiş olasılığı (A); elektronun uyarılmış düzeydeki ömrünün tersi olup, *saniyedeki ortalama geçiş sayısı* olarak düşünülebilir.

Boltzmann eşitliğine göre uyarılmış düzeydeki atom sayısı (N^*) için;

$$N^* = N_0 e^{-AE/kT}$$

eşitliği ile verilir. Böylece emisyon hattının şiddeti için,

$$I = A h\nu N_0 e^{-AE/kT}$$

eşitliği elde edilir.

Çeşitli elementlerin analizinde kullanılan şiddeti en yüksek emisyon hatlarının dalgaboyları aşağıda verilmektedir :

Tablo . Alev emisyon spektroskopisi yöntemi ile analiz edilebilen elementler ve analizde kullanılan dalgaboyu degerleri.

Element	Dalgaboyu. nm	Element	Dalgaboyu. nm
Al	396.2	Mg	285.2
Sb	259.8	Mn	403.1
As	235.0	Hg	253.7
Be	234.9	Mo	390.3
Bi	223.1	Ni	341.5
Ca	422.7	Pd	363.5
Cd	326.1	Rh	369.2
Co	345.4	Se	196.0
Cr	425.4	Si	251.6
Cu	327.4	Ag	328.1
Ga	417.2	Sr	460.7
Ge	265.2	Te	238.3
Au	267.6	Tl	377.6
In	451.1	Sn	284.0
Fe	372.0	V	437.9
Pb	405.8	Zn	213.9

Alev Emisyon Spektrometreleri

Alev emisyon spektroskopisi yönteminin uygulandığı durumda ışık kaynağı kullanılmaz ve alev ile monokromatör arasına mekanik bir ışık bölücü yerleştirilir.

Sadece alev emisyon spektroskopisi yönteminin uygulanabileceği şekilde üretilen cihazlarda ise dedektör doğru akım sinyaline cevap verecek şekilde yapıldığı için ışık bölücüye gerek yoktur. Bu tür spektrofotometrelere *alev fotometresi* adı verilir.

Alev emisyon spektrofotometrelerinde dalgaboyu ayırıcısı olarak genellikle monokromatörler kullanılmakla birlikte alkali ve toprak alkali elementlerin analizleri için geliştirilen alev fotometrelerinde filtre kullanmak yeterlidir. Kullanılan dedektörler ise, atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde olduğu gibi, fotoçoğaltıcı tüplerdir.

Atomlaşma ve uyarılmanın gerçekleştiği alevin oluşturulması için kullanılan yakıcılar ve bu yakıcılar da kullanılan gazlar yine atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile aynıdır.

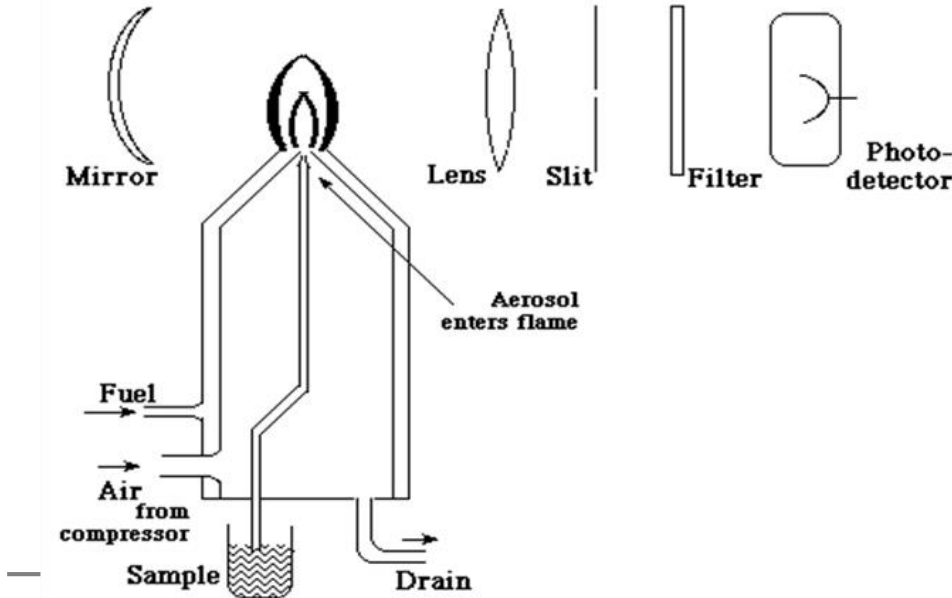
Boltzmann eşitliğinden görüldüğü gibi, alev sıcaklığının artması ile uyarılmış düzeydeki atom sayısı ve buna bağlı olarak da yayılan ışımının şiddeti artar.

Fakat sıcaklığı çok yüksek alevlerin kullanılması durumunda analiz elementinin iyonlaşması yöntemin duyarlılığını azaltır. Bu nedenle. uyarılma enerjileri küçük olan 1A grubu elementlerinin analizinde düşük sıcaklığa sahip alevler, daha büyük uyarılma enerjilerine sahip elementler için ise, N_2O/C_2H_2 gibi yüksek sıcaklıkların elde edilebildiği alevler kullanılır.

Alev Emisyon spektrometresinin temel bileşenleri

Alev emisyon spektroskopisinde karşılaşılan girişimler atomlaştırıcı olarak alevin kullanıldığı atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde karşılaşılan girişimlerin aynıdır.

Fakat, atomik absorpsiyon spektroskopisinde pek karşılaşılmayan spektral girişimler tüm emisyon yöntemlerinde olduğu gibi, alev emisyon spektroskopisinde önem kazanmaktadır.



Alev Fotometresi

Ayrıca alev sıcaklığındaki dalgalanmalar, uyarılmış düzeydeki atom sayısını önemli ölçüde etkilediğinden duyarlılığın değişmesine neden olan bir etkidir. Bunun önüne geçilebilmesi için, iç standart yöntemi kullanılır.

Bu yöntemde, analiz elementini içeren örneğe ve standart çözeltilere bilinen derişimde başka bir element eklenir. Eklenen bu elemente iç standart adı verilir. Analiz elementinin emisyon hattı şiddeti ile birlikte, eklenen iç standardın da emisyon hattı şiddeti ölçülür ve kalibrasyon doğrusu grafiğinde, y-eksenine bu şiddetlerin oranı yerleştirilir.

➤ Alevde oluşabilecek dalgalanmaların, analiz elementi ile birlikte iç standart olarak eklenen elementi aynı oranda etkileyeceği varsayılır.

Atomik Emisyon Spektrometreleri

Analiz örneğinin atomlaştırılması ve uyarılması için alev dışındaki düzeneklerin kullanıldığı cihazlarda, alev yerine elektrotların veya plazmanın yerleştirilmesinden başka bir değişiklik yoktur.

Tablo	Alev emisyon spektroskopisi yöntemi ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları. µg/L		
Element	Gözlenebilme Sınırı	Element	Gözlenebilme Sınırı
Ag	20	Fe	50
Al	10	Hg	-
As	50 000	K	3
Au	500	Li	0,03
B	30 000	Mg	5
Ba	1	Mn	5
Be	40 000	Mo	100
Bi	40 000	Na	0,1
Ca	0.1	Ni	30
Cd	2000	Pb	200
Co	50	Si	5000
Cr	5	V	10
Cu	LO	Zn	50 000

Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve uyarılması için yaygın olarak kullanılan yöntem, iki elektrot arasına **elektrik boşalımı (1)** uygulamaktır.

Bu yöntemde örnek elektrotlardan birisinin içine konulur ve örnek içermeyen bir karşıt elektrotla bu elektrotun arasına elektrik boşalımı uygulanır.

Elektrot malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Bunun nedeni grafitin yüksek iletkenliği ve spektral girişimlere neden olmayışındır.

Elektriksel atomlaşma iyonlaşma ve uyarma proseslerinde *ark* veya kıvılcım boşalımları kullanılır ve en çok uygulama alanı bulan doğru *akım (dc)* arkıdır.

50 V luk bir gerilim ve 25 Ampere kadarlık bir akım altında, 4000 - 7000°C arasındadır. Elde edilen bu sıcaklık alevde ulaşılabilen sıcaklık değerlerinin üstündedir.

Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve oluşan atomların uyarılması amacıyla kullanılan elektriksel boşalım türlerinden birisi de *kıvılcım (2)* dir.

Kıvılcım kaynağı yüksek akım yoğunluğundaki bir kondansatörün boşalımı ile oluşturulur. Akım şiddetinin ve uygulanan gerilimin çok yüksek olması nedeniyle 30.000 – 40.000°C arasında sıcaklıklara ulaşılabilir.

Bu sıcaklıkta, örnekteki elementlerin birçoğu iyonlaştığından elde edilen spektrumlar hemen hemen tamamen iyonik hatlardan oluşur.

Uyarılma enerjileri çok yüksek olan fosfor, kükürt ve karbon gibi elementlerin analizleri kıvılcım kaynağı kullanılarak yapılabilir. Tekrarlanabilirliği çok yüksek sonuçların elde edildiği kıvılcım kaynağının duyarlılığı, “ark”a oranla daha düşüktür.

Plazma Emisyon Spektrometreleri

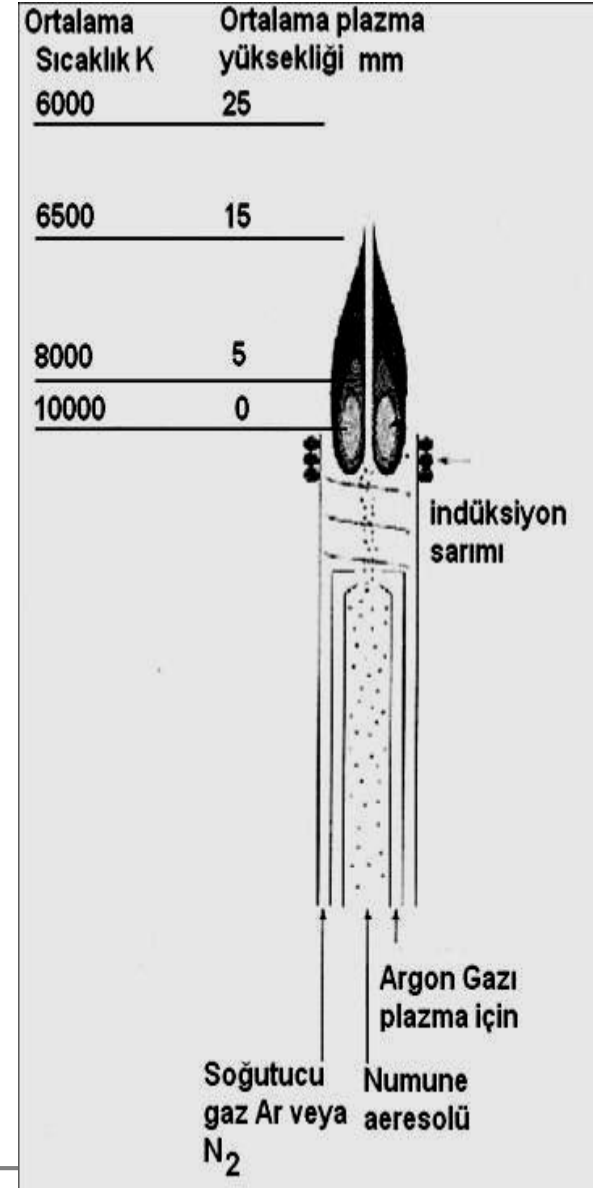
Son yıllarda elektrikle uyarma yerine artık plazma teknikleri kullanılmaktadır.

En çok kullanılan plazma türü *ICP*, *İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)* dir.

Plazma (kasyon ve elektron (bu ikisinin net toplam elektrik yükü nötr olmalıdır) içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir.

Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur.

Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir.



İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma

Plazma Emisyon Spektrometreleri

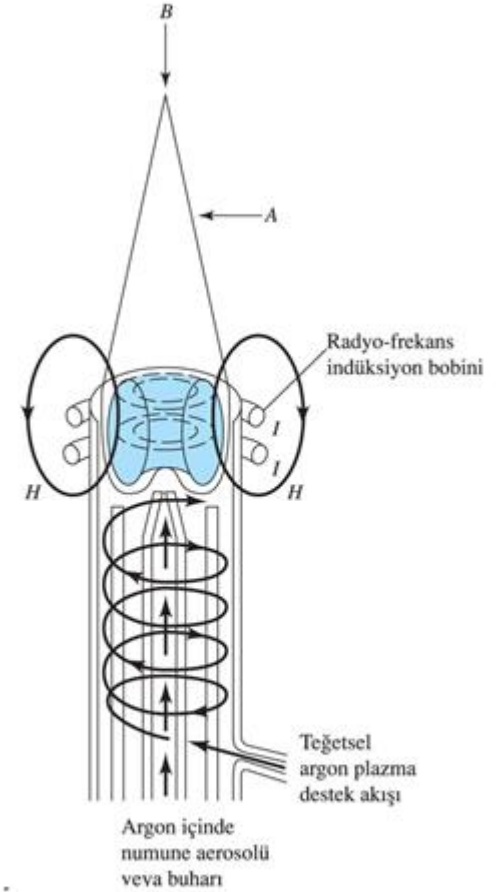
Son yıllarda elektrikle uyarma yerine artık plazma teknikleri kullanılmaktadır.

En çok kullanılan plazma türü *ICP*, *İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma* (*Inductively Coupled Plasma*) dir.

Plazma (kation ve elektron (bu ikisinin net toplam elektrik yükü nötr olmalıdır) içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir.

Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur.

Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir.



Tipik bir ICP kaynağı. A yönü plazma hamlacına yandan; B yönü ise, eksen yönünde bakışı göstermektedir.

Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar.

Meydana gelen argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşması sağlanır.

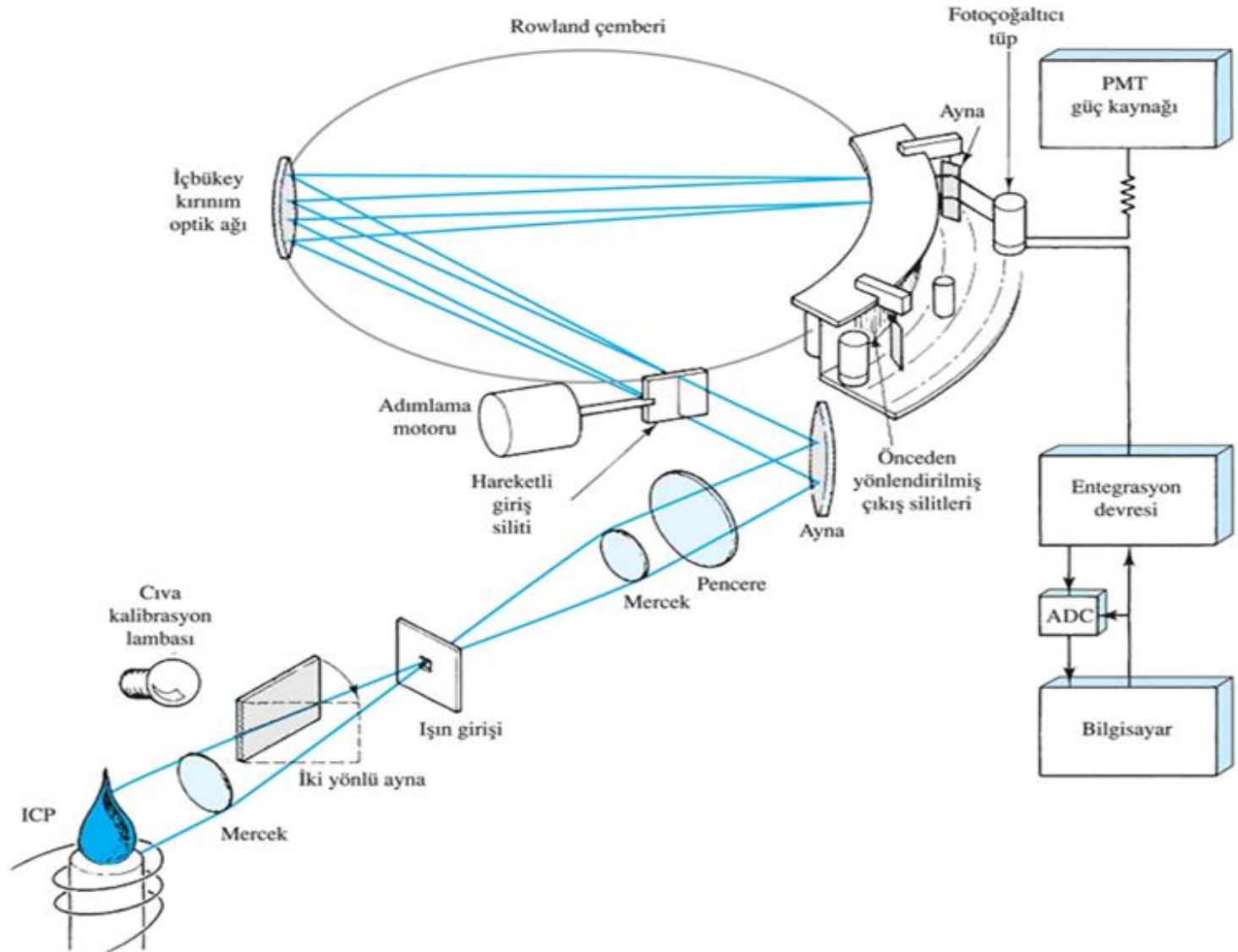
Bu prosesin sürekli olarak tekrarlanmasıyla ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma manyetik alandan enerji absorplayarak 6000 - 10000 K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır.

Bu plazmanın içine giren örnek çözeltisi atomlaşır ve uyarılır.

Argon plazma oluşturmak için kullanılan güç kaynakları

- 1- Doğru akım kaynağı (DCP)
- 2- Argonun içinden geçtiği güçlü radyofrekans yayınlayıcısı (ICP*)
- 3- Argonun içinden geçtiği güçlü mikrodalga frekans yayınlayıcısı

ICP-OES Spektrofotometresi'nin Şeması



Doğrudan-okumalı ICP emisyon spektrometre. Buradaki polikromatör Paschen-Runge tasarımıdır. Bu tasarım içbükey bir optik ağı kullanır ve Rowland çemberinin kenarlarında odaklanan bir spektrum oluşturur. Her bir spektrum çizgisi ayrı bir çıkış siliti tarafından diğer çizgilerden izole edilir ve her çizgi bir fotoçoğaltıcı tüpte kendi kanalında, optik sinyal iken elektrik sinyaline dönüşür. Sistemin görüş geometrisinin yanal olmasına dikkat ediniz. PMT = fotoçoğaltıcı tüp

Emisyon ve absorpsiyon yöntemleri arasındaki en önemli fark;

Atomik emisyon spektroskopisi yönteminde kullanılan cihazın en önemli bileşeni dalgaboyu ayırıcılarıdır.

Dalgaboyu ayırıcı olarak kullanılan monokromatörlerin çıkışında birçok çıkış aralığı bulunur. Ticari spektrometrelerde monokromatörlerin 90 civarında çıkış aralığı bulunur. Birçok analiz için 20 - 35 çıkış aralığının kullanılması yeterlidir ve bu aralıkların arkasına "kanal" adı verilen dedektörler yerleştirilir. Bu sayede, aynı anda birden fazla elementin emisyon çizgilerini ayrılabilir ve aynı anda pek çok elementin analizi gerçekleştirilebilir.

Atomik emisyon spektroskopisinde; Girişimler

Plazmalı atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler ve matriks etkisi diğer atomlaştırıcılara gre oldukça düşüktür.

Ancak düşük analit derişimlerinde, elektronlarla argon katyonlarının birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu düzeltme gerektirecek kadar büyüktür.

İlave olarak, çoğu elementin emisyon spektrumları birden fazla çizgi içerdiğinden bunların akışmamasına (spektral girişim) dikkat edilmelidir.

Analitik Uygulamaları

Atomik emisyon spektroskopisinde nitel analiz, elde edilen spektrumdaki şiddetli hatların dalgaboyu değerlerinin, elementlerin bilinen ve karakteristik emisyon dalgaboyu değerleri ile karşılaştırılmasıyla yapılır. Bu amaçla korelasyon tablolarından yararlanılır veya varlığından şüphelenilen elementlerin spektrumları kaydedilir ve örnekten elde edilen spektrumla karşılaştırılır. Hatların en az nn dalgaboyu değerlerinin uyuşması ile şüphelenilen elementin varlığı kanıtlanır.

Tablo **Çeşitli elementler için doğru akım arkı. kıvılcım ve ICP- emisyon spektroskopisi yöntemlerinde elde edilebilen gözlenebilir sınırları, µg/L**

Element	Doğru Akım Arkı	Kıvılcım	ICP
Ag	0.6	20	4
Al	50	50	0.08
As	100	5000	2
Au	50	100	40
Ba	5	20	0.01
Be	0.6	0.2	0.003
Bi	30	100	50
Ca	10	50	0.000 1
Cd	20	1000	0.2
Ce	20	300	0.4
Co	100	50	3
Cr	10	50	0.8
Fe	10	500	0.09
Hg	70	1000	10
Mg	7	50	0.003
Mn	3	10	0.02
Na	5	100	0.02
Ni	20	50	0.1
Pb	5	100	1
Sb	70	2000	200
Si	100	200	10
Sn	50	300	3
Sr	0.03	2	0.03
V	20	20	0.06
Zn	10	500	0.01
Zr	4	10	0.06

Emisyon ve absorpsiyon yöntemleri için genel değerlendirme

ICP - emisyon spektroskopisi ise birçok üstünlüğü olan bir yöntemdir.

Elde edilebilen yüksek sıcaklık nedeniyle, çok kararlı bileşikler bile plazma sıcaklığında atomlarına ayrışırlar.

Alevin kullanıldığı absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi yöntemlerinde, oksijenin yüksek kısmi basıncı nedeniyle toprak alkali elementleri nadir toprak elementleri ve bor, silisyum gibi bozunmayan oksit ve hidroksit radikalleri oluşturan elementlerin analizinde duyarlık düşüktür.

ICP-emisyon spektroskopisi'ndeki yüksek elektron yoğunluğu da bir avantajdır. Çünkü plazmadaki yüksek elektron yoğunluğu, analit atomlarının iyonlaşmasını büyük ölçüde engeller. Ayrıca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine plazmada sıcaklığın atomlaşma bölgesinin her yerinde aynıdır.

Atomik absorpsiyon yönteminde spektrofotometrenin optimum koşullara ayarlanmasından sonra örnekte bulunan tek bir elementin analizi yapılabilir. Atomik emisyon yöntemi ile ise aynı anda, analizi mümkün olan tüm elementlerin birbirinin yanında nitel ve nicel tayinleri yapılabilir. Çok kanallı ve ardışık (sequential) spektrofotometrelerle çok sayıda elementin , 70 e yakın elementin aynı zamanda tayini yapılabilmektedir. Bu cihazlar 70 kadar elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Çok elementin aynı anda tayininde uyarma süresi daha fazladır.

Atomik absorpsiyon yönteminde spektrofotometrenin optimum koşullara ayarlanmasından sonra örnekte bulunan tek bir elementin analizi yapılabilir.

Oysa, atomik emisyon yöntemi ile aynı anda analizi mümkün olan tüm elementlerin birbirinin yanında nitel ve nicel tayinleri yapılabilir.

Çok kanallı spektrofotometrelerle çok sayıda elementin (70 e yakın elementin) aynı zamanda tayini yapılabilmektedir.
