

ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ
İLE MOLİBDEN TAYİNİNDE BAZI İYONLARIN
GİRİŞİMLERİNİN SİSTEMATİK OLARAK İNCELENMESİ
VE GİRİŞİMLERİN BASTIRILMASI

34619

DOKTORA TEZİ
(KİMYA)

Olca ŞENDİL

Eylül 1994

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım



Danışman

Prof. Dr. A.Rehber Türker

Sınav Jürisi :

Başkan : Prof.Dr.Güler SOMER



Üye : Prof.Dr.A.Rehber TÜRKER



Üye : Prof.Dr.Latif ELÇİ



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Esaslarına
Uygundur.



ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE MOLİBDEN
TAYİNİNDE BAZI İYONLARIN GİRİŞİMLERİNİN SİSTEMATİK OLARAK
İNCELENMESİ VE GİRİŞİMLERİN BASTIRILMASI

(Doktora Tezi)

Olca ŞENDİL
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 1994

ÖZ

Bu çalışmada Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile Mo tayininde Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe'in kimyasal girişimleri sistematik olarak araştırıldı. Çok önemli kimyasal girişime neden olan bu elementlerin etkisi ayrıntılı olarak çalışıldı. Toprak alkali elementlerinin varlığında molibdenin absorbansında büyük azalma gözlemlendi. Al, Cd, Mn ve Fe ise numunedeki konsantrasyonlarına bağlı olarak molibdenin absorbansında değişik etkilere sebep oldular. Molibden üzerine olan girişimleri yok etmek için Na-DDTC, NH_4Cl ve Na_2HPO_4 denendi. Na-DDTC, NH_4Cl ve Na_2HPO_4 belirli bir girişim yapan element konsantrasyonuna kadar girişimleri bastırdı. Girişim yapan elementleri içeren sentetik numune ve gerçek numunede (çelik) optimum deney şartlarında molibden tayini yapıldı. Sonuçların doğruluğu ve kesinliği bastırıcı reaktif kullanılmasıyla makul oranda artırıldı.

Bilim kodu : 405.03.01

Anahtar kelimeler : Molibden tayini, girişimler, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi

Sayfa adeti : 107

Tez yöneticisi : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

SYSTEMATIC INVESTIGATION FOR INTERFERENCES OF
SOME IONS IN MOLYBDENUM DETERMINATION BY
FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AND
SUPPRESSION OF THE INTERFERENCES

(Ph.D. Thesis)

OlcaY SENDİL
GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

September 1994

ABSTRACT

In this study, chemical interferences of Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn and Fe on molybdenum determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) were investigated systematically. The influence of these elements which causes the most important chemical interferences was therefore studied in detail. Great decrease in molybdenum absorbance was observed in the presence of alkaline earth metals. Al, Cd, Mn and Fe caused variable effects on molybdenum absorbance depending on their concentrations in the sample. Na-DDTC, NH_4Cl and Na_2HPO_4 were tested to eliminate interferences on molybdenum. The usage of Na-DDTC, NH_4Cl and Na_2HPO_4 suppressed the interferences up to a certain interfering elements' concentration. Molybdenum determination was performed in synthetic sample containing interfering elements and real sample (steel) as well under optimum experimental conditions. The accuracy and precision of results were increased reasonably by using suppressing agent.

Science code : 405.03.01

Key words : Molybdenum determination, interferences, flame atomic absorption spectroscopy

Page number : 107

Adviser : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

TEŞEKKÜR

Doktora tezi çalışmalarında bilgi ve tecrübelerinden sürekli faydalandığım, destek gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER'e, bu çalışmalar süresince ilgisi ve teşvikleriyle her zaman yanımda olan bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Güler SOMER'e teşekkür eder saygılar sunarım.



TABLULARIN LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1. Bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları....	30
Tablo 2. Magnezyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	73
Tablo 3. Kalsiyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	74
Tablo 4. Stronsiyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	74
Tablo 5. Baryumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	75
Tablo 6. Alüminyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	75
Tablo 7. Kadmiyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	76
Tablo 8. Manganın molibdene girişimi üzerine Na-DDTC' in bastırıcı etkisi.....	76
Tablo 9. Magnezyumun molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	79
Tablo 10. Kalsiyumun molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	79
Tablo 11. Stronsiyumun molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	80

Tablo 12.	Baryumun, molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	80
Tablo 13.	Alüminyumun molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	81
Tablo 14.	Kadmiyumun molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	81
Tablo 15.	Manganın molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	82
Tablo 16.	Demirin molibdene girişimi üzerine NH ₄ Cl'ün bastırıcı etkisi.....	82
Tablo 17.	Magnezyumun molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	85
Tablo 18.	Kalsiyumun molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	86
Tablo 19.	Stronsiyumun molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	86
Tablo 20.	Baryumun molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	87
Tablo 21.	Alüminyumun molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	87
Tablo 22.	Kadmiyumun molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	88
Tablo 23.	Manganın molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	88
Tablo 24.	Demirin molibdene girişimi üzerine Na ₂ HPO ₄ 'ın bastırıcı etkisi.....	89
Tablo 25.	Sentetik numunede molibden tayini.....	90
Tablo 26.	Çelik standardı bileşimi, % (m/m).....	91
Tablo 27.	Çelikte molibden tayini.....	91

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. Cs, Na, Ca ve Zn için N/N_0 oranının sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi.....	13
Şekil 2. Lambanın emisyon hattı ile numunenin absorpsiyon hattının genişliklerinin karşılaştırılması....	15
Şekil 3. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin şematik görünümü.....	20
Şekil 4. Oyuk katot lambası.....	22
Şekil 5. Alevin yapısı.....	28
Şekil 6. Çeşitli alevlerin ışık emisyonu.....	31
Şekil 7. Ön karıştırılmalı alev başlığı.....	32
Şekil 8. Massmann tipi grafit fırın.....	34
Şekil 9. Fotoçoğaltıcı tüpün şematik görünümü.....	37
Şekil 10. Standart ekleme eğrisinden bilinmeyenin konsantrasyonunun tayini.....	40
Şekil 11. Fiziksel (1) ve kimyasal (2,3,4) girişimlerin absorpsiyona etkisi.....	43
Şekil 12. Döteryum zemin düzeltici sistemlerin şematik görünümü.....	44
Şekil 13. Zeeman olayı.....	48
Şekil 14. Zeeman etkisiyle zemin düzeltme.....	49

Şekil 15.	Molibdenin absorbansının yanıcı gaz akış hızı ile değişimi.....	57
Şekil 16.	Molibdenin absorbansının Mo:Mg derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	59
Şekil 17.	Molibdenin absorbansının Mo:Ca derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	60
Şekil 18.	Molibdenin absorbansının Mo:Sr derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	61
Şekil 19.	Molibdenin absorbansının Mo:Ba derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	62
Şekil 20.	Molibdenin absorbansının Mo:M (Mg, Ca, Sr, Ba,) derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	63
Şekil 21.	Molibdenin absorbansının Mo:Al derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	64
Şekil 22.	Molibdenin absorbansının Mo:Cd derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	65
Şekil 23.	Molibdenin absorbansının Mo:Mn derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	66
Şekil 24.	Molibdenin absorbansının Mo:Fe derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi.....	67
Şekil 25.	%20 etanol içeren ve içermeyen molibden çözeltilerinin absorbanlarının konsantrasyonla değişim.....	70
Şekil 26.	Molibdenin absorbansının %20 etanollü ve etanolsüz ortamda yanıcı gaz akış hızı ile değişimi.....	71
Şekil 27.	20 mgL^{-1} lik molibdenin absorbansı üzerine sodyum monohidrojen fosfat'ın etkisi.....	84

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
TABLoların LİSTESİ.....	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VI
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 1.	
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	8
1.1. Tarihçe.....	8
1.2. Işığın Absorpsiyonu ve Absorpsiyon Kuralları.....	10
1.3. Absorpsiyon Şiddetine Sıcaklığın Etkisi.....	12
1.4. Atomik Spektral Hatlar.....	14
1.4.1. Spektral Hat Genişliği.....	15
1.4.1.1. Tabii Genişleme.....	15
1.4.1.2. Doppler Genişlemesi.....	17
1.4.1.3. Basınç Genişlemesi (Lorentz Genişlemesi).....	18
1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	19
1.5.1. Işık Kaynakları.....	21
1.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	21
1.5.1.2. Elektropsuz Boşalım Lambaları (EDL).....	24

1.5.1.3. Buhar Boşalım Lambaları.....	25
1.5.1.4. Alev.....	26
1.5.1.5. Sürekli Işık Kaynakları.....	26
1.5.2. Atomlaştırmacılar.....	26
1.5.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar.....	27
a. Alevin Yapısı.....	28
b. AAS'de Kullanılan Alevler.....	29
c. Alev Başlıkları.....	31
d. Alevli Atomlaştırmacıların Dezavantajları.....	32
1.5.2.2. Alevsiz Atomlaştırmacılar.....	33
1.5.3. Monokromatörler.....	35
1.5.4. Dedektörler.....	36
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Metodu ile Tayin.....	38
1.6.1. Kalibrasyon Grafiği Metodu.....	39
1.6.2. Standart Ekleme Metodu.....	39
1.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	40
1.7.1. Kimyasal Girişimler.....	41
1.7.2. Fiziksel Girişimler.....	42
1.7.3. İyonlaşma Girişimi.....	44
1.7.4. Zemin Girişimi.....	45
1.7.4.1. Çift Hat Metodu.....	46
1.7.4.2. Döteryum Lamba Zemin Düzeltici Sistem.....	47
1.7.4.3. Zeeman Etkisi Sistemi.....	48
1.7.4.4. Smith Hieftte Sistemi.....	50
1.7.5. Spektral Girişimler.....	50

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
--------------------------	----

2.1. Cihaz ve Malzemeler.....	52
2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	52
2.2. Reaktifler.....	52
2.2.1. Stok Molibden Çözeltisi, 1000 mgL ⁻¹ Mo.....	52
2.2.2. Stok Magnezyum Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Mg.....	52
2.2.3. Stok Kalsiyum Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Ca.....	53
2.2.4. Stok Stronsiyum Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Sr.....	53
2.2.5. Stok Baryum Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Ba.....	53
2.2.6. Stok Kadmiyum Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Cd.....	53
2.2.7. Stok Alüminyum Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Al.....	54
2.2.8. Stok Mangan Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Mn.....	54
2.2.9. Stok Demir Çözeltisi, 40000 mgL ⁻¹ Fe.....	54
2.2.10. Sodyum-diethylitdiyokarbamat Çözeltisi, % 2 (m/v).....	54
2.2.11. Amonyum Klorür ve Sodyum Monohidrojen Fosfat.....	55
2.3. FAAS ile Mo Tayinin için Optimum Şartların Belirlenmesi.....	55
2.3.1. Çalışılacak Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi.....	56
2.3.2. Uygun Yanıcı Gaz (Asetilen) Akış Hızının Belirlenmesi.....	56
2.4. FAAS ile Molibden Tayininde Girişimlerin İncelenmesi.....	58
2.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	58
2.4.2. Magnezyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi.....	59
2.4.3. Kalsiyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi.....	60
2.4.4. Stronsiyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi.....	61
2.4.5. Baryumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi.....	62

2.4.6. Toprak Alkali Metallerin Molibdenin Absorbansına Ortak Etkilerinin İncelenmesi.....	63
2.4.7. Alüminyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematiik İncelenmesi.....	64
2.4.8. Kadmiyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematiik İncelenmesi.....	65
2.4.9. Manganın Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematiik İncelenmesi.....	66
2.4.10. Demirin Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematiik İncelenmesi.....	67
2.5. FAAS ile Molibden Tayininde Girişimleri Belirlenen Bazı Elementlerin Girişimlerinin Bastırılması.....	68
2.5.1. Girişimler üzerine Na-DDTC' ın Etkisi.....	68
2.5.1.1. Etanol ve Na-DDTC'ın Molibdenin Absorbansına Etkisinin İncelenmesi.....	69
2.5.1.2. Na-DDTC İçeren Mo:M Çözeltilerinin Hazırlanması.....	72
2.5.1.3. Mg, Ca, Sr ,Ba ,Al, Cd, Mn ve Fe'in Girişimlerinin Na-DDTC ile Bastırılması.....	72
2.5.2. Girişimler Üzerine NH ₄ Cl'ün Etkisi.....	77
2.5.2.1. NH ₄ Cl'ün Molibdenin Absorbansına Etkisinin İncelenmesi.....	77
2.5.2.2. NH ₄ Cl İçeren Mo:M Çözeltilerinin Hazırlanması.....	77
2.5.2.3. Mg, Ca, Sr ,Ba ,Al, Cd, Mn ve Fe'in Girişimlerinin NH ₄ Cl ile Bastırılması.....	78
2.5.3. Girişimler Üzerine Na ₂ HPO ₄ Etkisi.....	83
2.5.3.1. Molibdenin Absorbansına Na ₂ HPO ₄ 'ın Etkisinin İncelenmesi.....	83
2.5.3.2. Na ₂ HPO ₄ İçeren Mo:M Çözeltilerinin Hazırlanması.....	84

2.5.3.3. Mg, Ca, Sr ,Ba ,Al, Cd, Mn ve Fe'in	
Girişimlerinin Na ₂ HPO ₄ ile Bastırılması.....	85
2.5.4. Sentetik ve Gerçek Numunelerde Molibden Tayini.....	89
2.5.4.1. Sentetik Numunede Molibden Tayini.....	89
2.5.4.2. Çelikte Molibden Tayini.....	90

BÖLÜM 3

TARTIşMA.....	92
---------------	----

KAYNAKLAR.....	102
----------------	-----



GİRİŞ

Molibden, periyodik tablonun VI B gurubu elementlerinden olup, atom kütlesi $95,94 \text{ g mol}^{-1}$ olan kırkikinci elementtir. +6, +5, +4, +3 ve +2 olmak üzere beş yükseltgenme basamağına sahiptir. Bunlar içinde en kararlı ve en sık rastlanan hali +6 halidir. Küçük oksidasyon değerlerinde kararsızlığı artar ve Mo (VI) haline dönmeğe çalışır (1).

Molibdene doğal olarak dünyanın her tarafında toprakta, çeşitli kayalarda, minerallerde, suda, biyolojik örneklerde, çeşitli spesifik metaryallerde, havada, yakıtlarda v.s. eser oranlarda veya daha fazla miktarlarda rastlanır. Molibdenit (MoS_2), başlıca molibden filizi olarak bilinmekle beraber, filizlerinde molibden konsantrasyonu yüksek değildir. Bunların dışında bakır madenlerinde ve tungsten filizlerinde de molibdene rastlanır (1).

Molibden fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre birçok alanda kullanılmaktadır. Erime noktasının 2610°C , kaynama noktasının 5560°C gibi yüksek olması kullanım alanı açısından en önemli özelliklerindendir. Alaşımlarının yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı karakteristiktir. Bu nedenle ticari olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin, hava taşıtlarının motor parçalarının yapımında, yüksek sıcaklığa maruz kalan parçaların yapımında, nükleer reaktörlerin ısı değiştiricilerinde, baca emisyonu için örnek kabı olarak, bazı kimyasal malzemelerin donatımında, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı çok dirençli alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Sanayide metal molibdatlar pigment olarak korozyon önleyici boya yapımında kullanılırlar. Bazı camlarla aynı genleşme katsayısına sahip olması ve elektriksel

iletkenliğinin uygun olması nedeniyle molibden, camların metal kaplamalarında, örneğin elektronik tüplerin imalatında kullanılır.

Yüksek sıcaklığa ve korozyona dayanıklılığı artırmak amacıyla çeliklerde ve demirsiz alaşım yapımında molibden, çok önemli bir yer tutmaktadır. Bunun yanı sıra çözünen molibdatlar, korozyon inhibitörleri olarak su devridaim sistemlerinde kullanılır. Molibden bileşiklerinin petrolün desülfirizasyonunda ve bazı polimer reaksiyonlarında da katalizör olarak kullanıldığı bilinir.

Molibden, insanlar, hayvanlar ve bitkiler için de gerekli bir elementtir. Örneğin bitkilerde enzimlerle birlikte azotun kullanılması için gereklidir. İnsan vücudunda en çok karaciğerde bulunur, kanda ise 0,58-257 ng mL⁻¹ civarındadır. Molibden, toksik özelliği de olan bir elementtir. Kromdan daha toksik olup, molibden oksit, amonyum molibdat gibi bileşikleri kendisinden daha tehlikelidir. Vucuda fazlasının alınması halinde gastrointestinal rahatsızlıklara, ishale, zayıflamaya ve hatta ölüme neden olabilir.

Molibden (vi) oksit (MoO₃), sodyum molibdat (Na₂MoO₄·2H₂O), amonyum molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), molibden ile ilgili çalışmalarda yaygın olarak kullanılan tuzlardır. Amonyum ve sodyum tuzları kurutulmadan doğrudan standart çözelti hazırlanmasında kullanılabilirler. Molibden (vi), birçok inorganik ve organik maddeyle çöktürülebilir. Amfoterik bir elementtir ama asidik özeliği daha ağır basar. Zayıf asidik, nötral veya bazik çözeltilerde (pH>4) molibdat (MoO₄²⁻) anyonu halinde bulunur. Birçok metalle çözünmeyen molibdat tuzlarını oluşturur. Kuvvetli asidik ortamlarda ise (pH~1) molibdenil (MoO₂²⁺) katyonu halindedir ve çeşitli anyonlarla çöker.

Çözünmeyen hidrate molibden (vi) oksit, $(\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ kantitatif çalışmalar için pek kullanılmaz. Çünkü asitde molibdenil iyonu olarak, bazda da molibdat olarak çözünür. pH=1-2 aralığında izopoli molibden türleri, $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$, oluşur (x, y ve n tam sayıdır). Bunlar komplike hidrooksitler olarak çökerler. Heteropoli molibden türleri $\text{Mo}_x\text{A}_y\text{O}_2^{n-}$ kantitatif tayinlerde kullanılır.

Molibdenin sanayideki yaygın kullanımına, hayati proseslerdeki gerekliliğine vs. bakıldığında oldukça önemli bir element olduğu görülür. Çeşitli örneklerdeki konsantrasyonlarının doğru, kesin ve hızlı tayini için geliştirilmiş analitik metotlara ihtiyaç vardır. Eser oranlarının, az veya çok miktarlarının, çeşitli oksidasyon hallerinin tayinleri için analizciler daha hassas ve seçici metotların gelişmesini istemektedirler. Literatürde, iyileştirilmiş metotlara artan oranlarda rastlanmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) metodu da bunlardan birisidir.

AAS ile molibden tayininde hassasiyet bazı metaller için olduğu gibi büyük değildir. Çünkü birçok molibden bileşiğinin yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı molibdenin güç atomlaşmasına neden olmaktadır. Fakat yine de çalışmalarda molibden mgL^{-1} (ppm) seviyesinde tayin edilebilmektedir.

Bir numunedeki molibdenin numunedeki bileşenlerle ve kendi atomlarıyla olan kimyasal bağlarını kırıp atomlaşabilmesi için gereken yüksek enerji, alevli ve alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile sağlanabilmektedir. Alevli kaynaklarda genelde hava-asetilen, N_2O -asetilen alevi kullanılır ve yakıtça zengin alev tercih edilir (2).

Alevin karışık ve kararsız bir ortam olması tayinlerde birçok

probleme neden olabilmekte ve bu problemler seçilen alev türüne göre değişebilmektedir. N_2O -asetilen alevinin sıcaklığı yaklaşık $2900^{\circ}C$, hava-asetilen alevinin sıcaklığı ise $2300^{\circ}C$ civarında (3) olmasına rağmen literatürlerde Mo ile ilgili çalışmalarda hava-asetilen alevi çokca kullanılmıştır. Örneğin Dilli, Gawne ve Otago tekrarlanabilirliğin hava-asetilen alevinde daha iyi olduğunu söylemişler (4), Anwar ve Marr ise N_2O -asetilen alevinde alev başlığında sık sık karbon birikimi olduğundan hava-asetilen alevi tavsiye etmişlerdir (5).

Başlangıcı 1955 yıllarına dayanan atomik absorpsiyon spektrometresi ile molibden tayinlerine 1960' lardan sonra ilk sayılabilecek D.J.David'in (6) çalışması ile literatürlerde rastlanmaya başlanmıştır. Tabii olarak bugüne kadar çeşitli numunelerde molibden analizlerinin yanı sıra farklı ortamların, çeşitli iyonların vs. molibdenin absorbansına olan girişimleri incelemeye çalışılmıştır. AAS ile tayinlerde alevli teknikler oldukça kullanılmıştır ve tayin metodları hala geliştirilmektedir. Örneğin 1966' da Mostyn ve Cunningham (7) bazı demir alaşımlarında molibdeni tayin ederken Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ve HNO_3 ' ün girişim etkilerinden söz etmişlerdir. Ramakrishna, West ve Robinson, 1969' da yaptıkları bir çalışmada N_2O -asetilen alevinde 45 farklı iyonun 200 ppm' nin 20 ppm molibdenin absorbansı üzerine etkisini incelemişler ve bunlardan Cd^{2+} ve Ce^{4+} ile bazı toprak alkalilerin absorbansı oldukça azalttığını, Be^{2+} , Al^{3+} , Tl^{4+} , Zr^{4+} ve HPO_4^{2-} ' in ise absorbansı %40 oranlarında artırdığını bildirmişlerdir (8). Dilli, Gawne ve Otago daha önceki çalışmalarda görülen uyuşmayan sonuçları özetlemişler ve 1974' de yaptıkları çalışmada bazı asitlerin etkilerini inceleyerek sülfürik asit ile fosforik asidin önemli sayılabilecek girişimlerinden söz etmişlerdir (4). Abdallah, Defrawy, Mostafa (1985) molibden tayininde bazı anyon ve katyonların girişim etkilerini karakterize

etmişler ve Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} in molibdenin 10 misli miktarlarına kadar girişimlerinin olmadığını, bununla birlikte fosforik, hidroklorik ve sülfürik asit' in bir miktar girişimleri olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca kompleks yapıcı bazı reaktiflerinde molibdenin absorbansına etkilerini incelemişlerdir (9). Anwar ile Marr, 1988' de organometalik bileşiklerde molibden tayin ederken etanolün ve bazı organik çözücülerin etkilerini de incelemişlerdir (5). Monte ve Curtius alkalilerin, toprak alkalilerin, Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ni ve Mn' in girişimlerinden söz etmişlerdir (10). Maitra ve Patsalides 18 element üzerine (Mo, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Mn, Ni, Ca, Fe, Cr, Li, K, Pb, Zn, Cd, V) bazı organofosforik asitlerin girişimlerini belirlemiş ve bu asitlerin molibdenin absorbansını azaltıcı etkilerini sodyumsülfat ilavesi ile iyi sayılabilecek oranlarda bastırmışlardır (11). Aneva ve Arpadjan (1988) çalışmalarında organik çözücülerde demir, altın, molibden, kalay ve antimon arasındaki karşılıklı girişimleri birbirlerinin 50 misli oranlarına kadar incelemiş ve ekstraksiyonla girişimleri uzaklaştırmışlardır (12).

Çeşitli biyolojik, metalurjik ve minerolojik örneklerde de Mo tayinleri yapılmış ve metodlar geliştirilmiştir. Shah ve arkadaşları (1989) yüksek saflıkta çelik ile çevre örneklerinde molibden tayini için kofeik asit ile kompleks oluşturarak molibdeni ekstrakte etmiş ve böylece girişimleri büyük ölçüde elimine etmişlerdir (13). Ekstraksiyondan sonra söz konusu olan titanyum ve vanadyumun girişimlerinin de NaF , FeSO_4 ve askorbik asit ile önlemişlerdir. Yine Vassileva ve Arpadjan (1990) yüksek saflıkta kobalt tuzlarında eser oranlarda bulunan Mo, Ag, Br, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb ve Zn' yu tayin etmek için ekstraksiyonla ayırmışlardır (14). Sanchez, Gazquez ve Garcia (1991) toprakta, çelikte, gübre ve ecza örneklerinde

mikrogramdan daha küçük oranlarda molibden tayini için 5,5'-metilendisalisilohidroksamik asit ile kompleks oluşturarak molibdeni ayırmış ve böylece 40 çeşit katyon ve anyonun girişim etkilerinin önlenebildiğini, Ti ve W' in girişimlerinde NaF kullanarak bastırdıklarının söylemişlerdir (15).

Molibdenin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde alevli tekniklerin yanı sıra alevsiz tekniklere de özellikle son yıllarda daha çok rastlanmaktadır. Yine bu teknikle yapılan çalışmalarda da girişimler önemli bir yer tutmakta ve girişimleri önlemek için ayırma metodlarının yanı sıra çeşitli matriks değiştiriciler de kullanılmaktadır (16-22).

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Mo tayininde girişimleri azaltmak veya yok etmek için bugüne kadar yapılan çalışmalarda genelde Al, NH_4Cl ve H_3PO_4 önerilmiştir. Bunlar tek tek önerildiği gibi çeşitli kombinasyonları da tavsiye edilmiştir (1). Amonyum klorürün, molibdenin absorbansı üzerine olan girişimleri bastırmak amacıyla kullanılması oldukça eskidir. 1961'de yapılan bir çalışmada (6) istenmeyen girişimler için bütün çözeltilerin alüminyum ve amonyum klorür ile ayarlanması tavsiye edilmiş, yine Mostyn ve Cunningham demir alaşımlarında belirli oranlarda bulunan Fe ve Mn'in girişimlerini NH_4Cl kullanarak bastırmışlardır (7).

Fosforik asitin de girişimleri bastırmak amacıyla tavsiye edilmesinin yanı sıra, Mo'nin absorpsiyon sinyaline olan etkilerinden de, literatürlerde bahsedilmiş ve H_3PO_4 'ün düşük konsantrasyonlarında (100 mgL^{-1}) molibdenin absorbansının arttığı, büyük konsantrasyonlarında ise çözelti viskozitesinin artması nedeniyle absorbansının azaldığı söylenmiştir (1). Fakat bir başka çalışmada ise $500-50000 \text{ mgL}^{-1}$ gibi

yüksek H_3PO_4 konsantrasyonlarının 20 mgL^{-1} molibdenin absorpsiyonunda az bir artmağa neden olduğu söylenmiştir (4). Ramakrishna ve arkadaşları da 200 mgL^{-1} HPO_4^{2-} 'in 20 mgL^{-1} Mo'nin absorpsiyonunu %135 oranında artırdığını belirtmişlerdir (8)

Bu çalışmada ise alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile Mo tayininde karşılaşılan girişimler sistematik olarak çalışılmıştır. Şimdiye kadarki yapılan çalışmalarda parça parça girişimlerden söz edilmiş ancak sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Günümüzde, özellikle Türkiye'de birçok laboratuvarında grafit fırınlı AAS'den çok alevli AAS cihazları bulunmaktadır. Bu sebeple herhangi bir ortamda FAAS ile molibden tayin edilirken girişimlerin bilinmemesi doğruluk açısından çok önemlidir. Bu çalışmada, biyolojik, minerolojik, metalurjik örneklerde bulunma ihtimali çok olan bazı elementlerin girişimleri ve bu girişimlerin giderilmesi araştırılmıştır. Girişim bastırıcı olarak kullanılabilecek maddeler belirlenmiş ve çeşitli ortamlarda doğru Mo tayini için metot geliştirilmiştir. Geliştirilen metod standart ve gerçek numunelere uygulanmıştır.

BÖLÜM 1

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

1.1. Tarihçe

İnsanlığın varoluşu ile başlayan bilim, merak eden, araştıran, düşünen ve en iyi kullanan insanın olağanüstü çabaları ile adım adım bugünkü boyutlarına ulaşmıştır. Dünyayı çevreleyen renklerin alabildiğince büyük cazibesi, insanı, hatta tüm canlıları her dönemde etkilemiştir. Güneş ise her zaman muazzam görünmüş, tapılmış, araştırılmıştır. İnsan için bu kadar çekici ve vazgeçilmez olan renkler ile güneş arasındaki ilk bilimsel bağlantı, var olan kaynaklara göre Isaac Newton (1642-1727) tarafından kurulmuştur.

Newton'un 1666 yılında bir cam prizmadan geçirdiği güneş ışığının renklerine ayırdığını gözlemesi ile modern spektroskopinin temeli atılmıştır. 1802'de Wollaston'un, Newton'un yaptığı deneyleri tekrarlayarak güneş spektrumundaki karanlık noktalardan bahsetmesine kadar bu konu ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bundan 15 yıl kadar sonra Joseph Fraunhofer, optik malzemenin ve astronomideki gelişmelerin yardımıyla güneş spektrumunda, 500 kadar absorpsiyon hattının konumunu belirlemiş ve bu hatları isimlendirmiştir. En basit spektroskop Fraunhofer tarafından geliştirilmiştir. (3,23,24)

19. yüzyıl başlarında pekçok araştırmacı çeşitli tuzların alkol alevine enjeksiyonuyla alevin renklendiğini söylemişler fakat bir süre güneşin spektrumu ile bunlar arasındaki bağlantı kurulamamıştır. Daha

detaylı alışmalar R.Bunsen (1811-1899) ile bir fizikçi olan Kirchhoff (1824-1887) tarafından yapılmıştır. Bunsen, yeni bir yakıt olan havagazı-hava alevini bir spektroskopa uygulayarak bazı tuzların alevdeki renklerini incelemiş ve bu metotla o güne kadar bilinmeyen elementlerden sezyum ve rubidyumu keşfetmiştir. Bundan sonra, emisyon spektroskopisinin başlangıcı olan bu metotla birçok element keşfedilmiştir (3).

Kirchhoff, bu yeni gelişmeler karşısında spektrumdaki hatları tekrar incelemiştir. Bunsen'le birlikte yayınladıkları bir dizi makalede, elementlerin ışık yaydıkları dalga boylarında absorpsiyon yaptıklarını, emisyon spektrumları gibi absorpsiyon spektrumlarının da karakteristik olduğunu belirtmişlerdir. Bütün bu gelişmelerle spektrokimyasal analizin temelleri atılmıştır. Metot, 1925 yılına kadar kalitatif amaçla kullanılmıştır.

Absorpsiyon hatlarının Kirchhoff tarafından çok iyi anlatılmasıyla yirminci yüzyıl başlarında, atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi birçok bilim adamı tarafından geliştirilmeğe başlamıştır. R.W.Wood'un gazların rezonansı ile atomik absorpsiyonu açıklayan deneyleri, Woodson'un (1939) geliştirdiği bir atomik absorpsiyon cihazı ile cıva tayini, absorpsiyonla kantitatif element ölçümlerinin ilk uygulamalarıdır.

Bugün bildiğimiz atomik absorpsiyon spektroskopisinin kimyasal analize tam uygulanması ve optimum sonuçların alınması, 1955 yılında, Avustralyalı bir fizikçi olan Walsh ile Hollandalı Alkemade ve Milatz'ın çalışmaları sonucu gerçekleşmiştir (3). Ayrı ayrı yaptıkları çalışmalarda ve sundukları bildirilerde ve yayınlarda bu yeni metodu anlatmışlardır. Her iki çalışmada da analiz elementinin bir çözeltisi aleve püskürtülmüş ve aynı elementin spektrumunu yayan bir kaynak

kullanarak başlangıçtaki ışık şiddeti ile absorbe edilmeyen ışık şiddeti arasındaki oran ölçülmüş, elde edilen sonuçlar, standart çözeltilerin sonuçları ile karşılaştırılmış ve bilinmeyenin konsantrasyonu belirlenmiştir. Daha sonraları Walsh, metodun gelişmesi ve yaygınlaştırılması için çalışmalarına devam etmiştir (3).

Alkemade, Milatz ve Walsh'ın çalışmaları, analitik kimyada, elementel analiz için devrim yaratmıştır. Bundan sonra ilk ticari atomik absorpsiyon cihazları 1960'larda piyasaya sürülmüş ve bugüne kadar alevli ve alevsiz birçok modeli geliştirilmiştir. Son yıllarda aletle ilgili gelişmeler, analizde görülen bozucu etkilerin giderilmesi ve zemin absorpsiyonunun düzeltilmesi yönündedir.

Bugün dünyada 40000'in üzerinde AAS aleti vardır. Pratikliği, analiz süresinin kısalığı, iyi bir tayin kapasitesine sahip olmasıyla atomik absorpsiyon spektroskopisi metodu, bütün dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2. Işığın Absorpsiyonu ve Absorpsiyon Kuralları

Bir madde üzerine herhangi bir ışın demeti düşürüldüğünde madde, kendi elektronik ve moleküler yapısına uygun olarak bazı dalga boylarını absorplar. Eğer ışın maddenin atomları tarafından absorplanıyorsa olay atomik absorpsiyon, maddenin molekülleri tarafından absorplanıyorsa moleküler absorpsiyondur. Her iki absorpsiyonda elementlerin ve moleküllerin yapısına uygun olarak karakteristik özellikler gösterir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi elektromagnetik ışığın serbest atomlar tarafından absorplanmasına dayanan bir kimyasal analiz metodudur.

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir ışının atom tarafından absorplanması sonucu, atomun temel enerji seviyesindeki elektronları daha yüksek enerjili hale geçerek uyarılır. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Planck eşitliğiyle verilir (25).

$$E_i - E_o = h\nu = h \frac{C}{\lambda}$$

Burada ;

E_i ve E_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi
 h : Planck sabiti
 C : Işık hızı
 ν ve λ : Sırasıyla absorplanan ışığın frekansı ve dalga boyudur.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için temel ve uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Absorpsiyon spektroskopisinin temel dayanağı olan ışının absorpsiyonu, matematiksel olarak Lambert-Beer kanunu ile ifade edilmiştir.

Buna göre ;

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \epsilon b C \text{ dir.}$$

Burada ;

A : Absorbans
 I_o ve I : Sırasıyla numuneye gelen ve numuneden geçen ışığın şiddeti
 b : Işığın absorplandığı ortamın uzunluğu,
 C : Derişim

ϵ : Apsorpsiyon katsayısı (apsorptivite) dır. Derişim molarite alındığında molar apsorptivite katsayısı adını alır.

Bu temel kanuna göre, homojen bir ortama düşen bir ışının şiddeti ile ortamdaki ışının şiddetinin oranının logaritması absorpsiyon verir. Absorpsiyon, ışının geçtiği ortamın kalınlığına ve absorptörün konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır. Gelen ve geçen ışık şiddetlerine bağlı değildir.

1.3. Absorpsiyon Şiddetine Sıcaklığın Etkisi

Bilindiği gibi serbest atomlar üzerine uygun dalga boylu bir ışın yollandığında, atomların alt enerji seviyesinden, üst enerji seviyesine geçmesi atomik absorpsiyon, herhangi bir şekilde uyarılmış atomun aldığı enerjiyi tekrar ışın olarak vermesi atomik emisyonudur. Buna göre absorpsiyon şiddeti alt enerji seviyesindeki, emisyon şiddeti ise üst enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. Termodinamik olarak dengede bulunan bir sistemde uyarılmış atom sayısının, uyarılmamış atom sayısına oranı Maxwell-Boltzmann dağılımına göre verilir (25). Boltzmann eşitliği ;

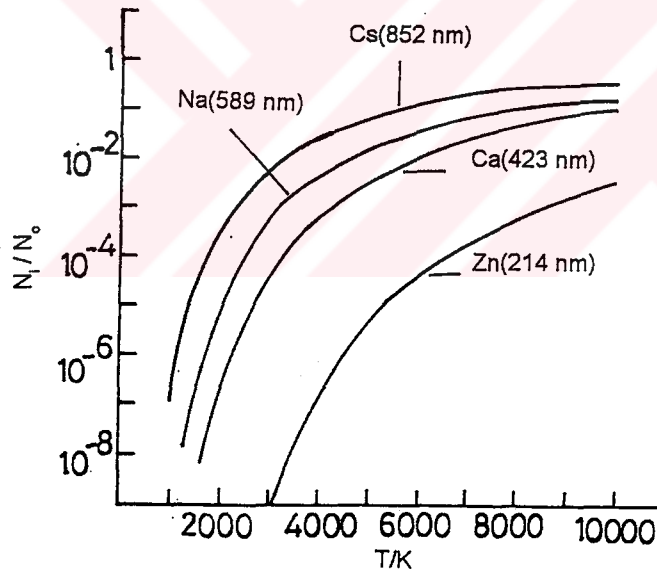
$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-E_i/KT}$$

olarak bilinir. Burada ;

N_i ve N_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atom sayısı

- g_i ve g_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistiksel ağırlıkları ($g=2j+1$)
- k : Boltzmann sabiti
- T : Mutlak sıcaklık
- E_i : Uyarılma enerjisi (alt ve üst enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı) dir.

Boltzmann eşitliği, uyarılmış atom sayısının sıcaklıkla arttığını söyler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden atomlaşma sıcaklığı belirlenirken elementi atomlaştırmasına fakat uyarmamasına dikkat edilmelidir.



Şekil 1 . Cs, Na, Ca ve Zn için N_i/N_o oranının sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi

Yapılan bir deneyde (25) dört farklı element için rezonans dalga boylarında N_i/N_o oranının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. (Şekil1).

Buna göre yaklaşık 3000 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 500 nm'den daha büyük dalga boylarında N_i/N_0 oranının çok büyüdüğü, yani uyarılan tanecik sayısının arttığı görülmektedir. Bu artış atomik absorpsiyon spektroskopisinde hassasiyeti azaltır.

Boltzmann'a göre sıcaklıkla uyarılmış atom sayısının artması emisyon şiddetini artırır. Bu da yüksek sıcaklıklarda daha hassas çalışmalar için emisyon tekniğinin tercih edilebileceğini gösterir. Şekil 1'deki değişime bakılarak Cs için atomik emisyonun, Zn için ise atomik absorpsiyon tekniğinin daha hassas sonuçlar vereceği söylenebilir. Fakat bazen daha fazla atomlaşma için yüksek sıcaklıklar tercih edilebilir.

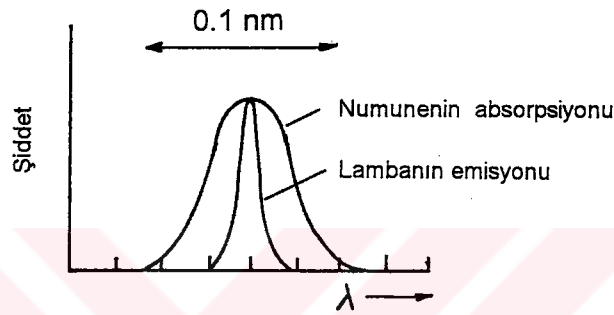
1.4. Atomik Spektral Hatlar

Atomdaki her elektronun konumuna, bir veya birden fazla spektroskopik enerji seviyesi (terim sembolleri) karşılık gelir. Her bir atom veya iyonun spektrumu o maddeye özgü olup bir kısmı çok az sayıda hattan oluşurken (Mg, Be, B, Ca, Sr gibi), bir kısım elementlerin spektrumları binlerce (Fe, Zr gibi) ve hatta yüzbinlerce hattan (U gibi) oluşur (23). Temel ve bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasında geçiş ihtimali en büyük olduğundan bu geçişlere karşılık gelen spektral hatlar daha şiddetlidir. Bunlar rezonans hatları olarak isimlendirilir. Bir atom veya iyonun ait spektral hatlar tam anlamıyla çizgisel olmayıp bir genişliğe sahiptir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde genellikle rezonans hatlarda çalışılır. Rezonans hatlar, şiddetlerinin büyük olması ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmeleri nedeniyle tercih edilirler.

1.4.1. Spektral Hat Genişliği

Atomik spektral hatlar, moleküler hatlarla karşılaştırıldığında neredeyse çizgisel olmalarına rağmen, gerçekte belirli bir genişliğe sahiptirler. Hatların genişliği atomik spektroskopinin uygulanmasında önemlidir.



Şekil 2. Lambanın emisyon hattı ile numunenin absorpsiyon hattının genişliklerinin karşılaştırılması

Uygulamada, doğru bir analiz için lambanın emisyonu ile numunenin absorpsiyon dalga boyunun birbirine tam uyması ve emisyon hattının absorpsiyon hattından biraz daha dar olması istenir.

Spektral hatların genişlemesine etki eden birçok faktör vardır. Bunlardan en önemlileri, tabii genişleme, Doppler genişlemesi ve basınç genişlemesidir (26,27).

1.4.1.1. Tabii Genişleme

Atomik absorpsiyonda atomlar, ışığı çok hızlı absorplamasına ($\sim 10^{-15}$ s) karşılık, uyarılmış halde daha uzun süre ($\sim 10^{-9}$ s) kalırlar.

Heisenberg'in belirsizlik ilkesine göre uyarılmış halin ömrü ve enerjisi tam olarak bilinemez. Bir atomun enerji seviyeleri tam değerler olmayıp ΔE kadar küçük belirsizliğe sahiptirler. E_1 ve E_2 gibi iki enerji seviyesi arasındaki bir geçiş için ise, seviyelerin toplam belirsizliği kadar bir belirsizlik söz konusudur. Aynı şekilde seviyelerdeki ortalama alıkonma süresindeki belirsizlik ise Δt_1 ve Δt_2 kadardır. Heisenberg belirsizlik ilkesine göre

$$\Delta E_1 \cdot \Delta t_1 = \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E_2 \cdot \Delta t_2 = \frac{h}{2\pi}$$

dir. Enerji seviyelerindeki ve alıkonma süresindeki belirsizliklerin çarpımı sabittir. Bu seviyeler arasında bir geçiş için söz konusu olan belirsizlik, tabii hat genişliğidir ve ΔE_1 ile ΔE_2 'nin toplamına eşittir. Buna göre ;

$$\Delta E = \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \frac{h}{2\pi}$$

olur. Bu eşitlik başka bir şekilde düzenlendiğinde $\Delta E = h\Delta\nu$ olduğundan absorpsiyon frekansındaki genişleme ;

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2} \right) \frac{h}{2\pi}$$

şeklinde verilebilir. Atomik absorpsiyonda alt enerji seviyesi genellikle temel seviye olduğundan karardır ve alıkonma süresi (t_1) sonsuzdur.

Bu durumda ;

$$\Delta U = \left(\frac{1}{\Delta t_2} \right) \frac{h}{2\pi}$$

olur. Bu eşitliğe göre $E_1 \rightarrow E_2$ geçişi için hesaplanan hat genişliği yaklaşık 10^{-5} nm civarındadır ve hat genişlemesine neden olan diğer faktörler yanında etkisi çok azdır.

1.4.1.2. Doppler Genişlemesi

Doppler genişlemesi, bir gaz bulutu halinde olan atomların serbest hareketleri nedeniyledir. Işık kaynağının bulunduğu bir ortamda, serbest atomlar kaynağa doğru hareket ediyorsa daha küçük dalga boylu ışığı, aksi yöne hareket ediyorsa daha uzun dalga boylu ışığı absorplar. Absorpsiyon ortamında her yönde hareket eden atom bulunacağından absorpsiyon hattında bir genişleme olur. Buna Doppler genişlemesi denir ve atomik hat genişlemesinde en önemli faktörlerden birisidir.

Işık kaynağına göre hareketi olmayan atomlar Doppler genişlemesine neden olmazlar. Eğer serbest atomların herbiri aynı yöne doğru eşit hızda hareket ediyorlarsa hareket yönüne bağlı olarak absorpsiyon hattı biraz daha uzun veya kısa dalga boyuna kayar fakat hat genişliği değişmez. Eğer sistemde kütle merkezi sabit ve atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorlarsa hat genişler fakat yeri değişmez.

Sıcaklığın artmasıyla orantılı olarak atomlar daha hızlı hareket ederler ve dolayısıyla Doppler genişlemesi de artar. Doppler genişlemesi

elementin atom kütlesine, sıcaklığa ve çalışılan hattın dalga boyuna bağlıdır. Doppler yarı genişliği ;

$$\Delta\lambda_{1/2} = \left(\frac{2}{C} \right) \left(2 \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \lambda$$

eşitliğiyle verilir. Burada ;

$\frac{2RT}{M}$: atomların hızı

M : atomik kütle

C : ışık hızıdır.

1.4.1.3. Basınç Genişlemesi (Lorentz Genişlemesi)

Atomlaşma hücrelerinde, atomlar izole halde değildir. Bu nedenle uyarılmış atomlar, ortamdaki yabancı gaz molekülleri ve diğer atomlarla çarpışarak enerjilerini yitirirler. Dolayısıyla uyarılmış halin ömrü çok kısalmış ve hat genişlemesine neden olur. Basınç genişlemesi ile aynı zamanda hat profilinin simetrisi de bozulur. Özellikle basıncın etkisiyle ve konsantrasyonla artan çarpışmaların neden olduğu basınç genişlemesini hesaplamak için basit bir eşitlik yoktur. Basınç genişlemesi, absorpsiyon yapan atomun kütlesine, gaz ortamına, yabancı gaz moleküllerinin kütlesine ve sıcaklık gibi birçok faktöre bağlıdır.

Pratikte oyuk katot lambalarındaki basınç genişlemesi önemsizdir. Fakat alevdeki genişleme Doppler genişlemesi kadar önemlidir. Basınç genişlemesine çarpışma yada Lorentz genişlemesi de denir (28).

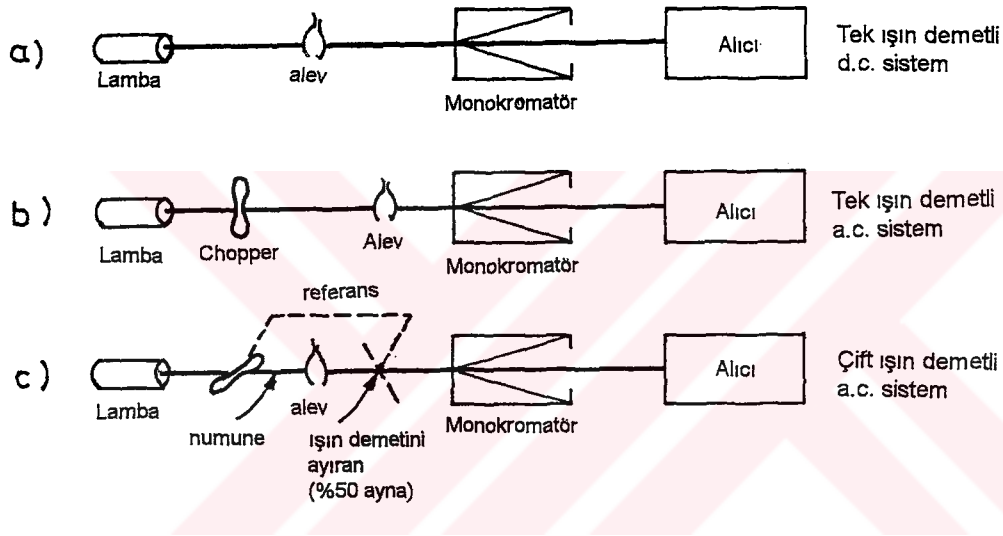
1.5 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde ana prensip, atomlaştırılmış analiz elementi üzerine onun absorplayacağı bir ışın gönderilerek gelen ve geçen ışık şiddetlerinin ölçülmesidir. Bütün bu işlemler atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin başlıca dört bölümünde gerçekleştirilir. Bunlar, analiz, elementinin absorplayacağı ışığı yayan bir ışık kaynağı (lambalar), numuneyi atomlarına ayıracak bir atomlaştırıcı (alev, grafit fırın), çalışılan dalga boyundaki ışığı diğer ışıklardan ayıran bir monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü bir dedektör (alıcı) ile diğer elektronik devrelerdir.

İlk, en basit atomik absorpsiyon spektrofotometreleri tek ışın demetli (single-beam) doğru akım (d.c) sistemi ile yapılmış cihazlardır (Şekil 3.a). Bu cihazlarda lambadan ve atomlaştırıcıdan gelen ışık kesiksiz olarak dedektöre ulaşır ve alıcıda bir doğru akım oluşturarak sinyal alınır. Bu şekilde alınan sinyaller analiz elementinin atomlarının dışında, ortamda bulunabilecek çeşitli moleküllerin ve radikallerin emisyonunu da içerir. Sonuçta analiz elementinin derişimi atomlaşma ortamına bağlı olarak bulunur. İdeal olarak atomlaştırıcının ışıma yapmaması istenir ama bu mümkün değildir. Sistem doğru bir analiz için problemlidir.

Daha sonra bu problemleri yok edebilmek amacıyla sisteme ışık dilici (chopper) denilen, dönen dilimli bir disk ilave edilmiştir. Işık kaynağı ile atomlaştırıcı arasında bulunan bu disk ile lambadan gelen ışığın alıcıya kesikli olarak ulaşması sağlanmıştır. Şöyleki lambadan gelen ışık chopper ile kesildiğinde dedektör sadece atomlaşma ortamının emisyonunu alır, ışık geçtiğinde ise tüm emisyonu alır.

Kesikli ışık alıcıda alternatif bir akım oluşturur ve devrelerde yalnız alternatif akım yükseltilir. Böylece atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır. Bu sistemlere tek ışın demetli (single-beam) alternatif akımlı (a.c) sistemler denir (şekil 3.b.).



Şekil 3. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin şematik görünümü

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en gelişmiş sistemler çift ışın demetli (double-beam) alternatif akımlı (a.c) sistemlerdir (şekil 3.c). Burada chopper'ın bir kısmı aynadır ve lambadan gelen ışığın sırasıyla bir atomlaştırıcının içinden bir de dışından geçmesini sağlar. Bu iki ışık alıcı üzerine düştüğünde alıcı, iki ışığın enerjisi eşit ise herhangi bir sinyal kaydetmez, buna karşılık enerji eşit değilse

alternatif bir akım oluşturur. Bu akım yükseltip ölçülür. Çift ışın demetli a.c sistemi, tek ışın demetli a.c sistemine göre daha avantajlıdır. Bu sistemle kaynaktan gelen kararsızlıklar yok edilir ve daha çabuk, kararlı bir zemin düzeltme yapabildiğinden hassasiyet artar.

1.5.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde, numune atomlarının uyarılmaları bir ışık kaynağı ile sağlanır. İyi bir analiz için bu kaynakların, kararlı ışın yaymaları, şiddetlerinin iyi olması ve emisyon hat genişliğinin analiz elementinin hat genişliğine eşit veya biraz daha dar olması istenir.

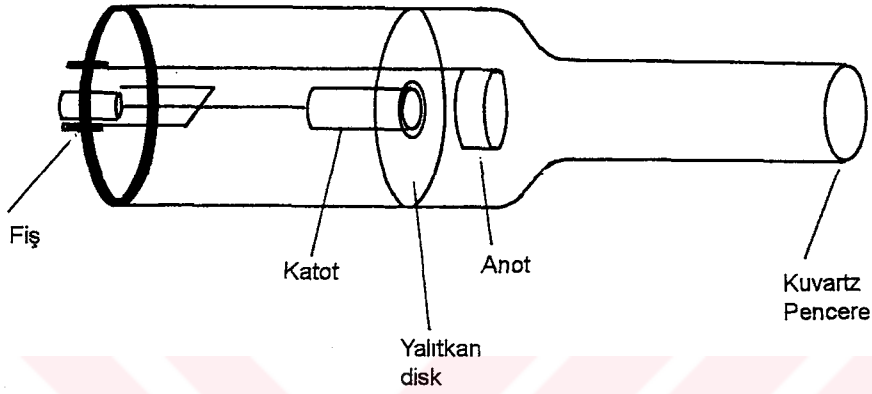
AAS'de ışık kaynağı olarak en çok oyuk katot lambaları ve yüksek frekanslı elektrodsuz boşalım lambaları kullanılır. Bunların yanısıra buhar boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynakları da kullanılmaktadır.

1.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları, düşük basınçlı gaz boşalım lambalarıdır. 1950 yıllarında Walsh tarafından geliştirilen bu lambalarla absorpsiyon spektroskopisinde yüksek seçicilik sağlanmıştır.

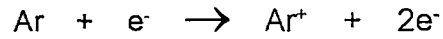
Oyuk katot lambaları silindirik bir cam tüp şeklinde olup, düşük basınçta (<10 mmHg) neon ve argon gibi inert bir gaz ile doldurulmuşlardır. Katot, 1 cm derinliğinde ve 1 cm çapında oyuk silindir biçiminde olup analiz elementinin çok saf bir metalinden

yapılmıştır yada bu metalle kaplanmıştır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir (Şekil 4).

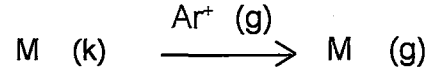


Şekil 4 . Oyük katot lambası

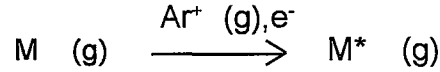
Oyük katot lambaların gerekli ışını sağlamaları, iki elektrod arasına birkaçyüz voltluk bir gerilimin uygulanması ile başlar. Yeterli gerilim altındaki lambada, 2-40 mA lik akımda, katotdan yüksek enerjili elektronlar yayılır ve bu elektronlar inert gaz atomları ile çarpışarak onları iyonlaştırırlar.



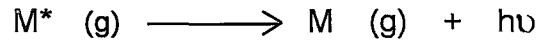
İyonlaşmış asal gaz atomları katot yüzeyine çarparak metal atomlarını koparırlar ve bir atom bulutu oluştururlar.



Metal atomları ortamdaki elektron ve iyonlarla çarpışarak uyarılırlar.



Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken karakteristik spektrumlarını yayarlar.



Emisyon sırasında gazın sıcaklığı sadece birkaç yüzderecektir. Human, düşük basınçlı oyuk katot lambalarında sıcaklığın hat genişliğini önemli ölçüde etkilemediğini söylemiştir (26). İnert gazın cinsi ve basıncı, katot maddesinin cinsi, uygulanan gerilim ve akım spektrumun saflığı hat genişliği üzerinde önemli rol oynar.

Oyuk katot lambalarında katotun saflığı, sadece analiz elementinin spektrumunu elde etmek için çok önemlidir. Katot, çok saf olarak elektrolizle yapılabildiğinden bir miktar adsorbe edilmiş hidrojen içerebilir. Bu nedenle özellikle lamba eskidikçe ortamda hidrojen görülebilir. Lamba çalışırken ortamda hidrojen varsa, hidrojenin düşük uyarılma gerilimi, ortamın uyarılma enerjisini azaltır ve lambanın parlaklığı azalır. Ayrıca hidrojen ultraviyole bölgede çok şiddetli sürekli bir spektrum verir. Bu zemin ışıması, tayin elementinin yaptığı ışımayı bağıl olarak zayıflattığı için duyarlılık azalır.

Bir başka potansiyel problem, oyuk katot lambalarında da görülen self absorpsiyondur. Bu, katot önünde biriken temel seviyedeki

metal atomlarının, uyarılmış atomların yaydığı ışını absorplamasıdır. Düşük akımda çalışmakla self absorpsiyon önlenabilir fakat bu da lambanın kararlılığını bozar. Akımın artırılması ise self absorpsiyonu artırır ve lambanın ömrünü kısaltır. Bu nedenlerle çalışma akımının 10 mA civarında tutulması önerilir.

Serbest metal atomları lambanın ön camında birikerek ışık şiddetinin azalmasına sebep olurlar. Bu, lambanın katodu ile ön kısmı ayrılarak önlenabilir (Şekil 4).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her element için ayrı bir ışık kaynağı kullanılması yöntemin dezavantajlarından birisidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambalar yapılmıştır. Fakat her element için bu tip lambalar yapılamaz. Çok elementli lambaların, tek elementli lambalara göre dezavantajları olmasına rağmen sürekli analizlerde pratikliği sağlaması açısından tercih edilirler.

Emisyon şiddetini artırmak için Sullivan ve Walsh yardımcı katot içeren oyuk katot lambaları önermişlerdir. Bunlara yüksek ışımalı oyuk katot lambaları denir. Yardımcı katot ortama elektron vererek uyarılmış atom sayısını artırmaktadır. Böylece hem ışık şiddeti artar hem de self absorpsiyon azalır. Yalnız ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, yapım güçlüğü ve kararlılığa geç ulaşması gibi sebeplerle kullanımı sınırlıdır.

1.5.1.2. Elektropsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Elektropsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Düşük basınç altında 1-2 mg analiz elementi ve boşalım

başlatan inert bir gaz (Ar, Ne, He gibi) içeren kuvartz veya cam bir tüpten yapılmışlardır. Tüpe hızla değişen elektromagnetik alan uygulanarak yüksek frekans yada radyo frekansı elde edilir ve asal gazın iyonlaşmasıyla boşalım başlar. Elektronların gaz halindeki element atomlarını uyarması sonucu gerekli emisyon sağlanır.

Elektrodsuz boşalım lambaları ile çalışılacak elementlerin, lamba sıcaklığında (500-1100°C) yeterli buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları, özellikle iyodürleri kullanılır.

Elektrodsuz boşalım lambaları ile çok düşük yada yüksek basınçlarda çalışmak mümkündür. Genellikle çalışma basıncı 1 mmHg civarındadır. Bu lambalardan alınan spektral hat emisyonu çok keskindir. Oyuk katot lambaları ile kıyaslanırsa EDL'nin ışık şiddeti daha fazla, Doppler genişlemesi küçük, boşalım daha kararlı fakat daha pahalıdır.

1.5.1.3. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları alkali metaller gibi kolay uçucu bazı elementlerin uyarılmasında kullanılırlar. Analiz elementi lamba içinde buhar halindedir ve uyarılması buhardan elektrik akımının geçirilmesiyle sağlanır. Uygulanan akım oyuk katot lambasına uygulanan akımdan daha fazladır. Bu tip lambalarda self absorpsiyon yüksek olup emisyon hatları geniştir. Oyuk katot lambaların geliştirilmesiyle buhar boşalım lambaları, artık atomik absorpsiyon analizlerinde tercih edilmemektedirler.

1.5.1.4. Alev

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde çeşitli alevler de ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Alev içerisine yüksek konsantrasyonda analiz elementinin tuzları püskürtülerek istenilen dalga boylu emisyon sağlanır. Özellikle birden fazla element analizlerinde istenilen karışımla çalışabilme özelliğine sahiptirler. Aynı zamanda ucuz olmaları ve bazı özelliklerinin ayarlanabilmesi de avantajlarıdır. Kararsız olmaları, ışık şiddetinin zayıflığı, emisyon hatlarının absorpsiyon hatları ile aynı genişlikte olması, self absorpsiyonun büyük olması, ışık kaynağı olarak kullanılan alevlerin dezavantajlarıdır.

1.5.1.5. Sürekli Işık Kaynakları

Sürekli ışık kaynakları olarak, hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya tungsten-iyot lambaları kullanılmıştır. Bu lambaların kararlılıklarının iyi olması, birden fazla element analizlerinde kolaylık sağlamaları ve ucuz olmaları avantajlarıdır. Fakat çok yüksek kalitede bir monokromatör bile lambadan gelen ışın demetini çok keskin olarak dalga boylarına ayıramaz ve spektral girişimlere neden olur.

1.5.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılarda, numunedeki molekül ve iyonların ısı etkisiyle parçalanarak temel halde element atomları haline gelmeleri sağlanır. Bu şekilde oluşturulan atom bulutu üzerine uygun dalga boylu ışık gönderilerek absorpsiyon ölçülür. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaşma veriminin önemi büyüktür. Tayinin duyarlılığı elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır. Atomlaştırıcıların çalışma şartları

ve özellikleri atomlaşma verimini etkiler. Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olarak ikiye ayrılırlar.

1.5.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Numuneyi atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Bu sistemlerde numune çözeltisi, aleve havalı bir sisletiriciyle püskürtülür ve çözeltinin aleve ulaşmasıyla atomlaşma olayı başlar. Önce çözücü buharlaşır ve numune kurur, oluşan katı tanecikler alev sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrarlar. Şöyleki organik bileşikler yanar, inorganik maddeler ise birbirleriyle veya alevdeki gazlarla reaksiyon verirler. Tanecikler buharlaşır ve oluşan gaz molekülleri ısı etkisiyle atomlarına ayrılırlar. Bu ayrışma olayı bir denge reaksiyonudur. Analiz elementinin reaksiyonlarının yanısıra alev ortamının karmaşıklığından doğan birçok reaksiyon da söz konusudur.

Alev içerisinde analiz elementinin atomlarından başka çeşitli yanma ürünleri (CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , O , H_2 , H , OH , NO , N_2), atomlar, radikaller, iyonlar, moleküller ve reaksiyon ürünleride vardır. Bu ortamın kısmi basıncı atomlaşmayı azaltır, ayrıca metal atomlarının iyonlaşması veya başka reaksiyonlar vermesi de atomlaşma verimini düşürür.

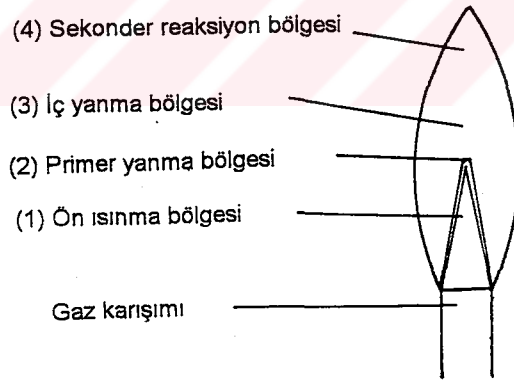
Alevdeki atomlaşma başlıca alev gazlarının cinsine, sıcaklığı, örneğin alevde kalma süresine ve alevin yanma hızına bağlı olarak değişir. Alev gazları seçilirken, gaz karışımlarının atom oluşumunu azaltan reaksiyonlar vermemesine ve yanma sıcaklığının numuneyi

atomlaştıracak fakat iyonlaştırmayacak şekilde olmasına dikkat edilir.

Alevin optik yönden de geçirgen olması gerekir. Yani kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalıdır. Ortamda bulunabilecek katı, sıvı tanecikler ve moleküller ışık saçılımına yol açabileceği gibi moleküler ışık absorpsiyonuna da sebep olurlar. Bu da ışık kaybı demektir. Bütün bu olabilecek etkiler uygun alev seçimiyle, ortamın ve sıcaklığın ayarlanmasıyla azaltılabilir veya giderilebilir.

a- Alevin Yapısı

Hangi gazın veya yakıtın alevi olursa olsun alevin tümünün homojen bir yapıda olmadığı bilinir ve dört kısımda incelenir (Şekil5).



Şekil 5. Alevin yapısı

Alevin en alttaki iç kısmına ön ısınma bölgesi denir ve alevin en konik kısmıdır. Gelen gazın sıcaklığı koninin ucuna doğru artar ve burada sıcaklık tutuşma sıcaklığına kadar ulaşır.

Ön ısınma bölgesini saran ikinci kısım primer yanma bölgesi olarak isimlendirilir ve 0,01-0,1 nm arasında bir kalınlığa sahiptir. Koninin ucu primer yanma bölgesinin en sıcak yeridir ve koninin uzunluğu gaz akışı ile değişir. Bu bölgede termodinamik bir denge söz konusu değildir ve çok sayıda serbest radikaller ($\cdot\text{OH}$, H , C_2 , $\cdot\text{CH}$ ve $\cdot\text{CN}$ gibi) oluşur. Bu bölgede geniş bir spektral aralıkta ışık emisyonu vardır ve radikaller bant spektrumunda oluşan mavi bölge ile tanımlanır.

Üçüncü kısma iç yanma bölgesi denir ve burada radikallerin kombinasyonu ile denge hemen kurulur. Alevin en sıcak bölgesidir. Serbest atomların en fazla olduğu alev spektroskopisinin en çok kullandığı kısımdır. Diğer bölgelere göre en az ışık emisyonu bu bölgededir.

Alevin en dış kısmı, yani dördüncü kısım, ikinci reaksiyon bölgesi olarak tanımlanır. Burada, ortama atmosferik oksijenin girmesiyle, iç yanma bölgesindeki ürünler, kararlı ürünlere (CO_2 , H_2O gibi) dönüşürler. Sıcaklık iç yanma bölgesine göre biraz daha düşüktür ve bu bölgede görünür ışık emisyonuna rastlanır (25).

b- AAS'de Kullanılan Alevler

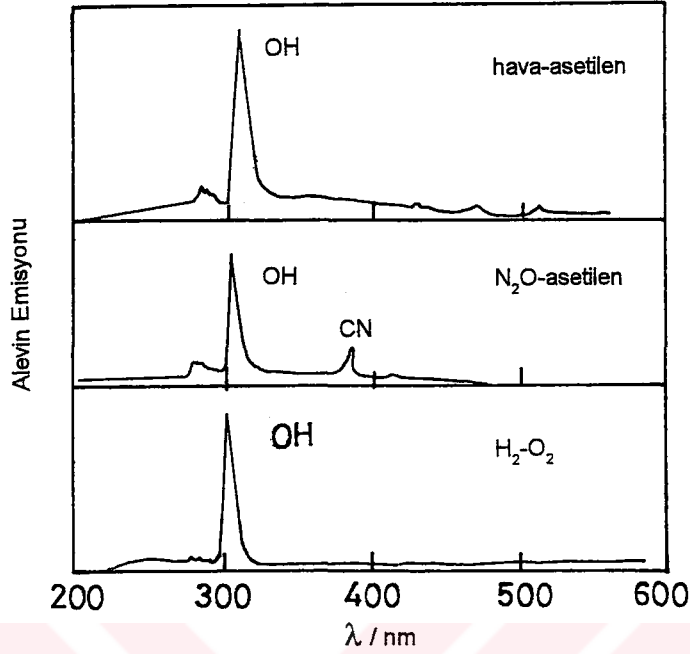
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan alev türleri oldukça çeşitlidir. Bunlardan bazıları Tablo 1'de verilmiştir (29,30). En çok kullanılan alev türleri hava/ C_2H_2 ve $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ alevleridir. Hava/asetilen alevi bir çok elementin analizi için uygun bir ortama ve yeterli sıcaklığa sahiptir. Geniş bir spektral aralıkta optik geçirgenliği iyi olup 230 nm'ye kadar absorpsiyonu önemsizdir ve emisyonu da

düşüktür. N_2O/C_2H_2 alevinin sıcaklığı ise hava/ C_2H_2 alevine göre daha yüksektir. Genellikle güç atomlaşan elementlerin tayininde kullanılır. Emisyonu kuvvetli olan bu alev, yüksek sıcaklığa sahip olması nedeniyle iyonlaşmaya da yol açar. İyonlaştırma etkisi önlenbilse de, emisyonunu önlemek mümkün değildir. Ancak atomlaşması güç elementlerin analizinde hava/asetilen alevine tercih edilir.

Tablo 1 . Bazı alev türlerinin sıcaklıkları ve yanma hızları

Gaz Karışımı		Alev Sıcaklığı (°C)	Yanma hızı (cm/s)
Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz		
Hava	Doğalgaz	1700-1900	55
Hava	Asetilen	2125-2400	160
Hava	Hidrojen	2000-2050	320-440
Oksijen	Doğalgaz	2740	-
Oksijen	Asetilen	3060-3135	1100
Oksijen	Hidrojen	2550-2700	2000
N_2O	Asetilen	2700-2800	350-450
N_2O	Hidrojen	2600	380

Alev ortamı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine göre çeşitli yanma ürünleri içerir ve belli bir emisyonu sahiptir. Hidrokarbon alevlerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunan CH ve C_2 türleri ile OH'in emisyonu karakteristiktir. Hidrojen alevlerinde ise sadece OH radikalının emisyonu vardır (Şekil 6). Atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin emisyonu zemin düzeltmelerle giderilebilir.

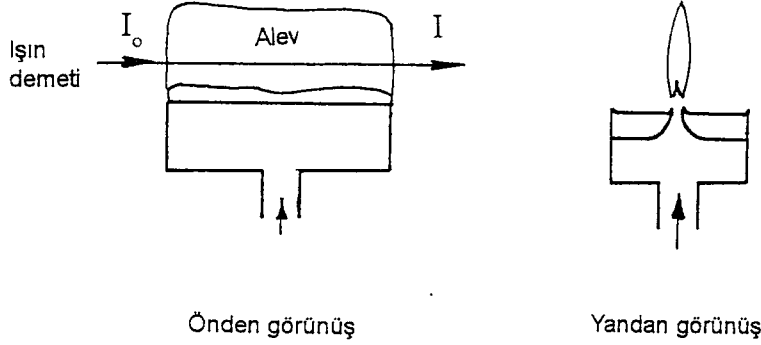


Şekil 6 . Çeşitli alevlerin ışık emisyonu

c- Alev Başlıkları

Alevli atomlaştırmalarda yakma işlemi için ön karıştırmalı ve ön karıştırmaz olma üzere iki tip bek kullanılır. Ön karıştırmaz (turbulent yakıcı) beklerde, yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı borularla başlığa gelir ve alevin olduğu noktada karışırlar. Numune çözeltisi başlığın merkezine doğru yükselen bir kapiler boru ile aleve püskürtülür.

Turbulent yakıcılar yapım kolaylığı nedeniyle ucuzdurlar fakat optik yönden homojen değildirler. Absorpsiyon yolunun kısa olması ve yanma hızının büyük oluşu gibi dezavantajları vardır. Fakat tekrarlanabilirlik ön karıştırmalılara göre daha iyidir ve emisyon şiddeti de yüksektir. Bu tip yakıcılar daha ziyade emisyon tekniklerinde kullanılır.



Şekil 7. Ön karıştırmalı alev başlığı

Ön karıştırmalı (Laminer yakıcılar) yakıcılarda, yanıcı ve yakıcı gazlar başlığa gelmeden önce karıştırma bölgesinde numune çözeltisi ile homojen bir şekilde karıştırılır. Oluşan aerosol, aleve doğru giderken yol üzerindeki levhalara çarparak uygun büyüklükte damlacıklar haline dönüşür. Daha büyük damlacıklar ise dışarı atılır. Bu tip yakıcılarda çözeltinin ancak %5 - %20'si aleve ulaşır. Fakat aleve ulaşan damlacık boyutu ve yanma hızı optik yönden homojen bir atomlaşma sağlar. Alev yolunun (5-10 cm) uzun olması ile daha yüksek absorpsiyon sağlanır. Daha sessiz yanarlar. Buna karşılık içten yanma patlama gibi dezavantajları da vardır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde bu tip bekler kullanılır (Şekil 7).

d- Alevli Atomlaştırıcıların Dezavantajları

Alevli atomlaştırıcılar çok yaygın kullanılmalarına karşılık her sistem gibi bir takım zayıf yönleri de vardır. Kimyasal analizlerde çok önemli olabilen hassasiyet, alevli atomlaştırıcılarda, numune çözeltisinin alev içerisine yüksek bir gaz akışı ile gelmesiyle bir

miktar azalmaktadır. Gaz akışı ile alevde sürekli bir atomlaşma ve hızlı bir kaybolma olur. Atomların absorpsiyon bölgesinde (observation region) kalma süresi bir milisaniyeden daha azdır. Hassasiyeti etkileyen bir diğer neden de özellikle ön karıştırmalı başlıklarda numunenin tümünün kullanılmamasıdır. Sadece en küçük damlalar kullanılır. Verilen numune, toplam numune çözeltisinin yaklaşık %10'u kadardır.

Bir başka problem ise birçok numunenin direk kullanılamaması ve uygun bir çözücü ile çözülerek çözelti haline getirilmesidir. Buda zaman ve madde kaybıdır. Alevli atomlaştırıcılarda dakikada yaklaşık 3 cm³ çözelti çekilir ve bir ölçüm için en az 10 s gerekir. Bu durumda en az 1 cm³ çözelti ile çalışılabilir, bundan daha az miktarla çalışmak mümkün değildir.

Alevli atomlaştırıcılarda karşılaşılan bir diğer dezavantaj ise alevin 200 nm civarında absorpsiyon yapmasıdır. Bu bölgede rezonans hattına sahip elementlerin analizi zordur.

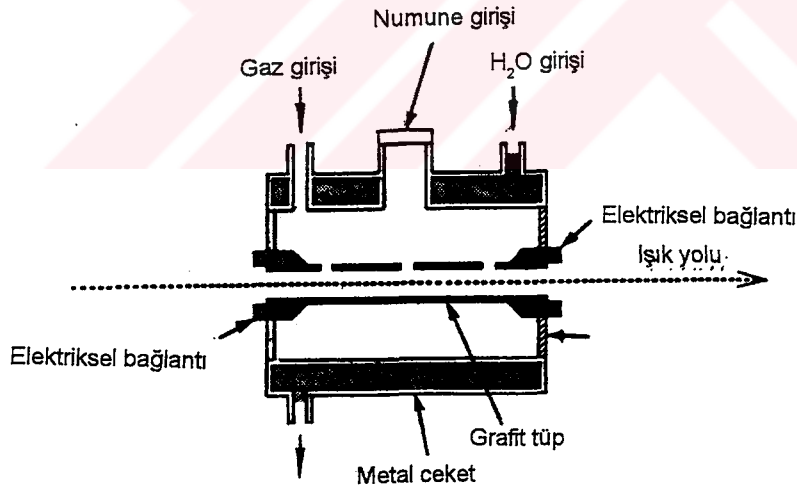
1.5.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ppb mertebesinde tayinler yapmak, atomların ortamda alıkonma süresini artırarak hassasiyeti artırmak, mikrolitre seviyesindeki numunelerle ve daha inert bir ortamda çalışmak vb. gibi nedenlerle alevsiz atomlaştırma teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklere elektrotermal atomlaştırma teknikleri de denir.

En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar, numunenin konulacağı küçük bir deliğin bulunduğu 20-30 mm uzunluğunda ve 5-10 mm çapında karbon veya grafiten yapılmış tüplerdir. Bunlara

grafit fırınlar denir ve uçlarından uygulanan yüksek elektrik akımı ile (birkaç yüz amper) çok hızlı bir şekilde ısıtılırlar. Böylece atomlaşma için gerekli sıcaklık sağlanır.

İlk defa bir Rus bilim adamı olan B.V.L'vov tarafından geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Tüp ortası delik grafit bir silindir olup içi tantalyum kaplıdır. Numune ayrı bir grafit elektrod üzerine yerleştirilip kurutulduktan sonra elektrodla birlikte fırının deliğine getirilir ve fırının iki ucundan güç uygulanarak numunenin atomlaşması sağlanır. Daha sonra L'vov'un bu dizaynı bir çok kimse tarafından daha da geliştirilmiştir. Bunların içinde en çok kullanılanı Massmann (Şekil 8) tipi grafit fırınlardır. En önemli farkı, numunenin bir mikropipet vasıtasıyla fırının içerisine konulmasıdır.



Şekil 8 . Massmann tipi grafit fırın

Grafit fırınlarda oksidasyonu önlemek yada en aza indirmek için yüzeyden sürekli inert bir gaz geçirilir. Genelde argon ve azot gazları kullanılır. Argon, reaksiyon vermemesi ve UV ışınını

absorplamaması nedeniyle daha çok tercih edilir. Yüzeyde adsorpsiyonu önlemek için fırınlar pirolize bir tabakayla kaplanmış olabilirler. Alevsiz atomlaştırmacıların en önemli özelliği kısmen kapalı bir ortam olmasından dolayı atomların daha uzun süre ortamda kalmalarıdır. Böylece hassasiyet artar. Ayrıca fırın içinde 3000°C civarında bir sıcaklık sağlanabilir. Buda N_2O/C_2H_2 alevin sağladığı sıcaklık civarındadır ve hava/ C_2H_2 alevinin sıcaklığından daha yüksektir.

Pratikte grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile karşılaştırıldığında tayin sınırında 100-1000 misli artış vardır. Daha az maddeyle çalışılabilmesi, sıcaklığının ayarlanması ve programlanabilmesi, analat için kimyasal çevrenin daha basit olması, grafit fırınlı AAS'nin en büyük avantajlarıdır. Bunların yanı sıra, zemin absorpsiyonunun artması, kül etme sırasında analat kaybı, fırın yüzeyinde adsorplanan safsızlıklar, sıcaklık azalması gibi dezavantajları da vardır. Elektrotermal atomlaştırmacılar halen yeni aksesuarlarla geliştirilmeye devam edilmektedirler. Fiyatları çok yüksektir.

1.5.3. Monokromatörler

Spektrofotometrelerde, numuneye gelen ve geçen ışığın spektral hatlarına ayrılması veya analiz hattının diğer hatlardan ayrılması, analizler için çok önemlidir. Spektral hatlar birçok farklı teknikle birbirinden ayrılabilirler. Bunların içinde en basit olanı filtrelerin kullanıldığı sistemlerdir. Fakat filtreler çok geniş bir bant genişliğine sahip olduklarından iyi bir ayırım yapamazlar. Bu nedenle ancak çok basit bir spektruma sahip elementlerin analizinde kullanılabilirler. Tercih edilmemekle birlikte, ucuz ve basit olmaları, ışık geçirgenliklerinin yüksek olması avantajlarıdır.

absorplamaması nedeniyle daha çok tercih edilir. Yüzeyde adsorpsiyonu önlemek için fırınlar pirolize bir tabakayla kaplanmış olabilirler. Alevsiz atomlaştırmaların en önemli özelliği kısmen kapalı bir ortam olmasından dolayı atomların daha uzun süre ortamda kalmalarıdır. Böylece hassasiyet artar. Ayrıca fırın içinde 3000°C civarında bir sıcaklık sağlanabilir. Buda N_2O/C_2H_2 alevin sağladığı sıcaklık civarındadır ve hava/ C_2H_2 alevnin sıcaklığından daha yüksektir.

Pratikte grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile karşılaştırıldığında tayin sınırında 100-1000 misli artış vardır. Daha az maddeyle çalışılabilmesi, sıcaklığının ayarlanması ve programlanabilmesi, analat için kimyasal çevrenin daha basit olması, grafit fırınlı AAS'nin en büyük avantajlarıdır. Bunların yanısıra, zemin absorpsiyonunun artması, kül etme sırasında analat kaybı, fırın yüzeyinde adsorplanan safsızlıklar, sıcaklık azalması gibi dezavantajları da vardır. Elektrotermal atomlaştırmalar halen yeni aksesuarlarla geliştirilmeye devam edilmektedirler. Fiyatları çok yüksektir.

1.5.3. Monokromatörler

Spektrofotometrelerde, numuneye gelen ve geçen ışığın spektral hatlarına ayrılması veya analiz hattının diğer hatlardan ayrılması, analizler için çok önemlidir. Spektral hatlar birçok farklı teknikle birbirinden ayrılabilirler. Bunların içinde en basit olanı filtrelerin kullanıldığı sistemlerdir. Fakat filtreler çok geniş bir bant genişliğine sahip olduklarından iyi bir ayırım yapamazlar. Bu nedenle ancak çok basit bir spektruma sahip elementlerin analizinde kullanılabilirler. Tercih edilmemekle birlikte, ucuz ve basit olmaları, ışık geçirgenliklerinin yüksek olması avantajlarıdır.

Spektral hatları ayırmanın en iyi yolu monokromatörlerin kullanılmasıdır. Tüm enstrümental aletlerde monokromatörlerin görevleri ve çalışmaları aynıdır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek yada aynalar, dalga boylarına ayıran prizma yada şebekeler (optik ağ), odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına (odaklama düzlemi) sahiptirler.

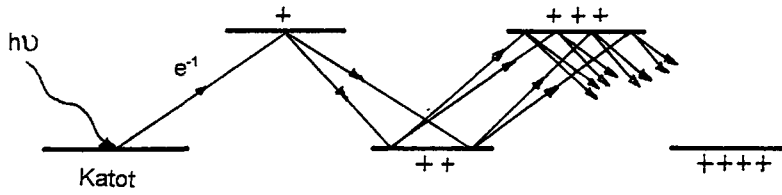
En eski ticari monokromatörler yansımanın olmadığı, ışığın tamamen geçtiği cam veya kuvarz prizmalardan yapılmışlardır. Prizmalar UV, GB ve IR ışınları ayırmada kullanılırlar. Daha sonraları 1940'larda yansıtıcı ve geçirgen olmak üzere prizmaların yerini alan şebekeler geliştirilmiştir. Pratikte, yüksek ayırcılığa (resolution), daha geniş bir spektral aralığa, iyi ve sabit bir dispersiyona sahip olmaları, uzak UV ve IR bölgelerinde kullanılabilmeleri gibi özelliklerinden dolayı şebekeler, prizmalara tercih edilirler. Çok pahalı olmaları en önemli dezavantajlarıdır.

Spektroskopik yöntemlerde genelde aletin üstünlüğü monokromatörün kalitesine bağlı olduğu halde atomik absorpsiyonda bu o kadar önemli değildir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde monokromatörlerin esas görevi tayin elementinin rezonans hattını oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Yapılan araştırmalar 0,2 nm ayırcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğunu göstermiştir.

1.5.4. Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler,

ışığa duyarlı bir katot, arda arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinod (emisyon katodu) ve en sonda bir anot içerirler. Katot, Cs-Sb alaşımı gibi kolay iyonlaşan bir metaryal ile kaplanmıştır. Sistem vakum içerisinde ve ışık tüp içerisine bir pencereden girer.



Şekil 9 . Fotoçoğaltıcı bir tüpün şematik görünümü

Monokromatörden gelen bir foton katoda çarptığında bir elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda doğru çekilir ve ona çarpar. Uygulanan gerilimle orantılı kinetik enerjiye sahip elektronların çarpmasıyla birinci dinod üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlar. Bunlar sonraki dinoda doğru yönelir ve işlem böylece tekrarlanarak devam eder. Bu şekilde her fotonun ortaya çıkarabileceği dört ikincil elektron, 12 dinod zincirinde 17 milyon elektron çıkmasına neden olur (29). Bütün bu işlem 5 ns civarındadır ve işlem sonunda 1 mA lik anot akımı oluşur.

Sonuçta fotonun sinyali kuvvetlendirilmiş olur. Bir fotoçoğaltıcının kuvvetlendirme kapasitesi uygulanan gerilime bağlıdır ve bu gerilim çoğunlukla 1000-1500 V civarındadır. Fotoçoğaltıcılarda fotonlar olmadığı zaman da düşük zemin sinyali alınır. Voltajın artmasıyla bu sinyal kuvvetleneceğinden voltaj uygulaması belli bir değerde tutulur.

Dedektörlere yazıcı ve bilgisayarlar bağlanarak sinyal, numunenin absorpsiyonu, derişimi vb. şekilde okunur.

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Metodu ile Tayin

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile daha ziyade metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini için 180-1000 nm dalga boyları arasında uygun bir spektral hatla sahip olması istenir. Absorpsiyon ölçümleri bu dalga boyunda yapılır.

Bütün elementler geniş bir aralıkta farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatlarına sahiptirler. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken, elementin spektrumunda en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece düşük konsantrasyonlarda bile absorpsiyon değerleri okunabilir. Eğer ortamda bu dalga boyunda girişim yapan başka element ve moleküller varsa, girişimin olmadığı, absorpsiyon şiddetinin yeterli olacağı başka bir dalga boyu tercih edilir.

AAS bağıl bir metot olup bilinmeyen konsantrasyonu, standart çözeltilerle karşılaştırılarak bulunur. Katı veya sıvı numuneyi atomlaştırmak için önce numunenin bir çözeltisi hazırlanır. Çözeltiler hazırlanırken analiz elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyecek, girişimler yapmayacak şekilde, yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları (çözelti ortamı, PH, vb,) ayarlanmalıdır. Uygun atomlaşma sıcaklığı ve diğer aletsel parametreler belirlendikten sonra numune ve standartların aynı şartlar altında absorpsiyonları okunur.

Atomik spektroskopide kullanılan bağıl tayin metodları kalibrasyon grafiği ve standart ekleme metodlarıdır.

1.6.1. Kalibrasyon Grafiği Metodu

Lambert-Beer eşitliğine göre absorbansı bilinen bir numunenin konsantrasyonu kolayca bulunabilir. Bunun için analiz elementinin saf bir tuzundan veya metalinden alınarak hazırlanan ve matriksi numuneye benzetilen standart çözeltilerin absorbansları, konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrudan (kalibrasyon grafiği) absorbansı okunan numune çözeltisindeki analiz elementinin konsantrasyonu bulunur.

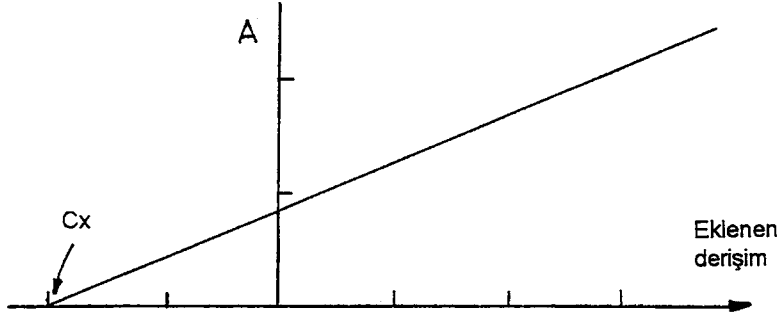
Standart çözeltiler genellikle 1000 ppm'lik stok çözeltilerden seyrelme yoluyla hazırlanır. Çözelti konsantrasyonları, absorbansla lineer ilişkinin sağlandığı sınırlar içinde tutulur. Numuneler daha derişikse seyreltilir.

1.6.2. Standart Ekleme Metodu

Standart ekleme metodu, daha çok birkaç numunenin söz konusu olduğu analizlerde daha doğru analiz sonucu elde etmek amacıyla yapay hazırlanması zor yada mümkün olmayan, karışık bir matrikse sahip numunelerin analizlerinde tercih edilen bir metottur.

Standart ekleme metodunda numune en az üç eşit kısma ayrılır. Birinci kısım sadece çözücü ile belli bir hacme tamamlanır. Diğer kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ilaveler yapılır. Tüm çözeltiler aynı hacme tamamlandıktan sonra absorbansları belirlenen dalga boyunda ölçülür. Eklenen analiz elementinin derişimleri, ölçülen

absorbanlarına karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun ekstrapolasyonu sonucu yatay eksenini kestiği noktanın orijine olan uzaklığı numune çözeltisindeki analiz elementinin konsantrasyonunu verir (Şekil 10).



Şekil 10. Standart ekleme eğrisinden bilinmeyen konsantrasyonunun tayini (C_x : Numune derişimi)

1.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Spektroskopik yöntemler kimyasal analizler için en gelişmiş ve en hassas yöntemler olmasına rağmen, sonuçlarda hatalara yol açabilen bir çok faktör söz konusudur. Cihazların çok gelişmiş olmalarına karşılık hala zayıf taraflarının olması, numunelerin ölçüme hazır hale getirilmesi esnasında olabilecek hatalar, kişisel hatalar gibi nedenlerin dışında en önemli hata faktörleri olarak girişimlerden bahsedilebilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayinler, standartlar ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından numune ve standartların atomlaşma ortamında farklı davranmaları girişimler olarak nitelendirilir. Girişimler nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma zemin ve spektral olarak gruplandırılabilirler.

1.7.1. Kimyasal Girişimler

En çok rastlanan girişimler, analiz elementin çevresi ile olan kimyasal etkileşiminden doğan girişimlerdir. Standart ve numune çözeltilerinde tayin elementinin farklı bir matrikse sahip olması temel haldeki atom sayısını etkiler ve hatalara yol açar. Analiz ortamında bulunabilecek bir iyon ile tayin elementi güç atomlaşan bir yapı oluşturduğu takdirde atomlaşma verimi azalır. Örneğin fosfat iyonlarının varlığında kalsiyum tayininde, kalsiyum oksitten daha zor atomlaşan kararlı kalsiyum fosfat tuzunun oluşması kalsiyumun absorpsiyon sinyalini azaltır. Bunun yanı sıra analiz elementinin atomları, özellikle alev ortamında bulunan radikaller veya başka atomlar ile reaksiyona girerek oksitleri (veya oksit radikalleri), hidroksitleri (veya hidroksit radikalleri), karbürler ve nitrürleri oluşturabilirler. Sonuçta kararlı yapılar oluşacağından atomlaşma verimi düşer ve hassasiyet azalır. Bazı durumlarda da element daha uçucu bileşiklerine dönüşebilir.

Her elementin özelliklerine ve atomlaşma ortamına bağlı olan kimyasal girişimlerin yok edilmesi veya azaltılabilmesi için çeşitli işlemler yapılabilir. Bunlar genel olarak aşağıdaki gibidirler ;

1. Atomlaşma ortamının sıcaklığı artırılır. Böylece güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir. Ayrıca düşük sıcaklıkta olan girişimler yok edilebilir.
2. Standart ve numune çözeltilerin matriksleri birbirlerine benzetilerek aynı sinyali vermeleri sağlanır.
3. Tayin elementi ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan numune ortamından ayrılır.
4. Girişim yapan iyonlarla daha sağlam bir yapı oluşturan maddeler ilave edilerek analiz elementinin serbest kalması sağlanır.

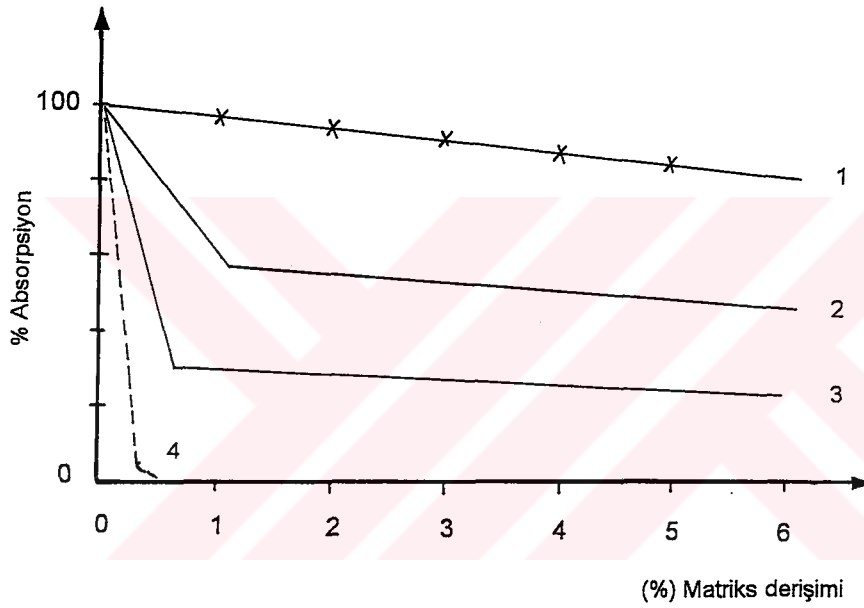
5. Tayin elementi ile daha kararlı yapılar oluşturan fakat onun atomlaşmasını engellemeyen koruyucu maddeler (şelatlar vs.) ilave ederek girişim yapan iyonlarla etkileşim önlenir.
6. Standart ekleme yöntemi uygulanabilir.

Alevsiz atomlaştırıcılarda, inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özelliklerinden dolayı ortaya çıkan bazı kimyasal bileşimler bu atomlaştırıcılarda görülmez.

1.7.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, numune ve standartların viskozite, yoğunluk gibi fiziksel özellik farkından dolayı ortaya çıkan girişimlerdir. Bu girişimlerin bir çoğu numunenin aleve sisleştirilmesi ile ilgilidir ve çözelti viskozitesi ile damla büyüklüğü en önemli faktörlerdir. Viskozite direk olarak analiz elementinin atomlarının konsantrasyonunu etkiler. Yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlı olan damla büyüklüğü ise kuruma ve buharlaşma oranını etkiler. Bir çözeltinin viskozitesinin artması ile daha az numune emilir ve damlacıklar büyür. Aleve ulaşan ve buharlaşan numune miktarı azalır ve dolayısıyla hassasiyet düşer. Viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha küçük olan organik çözücüler kullanıldığında ise daha kolay bir emilme ve sisleştirme sağlanır. Bu durumda atomlaşma artar. Numune ve standart çözeltilerin bahsedilen fiziksel özellikleri benzer değilse, atomlaşma ortamında farklı davranacaklarından karşılaştırmalı sonuçlar hatalı olacaktır. Fiziksel girişimler alevli sistemlerde püskürtme sırasında, grafit fırında ise numunenin enjekte edilmesi sırasında ortaya çıkarlar. Fakat bu girişimler grafit fırınlarda daha az görülür.

Fiziksel girişimler numune ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek (seyreltme vs.) azaltılabilir. Yada analiz elementi, ekstraksiyon, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standartlarınkine benzeyen bir ortama alınabilir ve tamamiyle fiziksel girişimlerden kurtarılır. Standart ekleme yöntemi de bu girişimleri yok etmenin en iyi çözümlerinden birisidir.



Şekil 11. Fiziksel (1) ve kimyasal (2,3,4) girişimlerin absorpsiyona etkisi

Fiziksel girişimler de kimyasal girişimler gibi atomlaşma verimini etkiler. Çoğunlukla atom sayısı azaldığından negatif bir etki söz konusudur. Fiziksel ve kimyasal girişimler arasındaki fark Şekil 11' de görüldüğü gibidir (26). Girişim yapan madde derişimi arttıkça fiziksel girişimler, absorpsiyon sinyalinde düzenli bir azalmaya neden oldukları halde, kimyasal girişimler, belirli bir bileşik oluşumuna karşı gelen bir

noktaya kadar absorbansı hızla azaltırlar. Bu noktadan sonra eğrinin eğimi değişir ve hemen hemen sabit kalır.

1.7.3 İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma girişimi buhar fazında olan bir girişimdir. Analiz elementinin iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Şöyleki analiz elementi sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşırsa absorpsiyon yapan atom miktarı azalır. Bu durum duyarlılığın azalmasına neden olur.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Birinci yol atomlaşmanın daha düşük sıcaklıklarda yapılmasıdır. Örneğin, alkali metaller, hava-asetilen alevinde önemli miktarda iyonlaşırlar. Daha düşük sıcaklığa sahip hava-hidrojen alevi kullanılarak alkali metallerin iyonlaşmadan atomlaşmaları sağlanabilir. Ancak bu yöntem birçok element için uygun değildir. Çünkü düşük sıcaklıklarda atomlaşma verimi de azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkar.

İkinci çözüm olarak, ortama iyonlaşma enerjisi analiz elementinden daha düşük olan bir element ilave edilir. Atomlaştırıcıda bu elementin iyonlaşması daha kolay olur ve ortamda elektron derişimi artar.



Yukarıdaki denge aşırı elektron varlığında sola kayacağından analiz elementinin iyonlaşması azalır. Bunu sağlamak için numune ve standart çözeltileri kolaylıkla iyonlaşabilen potasyum ve sezyum gibi bir elementin aşırısı eklenir. Örneğin hava-asetilen alevinde rubidyumun

emisyonunun veya absorpsiyon şiddetinin potasyum ilavesi ile iki kat artması sağlanmıştır (25).

1.7.4 Zemin Girişimi

Atomlaşma hücresinde olabilecek çok küçük partüküllerin veya iyonlaşmayan moleküllerin neden olduğu girişimler zemin girişimleri olarak sınıflandırılırlar. Analat atomlarının değilde matriksin neden olduğu bu girişimler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Atomlaşma ortamındaki ayrışmayan moleküller geniş bir dalga boyu aralığında sürekli bir spektruma sahip olduklarından analiz elementi ile birlikte aynı dalga boylu ışını absorplama ihtimalleri çoktur. Hatta bazen absorplayıcı moleküller, atomlardan daha fazla olabilir. Dolayısıyla absorbansa etkileri daha büyük olur. Örneğin yüksek konsantrasyonda kalsiyum içeren bir çözelti hava-asetilen alevine verildiğinde bu sıcaklıkta atomlaşmayan CaO oluşur ve molekül baryumun rezonans hattında güçlü bir absorpsiyon yapar. Eğer baryum, kalsiyum matriksinde tayin edilecekse baryumun miktarı, kalsiyum miktarına göre değişecektir.

2. Atomlaşma hücresinde partüküllerin varlığı ışık saçılmasına neden olur. Bu daha ziyade yüksek tuz konsantrasyonlarında önemlidir. Işığın saçılması ile dedektöre ulaşan daha az ışık absorpsiyonda artış gibi görünecektir.

Alevde bulunan CH, C₂ veya OH gibi türlerin neden olduğu sürekli var olan zemin absorpsiyonu, tanık deney çözeltisine karşı çalışıldığında önemli değildir. Zemin girişimleri genel olmayıp bu

girişimlerin neden olduğu problemler çeşitli atomlaştıracılara ve çeşitli numunelere, elementlere göre değişebilmektedir. Zemin girişimlerini düzeltmek için başlıca dört teknik kullanılmaktadır. Bunlar ;

- a) Çift hat metodu ile zemin düzeltme
- b) Döteryum lambası ile zemin düzeltme (sürekli kaynak kullanılması yöntemi)
- c) Zeeman etkisi ile zemin düzeltme (Zeeman hat yarılması yöntemi)
- d) Smith-Hieftje zemin düzeltme

olarak bilinir. Döteryum lambası metodu ilk geliştirilen metodlardan birisi olmakla beraber hala en fazla kullanılan tekniktir.

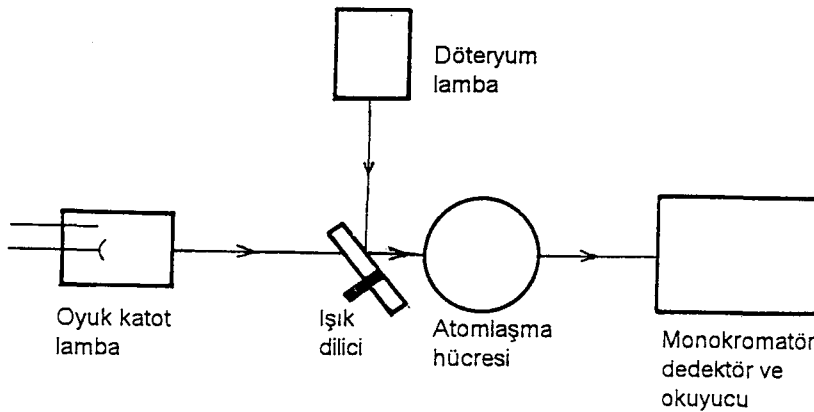
1.7.4.1 Çift Hat Metodu

Bu yöntemde iki oyuk katot lambası kullanılır. Bunlardan birisi ile analiz elementinin absorpsiyon hattında diğeri ile de bu hatta çok yakın bir dalga boyunda absorbans ölçülür. Birinci ölçüm analiz elementinin absorbansı ile zemin absorbansının toplamını, ikinci ölçüm ise sadece zemin absorbansını verir. Bu değerler birbirinden çıkarıldığında sadece analiz elementinin absorbansı elde edilir.

Çift hat metodunda, moleküler absorpsiyonun sürekli olduğu ve geniş bir dalga boyu aralığına sahip olduğu düşünülerek zemin absorbansının her iki dalga boyunda da eşit olduğu kabul edilir.

1.7.4.2. Döteryum Lamba Zemin Düzeltici Sistem

Sistemde çok dar hat genişliğine sahip ($\sim 0,002$ nm) emisyon yapan oyuk katot lamba ile daha geniş emisyon yapan döteryum lamba kullanılır. Döteryum lambasında elektriksel olarak uyarılmış döteryum moleküllerinin yaydığı ışık 200-400 nm' ler arasında geniş bir aralığa sahiptir. Sisteme yerleştirilen daire şeklinde dönen bir ışık dilici vasıtasıyla bir oyuk katot lambasından gelen ışık, bir döteryum lambasından gelen ışık atomlaşma hücresinden alternatif olarak geçirilir (Şekil 12). Oyuk katot lambasının ışığını hem analiz elementinin atomları hem de zemin absorplar. Döteryum lambasının ışığını ise sadece zemin absorplamış kabul edilir. Çünkü geniş bir aralığa sahip döteryum lambası ışığının absorpsiyonuna atomik absorpsiyonun etkisi çok azdır ve ihmal edilir ölçülerdedir. Fakat dar bir aralıktaki atomik absorpsiyona zemin absorpsiyonunun etkisi büyüktür. Spektrofotometre her iki lambadan gelen ışığı karşılaştırır ve döteryum ile ölçülen zemin absorpsiyonu, oyuk katot lambası ile ölçülen toplam absorpsiyondan çıkararak sadece numunenin absorpsiyonunu verir.

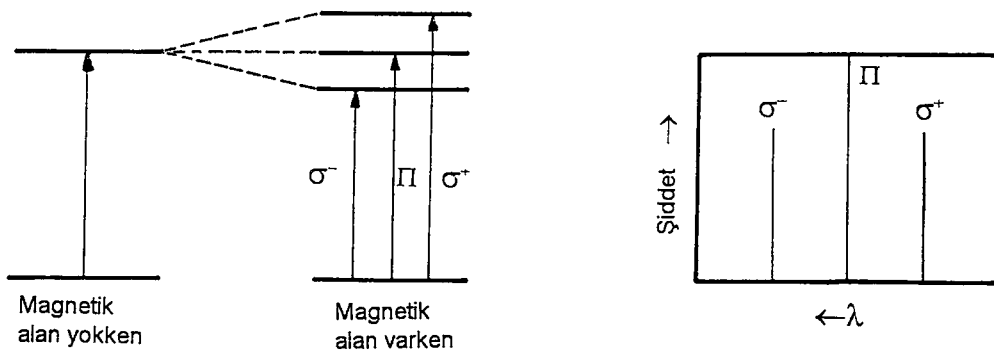


Şekil 12. Döteryum zemin düzeltici sistemlerin şematik görünümü

Döteryum lamba zemin düzeltici sistemi, zemin absorpsiyonu problemlerinin bir çoğunu halletmiştir. Fakat çok keskin piklere sahip zemin sinyalleri için eğer atomik absorpsiyonun olduğu yerde bir moleküler absorpsiyon yok ise negatif sonuçlar vermesi ve sadece UV bölgedeki hatlar için düzeltme yapabilmesi sistemin yetersiz olduğu durumlardır. Ayrıca döteryum lambadan ve oyuk katot lambasından gelen ışınların aynı yolu izlemelerini sağlamak zordur.

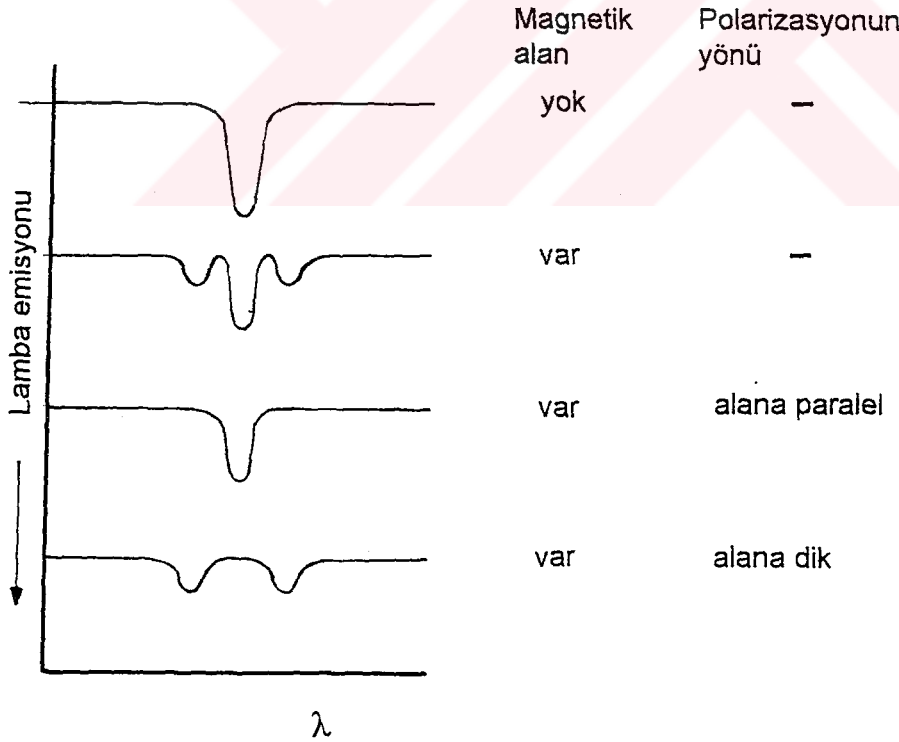
1.7.4.3. Zeeman Etkisi Sistemi

Atomik bir spektral hat, kuvvetli bir magnetik alanın etkisinde kaldığı zaman farklı dalga boylarına yarılır. Böylece tek bir elektronik geçiş için birden çok absorpsiyon hattı meydana gelir. Hatlar birbirinden 10^{-2} nm kadar uzaktadır ve her türlü atomik spektrum için geçerlidir (31). Normal Zeeman olayında hat üç bileşene ayrılır (Şekil 13). Π bileşeni orijinal hattın yerindedir ve bunun iki yanında eşit uzaklıkta σ^+ ve σ^- bileşenleri yer alır. Π hattı magnetik alana paralel düzlemde polarize olurken, σ hatları alana dik düzlemde polarize olurlar. Bu özelliğe Zeeman etkisi denir.



Şekil 13. Zeeman olayı

Sistemde atomlaşma hücresine yada lamba etrafına kuvvetli bir magnetik alan uygulanarak lambanın emisyon hattı yada atomların absorpsiyon hattı üçe yarılr. Magnetik alan ışık kaynağına uygulanmışsa lambanın önüne konulan bir polarizatör ile Π ve σ hatları sırasıyla atomlaştırıcıya gönderilir. Π hattını atom ve moleküller absorplarırken, σ hattını sadece moleküller absorplayacaktır. İki ölçüm arasındaki fark ise analiz elementinin absorpsiyonudur. Eğer magnetik alan atomlaştırıcıya uygulanmışsa lamba önüne konulan polarizatör vasıtasıyla magnetik alana paralel gelen polarize ışık, atomlar ve moleküller tarafından absorplanır. Magnetik alana dik gelen ışınlar ise sadece moleküller tarafından absorplanır. Spektrofotometre bu iki ölçüm arasındaki farkı alarak sadece analiz elementinin absorpsiyonunu verir.



Şekil 14. Zeeman etkisiyle zemin düzeltme

Bu yöntemin en önemli özelliği moleküler absorpsiyonun aynı dalga boyunda okunmasıdır. Teknik, sadece UV bölge ile sınırlanmamıştır ve yüksek yapıda zemin problemlerini halledebilmiştir. Bunun yanı sıra çok yakın atomik hatları ayırmada (0,01 nm) yetersizdir. Magnetik alan lambaya uygulandığında ise hassasiyette azalma görülür. Yüksek konsantrasyonlarda çalışma eğrisi aşağı döner. Alevli sistemlerde magnetik alan atomlaştırıcıya uygulanamaz. Sistem çok pahalıdır.

1.7.4.4. Smith-Hieftje Sistemi

Bu sistemde de Zeeman etkisi sisteminde olduğu gibi tek ışık kaynağı kullanılır ve lambanın emisyon hattı değiştirilerek zemin absorpsiyonu ölçülür. Burada lambda alternatif olarak düşük ve yüksek akımda çalıştırılır. Düşük akımlı oyuk katot lambasının hattı dardır, yüksek akımda ise self absorpsiyon nedeniyle hat genişler ve hemen hemen ikiye yarılr. Böylece düşük akım uygulandığında toplam absorbands, yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Aradaki fark yine analiz elementinin absorpsiyonunu verir.

Bu sistem aslında daha pahalı olan Zeeman sistemi ile aynı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte gerekli elektronik değişimlerin spektrofotometrelere uygulanması zordur ve ayrıca uçucu element analizlerinde yüksek akım nedeniyle lambanın ömrünün azalmasına neden olur.

1.7.5. Spektral Girişimler

Spektral girişimler, ortamda analiz elementinin dalga boyunda absorpsiyon yapan başka bir elementin bulunması sonucu görülen

girişimlerdir. Bu durumda beklenenden daha fazla absorbans okunur. Elementlere ait hatlar arasında spektrofotometrenin geçiş dalga boyu aralığından daha az bir fark olması durumunda spektral girişimler söz konusudur. Örneğin bir nikel numunesinde antimon varsa nikelin 231,096 nm absorpsiyon hattında antimonun 231,147 nm hattı girişim yapar. Bu girişimleri önlemek için ya girişim yapan element ortamdan uzaklaştırılır veya hassasiyet biraz azalmasına rağmen analiz elementinin başka bir hattı kullanılır.



BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Cihaz ve Malzemeler

2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Philips PU9285 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

Atomlaştırma için hava-asetilen alevi, zemin absorpsiyonlarını düzeltmek için de zemin düzeltici Döteryum lambası kullanılmıştır.

2.2. Reaktifler

Deneylerde kullanılan stok çözeltiler elementlerin, analitik saflıkta, suda çok çözünen tuzları kullanılarak hazırlanmış ve polietilen şişelerde muhafaza edilmişlerdir.

2.2.1. Stok Molibden Çözeltisi, 1000 mgL⁻¹ Mo

1,840 g amonyum hepta molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) damıtık suda çözülüp hacmi 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

2.2.2. Stok Magnezyum Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Mg

105,5 g magnezyum nitrat (Mg(NO₃)₂·6H₂O) damıtık suda çözülüp

hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti kullanılarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik stok Mg çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.3. Stok Kalsiyum Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Ca

54,66 g kalsiyum klorür (CaCl₂·6H₂O) damıtık suda çözülerek hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimlerde alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik stok Ca çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.4. Stok Stronsiyum Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Sr

30,43 g stronsiyum klorür (SrCl₂·6H₂O) bir miktar damıtık suda çözülmüş ve hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimlerde alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik stok stronsiyum çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.5. Stok Baryum Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Ba

18,60 g baryum asetat (Ba(OOCCH₃)₂) bir miktar damıtık suda çözülerek hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimlerde alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik stok baryum çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.6. Stok Kadmiyum Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Cd

27,44 g kadmiyum nitrat (Cd(NO₃)₂·4H₂O) bir miktar damıtık suda çözülmüş ve hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimlerde alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik stok kadmiyum çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.7. Stok Alüminyum Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Al

89,48 g alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bir miktar damıtık suda çözülmüş ve hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimlerde alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik stok alüminyum çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.8. Stok Mangan Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹Mn

36,00 g mangan(II)klorür ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bir miktar damıtık suda çözülmüş ve hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimlerde alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik mangan çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.9. Stok Demir Çözeltisi, 40000 mgL⁻¹ Fe

48,40 g demir(III)klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) damıtık suda biraz çözüldükten sonra tamamen çözünene kadar der. HCl ilave ederek ısıtılmıştır. Hacmi damıtık su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden belirli hacimler alınarak 10000 ve 1000 mgL⁻¹'lik demir çözeltileri de hazırlanmıştır.

2.2.10. Sodyum-dietilditiyokarbamat Çözeltisi, %2 (m/v)

0,20 g sodyum-dietilditiyokarbamat ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{SNa}$), % 99,99 luk etanolde çözülerek hacmi 100 mL ye tamamlanmıştır. Bu çözelti kullanılacağı zaman hazırlanmıştır.

2.2.11. Amonyum Klorür ve Sodyum Monohidrojen fosfat

Katı olarak kullanılmıştır.

2.3. FAAS ile Mo Tayini için Optimum Şartların Belirlenmesi

Molibdenin, atomlaşmasının oldukça yüksek enerji gerektirmesi, hassasiyetinin birçok elemente göre zayıf olması, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile çok küçük miktarlarının (>10 ppm) tayinini güçleştirmiştir. Lambert-Beer'e uygun, tayini mümkün olan en küçük ve en büyük konsantrasyon aralığı ön denemelerle belirlenmiş, alev başlığı yüksekliği, yarık genişliği, lamba akımı, vs. gibi parametreler cihaz katoloğunda verilen değerlerde tutulmuştur. Yanıcı gaz akış hızının absorbansı önemli ölçüde etkilediği görülmüş ve en yüksek absorbans değerine ulaşılabilen, en uygun yanıcı gaz akış hızı belirlenmiştir.

Bütün deneylerde aşağıdaki aletsel parametreler kullanılmıştır.

Aletsel Parametreler ;

Dalga boyu	: 313,3 nm
Yarık genişliği	: 0,5 nm
Lamba akımı	: 11,2 mA
Alev tipi	: Hava-asetilen
Asetilen akış hızı	: 1,8 Lmin ⁻¹

2.3.1. Çalışılacak Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi

Konsantrasyona karşı absorbansın bir doğru verdiği kalibrasyon aralığının belirlenmesi için 1000 mgL⁻¹'lik molibden stok çözeltisi kullanılarak konsantrasyonları 1-140 mgL⁻¹ arasında değişen 10 adet standart molibden çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbansları aletsel şartlar ayarlanarak okunmuştur. Ön denemeler dışında okumalar en az üç kez tekrarlanmıştır.

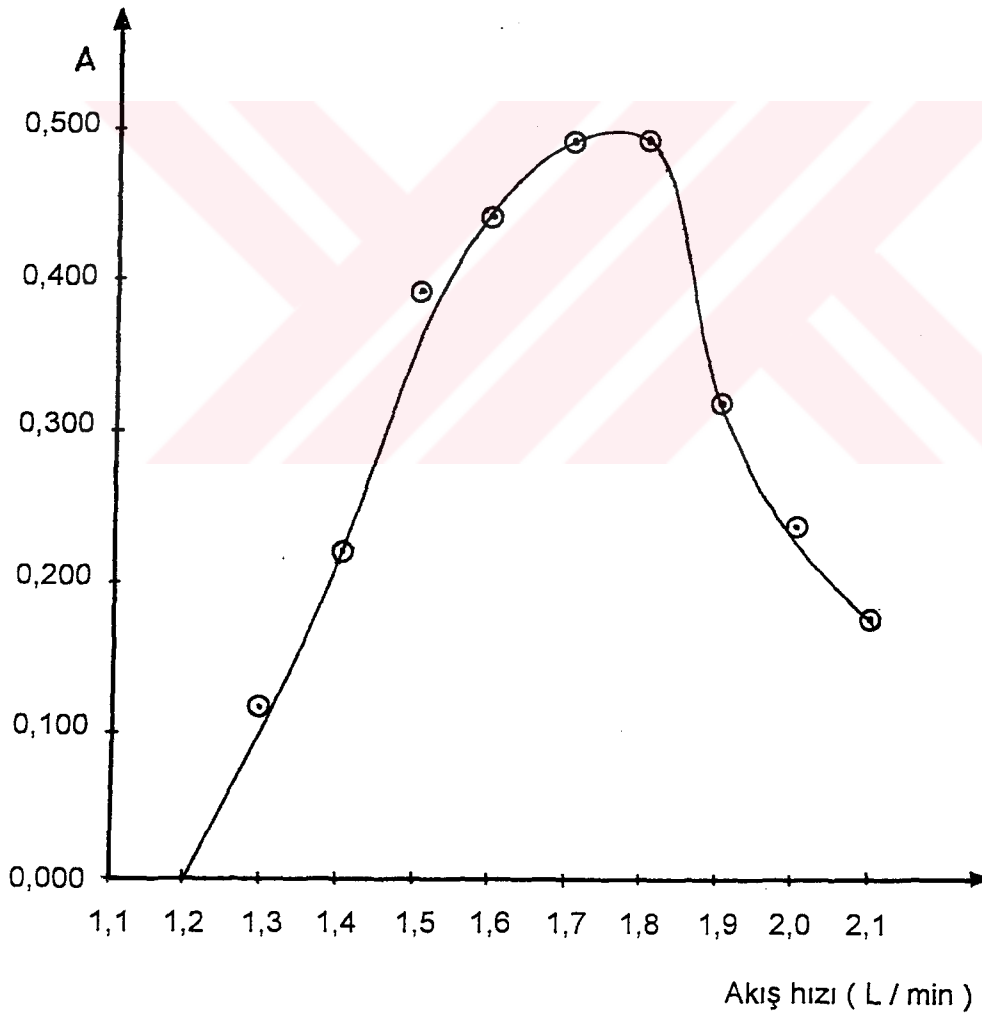
Kalibrasyon eğrisinin lineer olduğu aralık 10-100 mgL⁻¹ Mo konsantrasyonları arasında elde edilmiş ve bundan sonraki deneylerde Mo konsantrasyonu bu aralıkta tutulmuştur. 100 mgL⁻¹ Mo konsantrasyonundan daha büyük değerlerde az da olsa Lambert-Beer'den sapmalar başlamıştır. 10 mgL⁻¹'den daha düşük konsantrasyonlarda ise çok küçük absorbans değerleri okunmakta ve hata artmaktadır.

2.3.2. Uygun Yanıcı Gaz (Asetilen) Akış Hızının Belirlenmesi

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Mo tayini için hava-asetilen alevi ile çalışmalarda yakıtça zengin alev tavsiye edilmiştir (2). Optimum şartların belirlenmesi için yapılan ön denemelerde yanıcı gaz akış hızının absorbans değerlerine olan etkisinin oldukça büyük olduğu görülmüştür. En yüksek absorbans değerinin okunabileceği gaz akışını belirlemek için 80 mgL⁻¹'lik standart Mo çözeltisi hazırlanmış ve 1,1-2,1 Lmin⁻¹ yanıcı gaz akış hızları arasında 11 noktada bu çözeltinin absorbansı okunmuştur.

Şekil 15 incelendiğinde 1,2 Lmin⁻¹ ve daha küçük akış hızlarında hiçbir sinyal alınamadığı görülür. Gaz akış hızı arttıkça molibdenin absorbandsında önceleri oldukça belirgin bir artış gözlenmiş, 1,8 Lmin⁻¹ den sonra absorband azalmaya başlamıştır. En yüksek absorband değerlerine 1,7-1,8 Lmin⁻¹'lik akış hızında ulaşılmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda tüm çalışmada absorband okumaları 1,8 Lmin⁻¹ lik yanıcı gaz akış hızında yapılmıştır.



Şekil 15. Molibdenin absorbandsının yanıcı gaz akış hızı ile değişimi

2.4. FAAS ile Molibden Tayininde Girişimlerin İncelenmesi

Literatürde molibdenin AAS ile tayini çalışmalarına bakıldığında, minerolojik, metalurjik ve biyolojik örneklerde rastlanan toprak alkalliler ve bazı elementlerin girişimlerinden çokça bahsedilmiştir. Toprak alkallilerin molibdenin absorbansını azaltıcı yönde etkili olduğu konusunda literatür aynı fikirde olduğu halde Al için ortak bir sonuca varmak zordur. Genelde alüminyum, molibdenin absorbansını artırıcı etkisi olduğu söylenmiş (1,8) fakat bazı çalışmalarda (5) aynı sonuca varılmamıştır. Yine demir ve manganın azaltıcı etkilerinden birçok yayında bahsedilmiş (7,12,13) ama farklı sonuçların verildiği bir çalışmaya da rastlanmıştır. Kadmiyumun ise molibdenin absorbansını önemli ölçüde azalttığı bildirilmiştir (7).

Bu sistematik çalışma, girişimleri incelenen elementlerin farklı oranlarını içeren standart Mo çözeltilerinin hazırlanmasıyla ve bu çözeltilerin belirlenen optimum şartlarda absorbanslarının okunmasıyla yürütülmüştür.

2.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

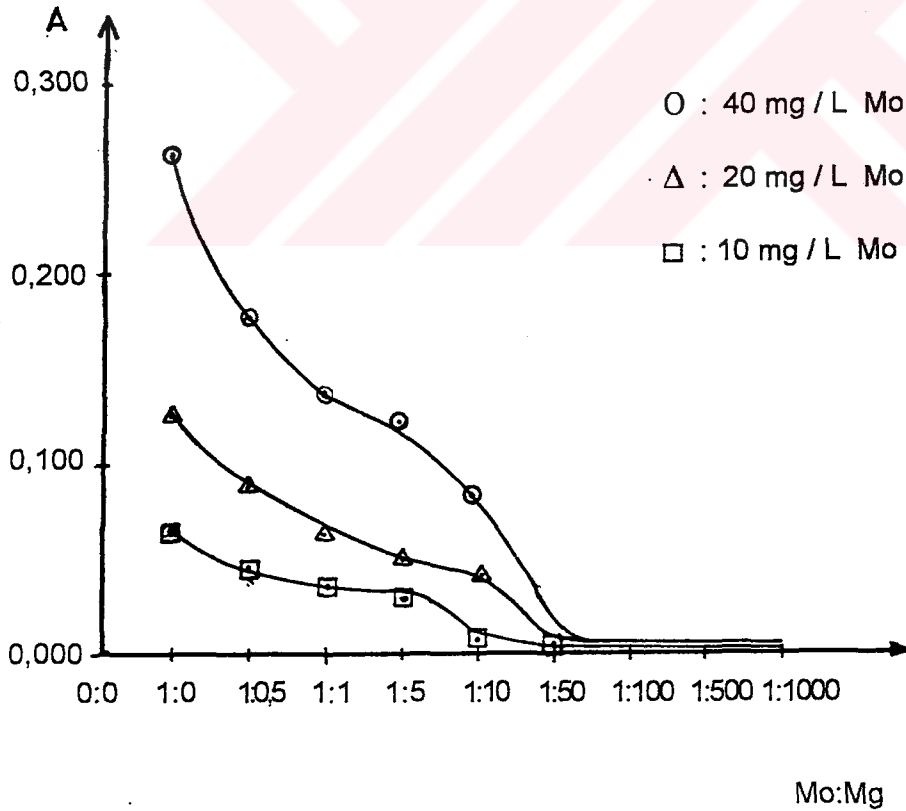
Girişimleri incelenen elementleri içeren standart Mo çözeltileri hazırlanırken, molibden için 100 ve 1000 mgL⁻¹ lik, diğer elementler için 1000 , 10000 ve 40000 mgL⁻¹ lik stok çözeltiler kullanılmıştır. Her elementin etkisi 10, 20 ve 40 mgL⁻¹ Mo olmak üzere üç ayrı molibden konsantrasyonu üzerinde incelenmiştir.

Her bir molibden konsantrasyonu için molibdenin 0-1000 misli arasında değişen oranlarda (1:0, 1:0,5, 1:1, 1:5, 1:10, 1:50, 1:100,

1:500, 1:1000, Mo:M) girişimi incelenen element içeren dokuz standart çözelti hazırlanmıştır. Bu şekilde her elementin girişimlerinin incelenmesi üç farklı Mo konsantrasyonunda 27 tip çözelti ile yürütölmüştür.

2.4.2. Magnezyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

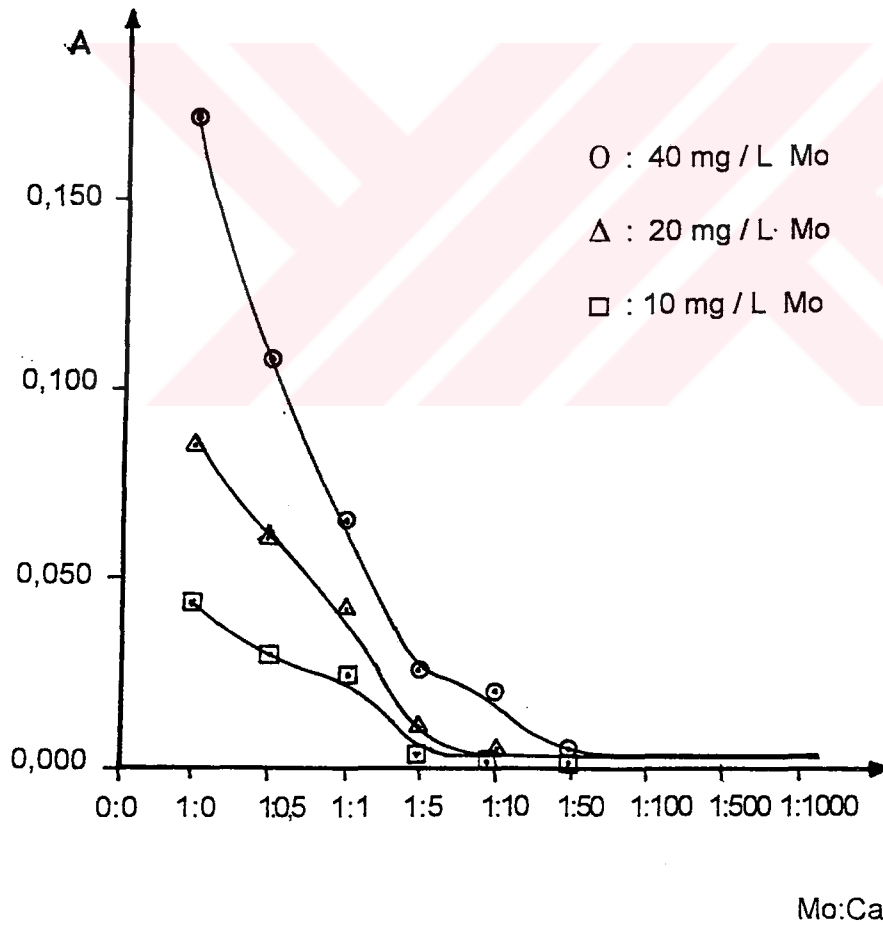
Magnezyumun, molibdenin absorbansına etkisini incelemek için gerekli Mo:Mg standart çözeltileri Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbansları belirlenen uygun aletsel şartlarda okunmuştur. Molibden absorbansının artan magnezyum miktarı ile değişimi şekil 16' da verilmiştir.



şekil 16. Molibdenin absorbansının Mo:Mg derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi

2.4.3. Kalsiyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

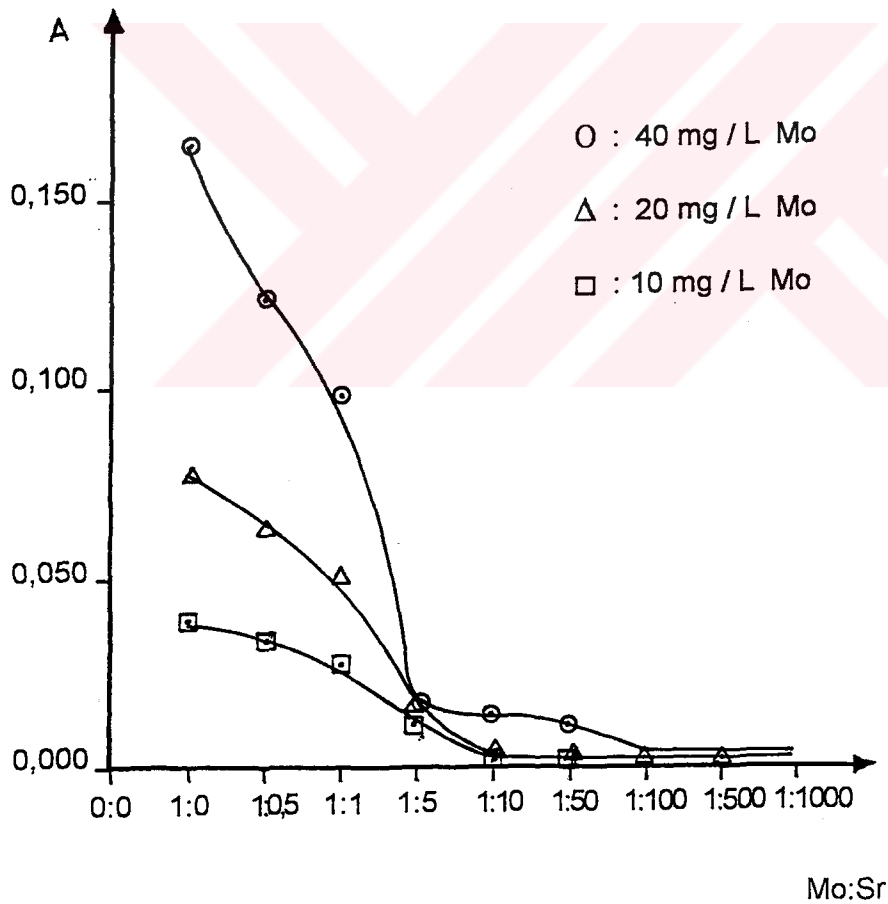
Kalsiyumun, molibdenin absorbansına etkisini belirlemek için Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi Mo:Ca standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbansları, optimum şartlara ayarlanan atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile okunmuştur. Okunan absorbans değerleri Mo:Ca oranlarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 17).



Şekil 17. Molibdenin absorbansının Mo:Ca derişim. (mgL^{-1}) oranı ile değişimi

2.4.4. Stronsiyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

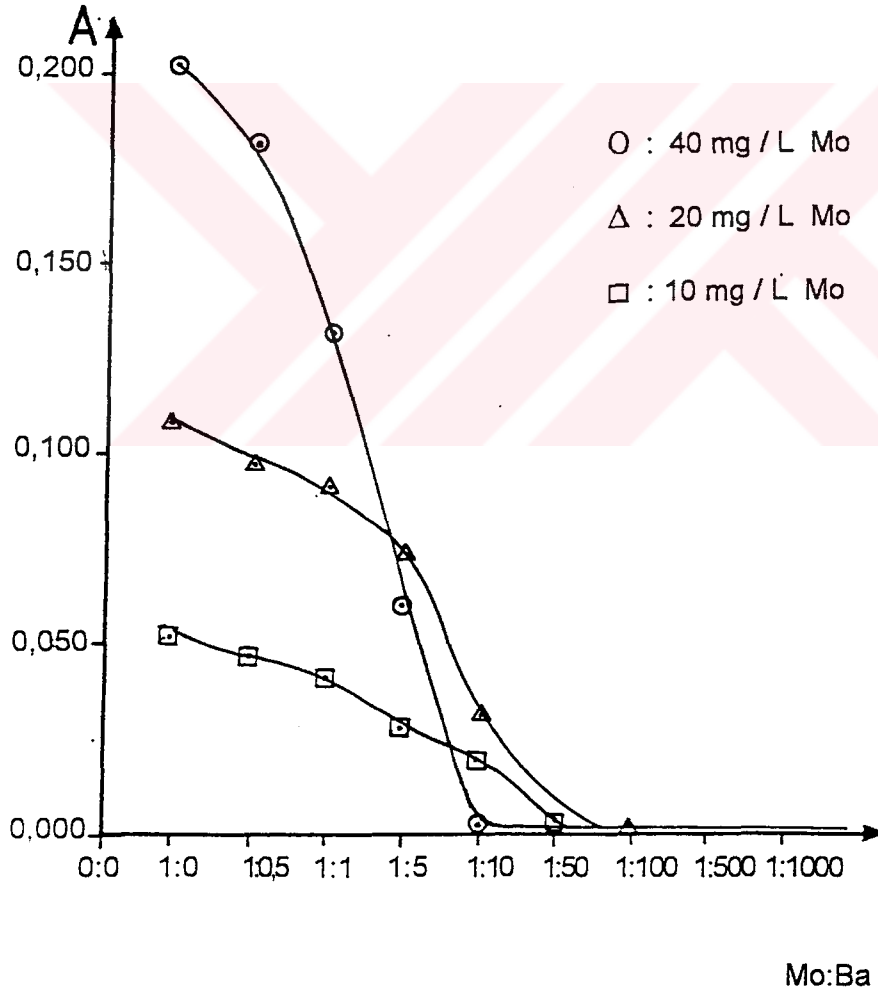
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Mo tayininde ortamda bulunabilecek stronsiyumun, molibdenin absorbansına olan etkisini incelemek için Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi farklı oranlarda Mo:Sr içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbansları belirlenen uygun aletsel şartlarda okunmuştur. Artan stronsiyum miktarlarının molibdenin absorbansına etkisi Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 18. Molibdenin absorbansının Mo:Sr derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi

2.4.5. Baryumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

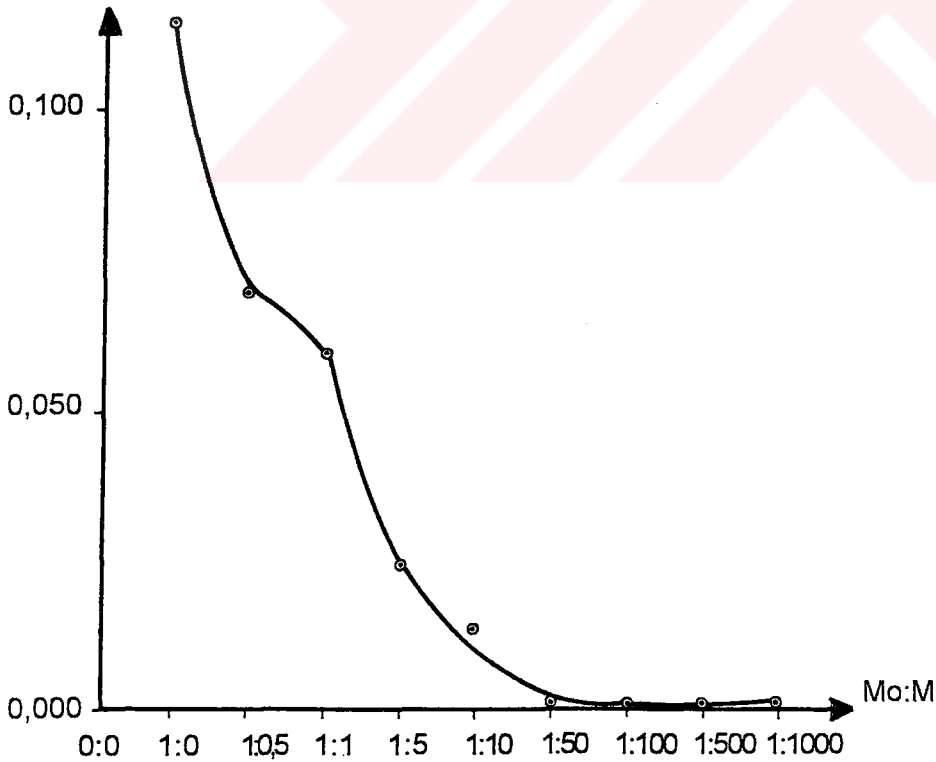
Baryumun, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde molibdenin absorbansına etkisini incelemek için Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi 27 tip Mo:Ba standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbansları önceden belirlenen aletsel şartlarda okunmuş ve molibdenin absorbansının artan Ba miktarı ile değişimi Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19. Molibdenin absorbansının Mo:Ba derişim (mgL^{-1}) oranı ile değişimi

2.4.6. Toprak Alkali Metallerin Molibdenin Absorbansına Ortak Etkilerinin İncelenmesi

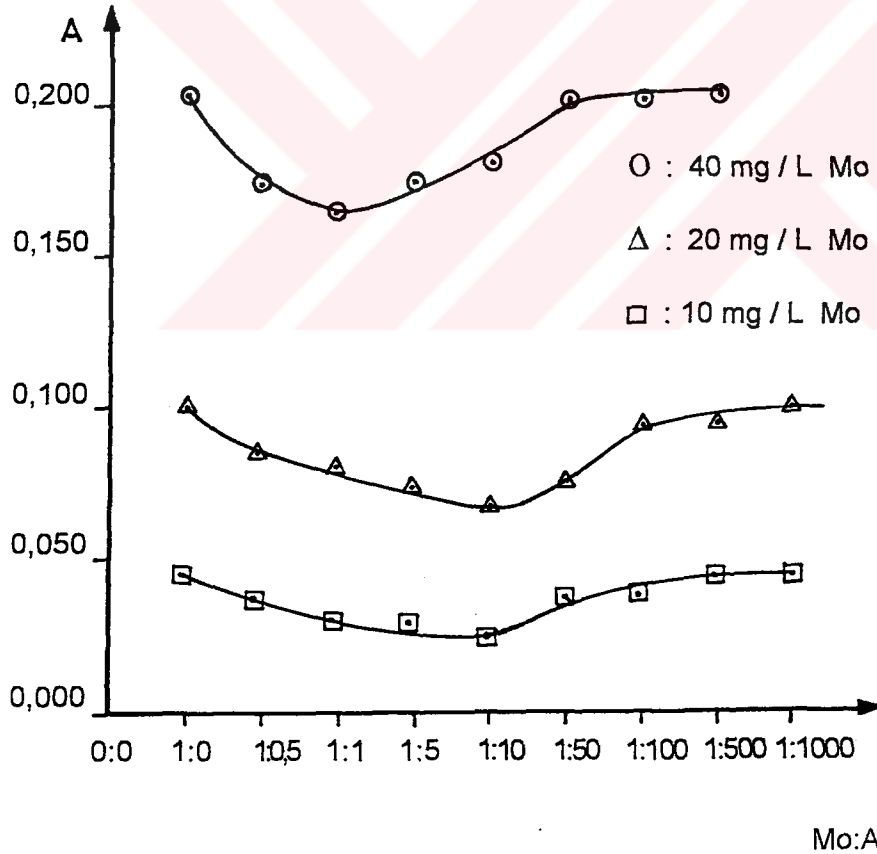
Molibdenin absorbansını azaltıcı yönde, hemen hemen aynı oranda büyük girişimleri olduğu belirlenen Mg, Ca, Sr ve Ba'un hepsinin bulunduğu ortamın molibdenin absorbansına olan etkisini belirlemek için Mo:M (M=Mg+Ca+Sr+Ba) oranı yine 1:0 - 1:1000 arasında değişen 9 çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde Mo konsantrasyonu 20 mg/L' de tutulmuş diğer iyonlar ise toplam konsantrasyonları molibdenin 0-1000 misli arasında değişecek şekilde eşit miktarlarda ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin absorbansları önceden belirlenen aletsel şartlarda okunmuştur. Mo'nin absorbansının artan toprak alkali metal (Mg+Ca+Sr+Ba) miktarı ile değişimi Şekil 20' de verilmiştir.



Şekil 20. Molibdenin absorbansının Mo:M (Mg,Ca,Sr,Ba) derişim (mgL⁻¹) oranı ile değişimi

2.4.7. Alüminyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

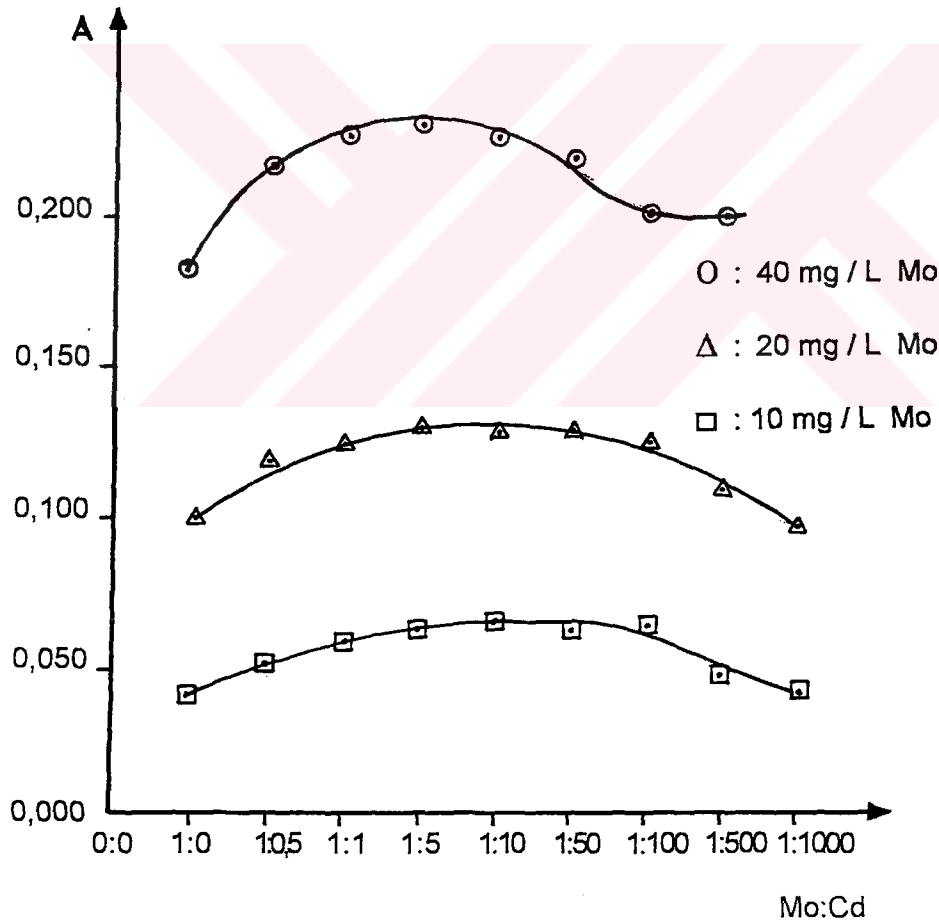
Alüminyumun molibdenin absorbansına etkisini belirlemek amacıyla Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi farklı miktarlarda Al içeren bir dizi Mo:Al standart çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbansları belirlenen uygun aletsel şartlarda okunmuştur. Molibdenin absorbans değerlerinin Al miktarı ile değişimi Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. Molibdenin absorbansının Mo:Al derişim (mgL⁻¹) oranı ile değişimi

2.4.8. Kadmiyumun Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

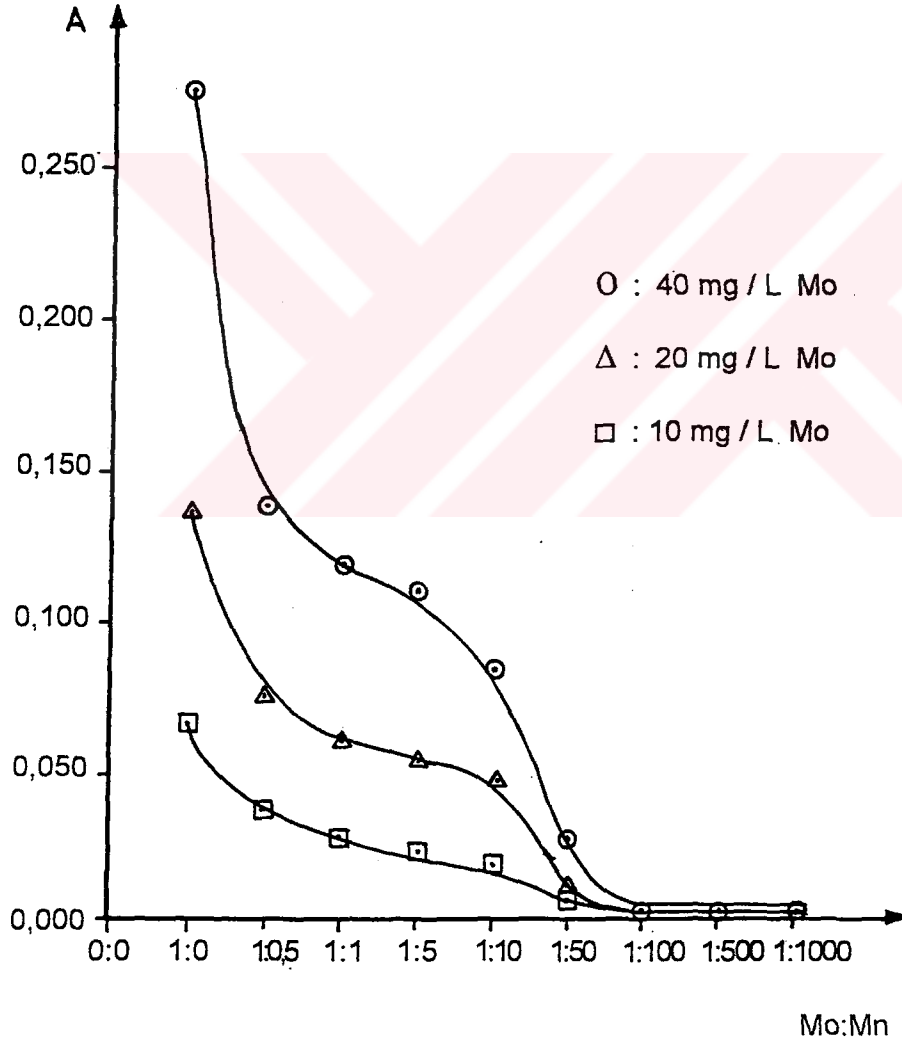
Literatürde, molibdenin absorbansını azaltıcı etkisinin oldukça fazla olduğu bildirilen (7) kadmiyumun girişimini belirleyebilmek için Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi 1:0-1:1000 oranları arasında Mo:Cd içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerdeki molibdenin absorbansı, belirlenen uygun aletsel şartlarda okunmuştur. Absorbans değerlerinin farklı Mo:Cd oranları ile değişimi Şekil 22'de verilmiştir.



Şekil 22. Molibdenin absorbansının Mo:Cd derişim (mgL⁻¹) oranı ile değişimi

2.4.9. Manganın Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

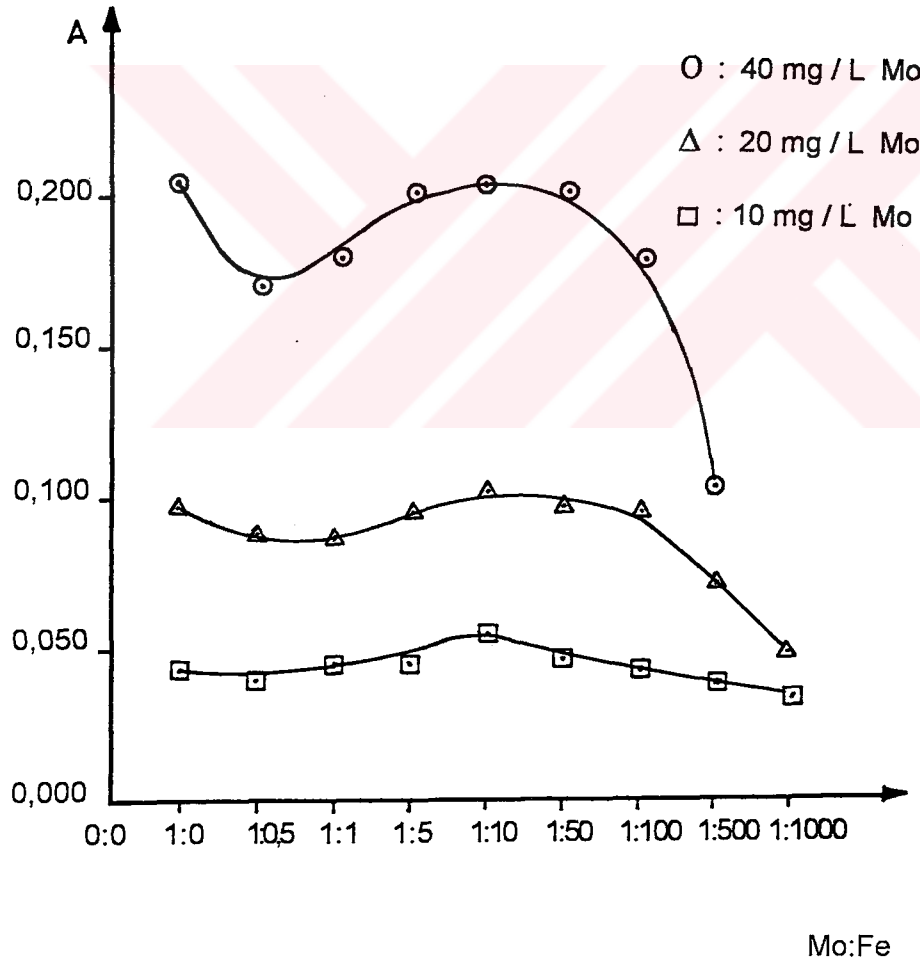
Manganın, molibdenin absorbansına etkisini incelemek için Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi farklı Mo:Mn oranlarında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin absorbansları belirlenen uygun aletsel şartlarda okunmuştur. Molibdenin absorbans değerleri, farklı Mo:Mn oranlarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 23).



Şekil 23. Molibdenin absorbansının Mo:Mn derişim (mgL⁻¹) oranı ile değişimi

2.4.10. Demirin Molibdenin Absorbansına Etkisinin Sistematik İncelenmesi

Özellikle çelik, alaşım gibi maddelerin analizinde ve birçok ortamda rastlanan demirin, molibdenin absorbansına etkisini belirlemek için Madde 2.4.1.'de anlatıldığı gibi farklı oranlarda demir içeren standart Mo çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbansları uygun aletsel şartlarda okunmuş ve Mo:Fe oranlarına karşı değişimi Şekil 24'de verilmiştir.



Şekil 24. Molibdenin absorbansının Mo:Fe derişim (mgL⁻¹) oranı ile değişimi

2.5. FAAS ile Molibden Tayininde Girişimleri Belirlenen Bazı Elementlerin Girişimlerinin Bastırılması

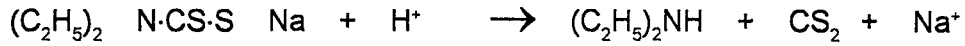
Girişimleri belirlenen Mg, Ca, Ba, Sr, Al, Cd, Mn ve Fe'nin molibdenin absorbansına olan girişimlerini bastırmak için yapılan bu çalışmada EDTA, 8-hidroksikinolin, sodyum-dietilditiyokarbamat (Na-DDTC), amonyum klorür ve sodyum monohidrojen fosfat kullanılmış ve bunlardan girişim bastırıcı olarak etkili olan Na-DDTC, NH_4Cl , Na_2HPO_4 ile ilgili çalışmaların sonuçları verilmiştir.

2.5.1. Girişimler üzerine Na-DDTC'nin Etkisi

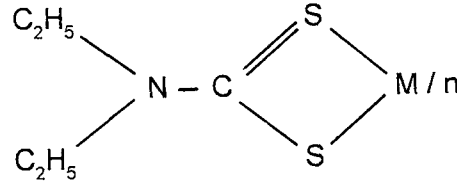
Sodyum-dietilditiyokarbamat'ın yapılan bir atomik emisyon spektroskopisi çalışmasında molibdenin sinyalini artırdığı gözlenmiş (32) ve bu değerlendirme dikkate alınarak bu çalışmada AAS'de de böyle bir etkisinin olup olmayacağına ön denemelerle bakılmıştır. Sonuçta Na-DDTC'nin molibdenin absorpsiyon sinyalini artırmadığı fakat girişimlere karşı etkili olduğu gözlenmiştir.

Na-DDTC suda az, organik çözücülerde daha fazla çözünen, birçok metalle kompleks oluşturan ve spektrofotometrik analizlerde sıkça kullanılan bir reaktiftir. Metal-ditiyokarbamatların da suda çok az, organik çözücülerde (kloroform, karbontetraklorür, dietil eter, izoamil asetat, piridin ve aseton gibi) çokça çözündükleri bilinmektedir.

Na-DDTC asidik çözeltelerde, dietilamin ve karbondisülfür oluşturarak bozunur. Bu nedenle hafif bazik (pH 9) ortamlarda muhafaza edilir (33,34).



Metal iyonlar ile dietilditiyokarbamatın oluşturduğu kompleksler aşağıdaki gibi dört uçlu halka oluştururlar (35).

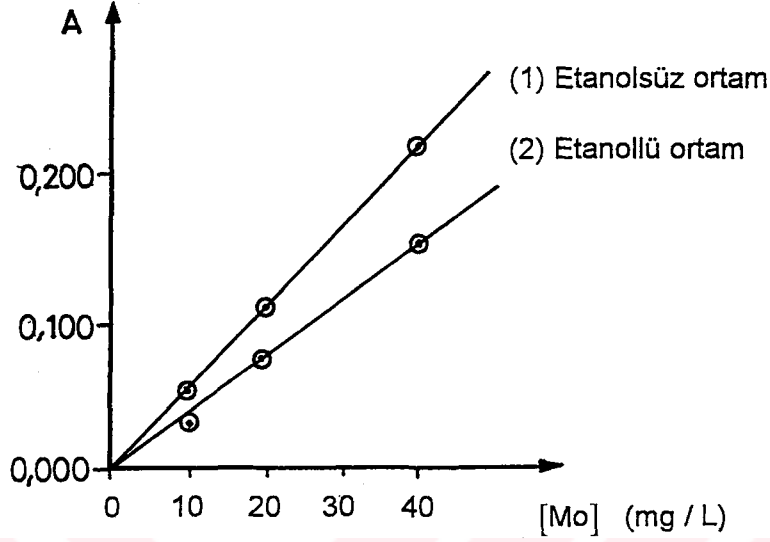


Molibden de asidik ortamda, Na-DDTC ile suda az çözünen, sarı renkli kompleks oluşturur. Bu çalışmada Na-DDTC içeren Mo ve Mo:M standart çözeltileri, Na-DDTC'nin %2 lik (m/v) etanollü çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.

2.5.1.1. Etanol ve Na-DDTC'nin Molibdenin Absorbansına Etkisinin İncelenmesi

Molibdene olan girişimlerin bastırılması ile ilgili çalışmalarda, Na-DDTC'nin %20 (v/v) lik etanollü çözeltisinin, Mo'nin absorbansına bir etkisinin olup olmadığına bakılmış ve uygun şartlar belirlenmiştir.

Etanolün tek başına Mo'nin absorbansına etkisini belirlemek için aynı Mo konsantrasyonundaki standart çözeltilere farklı miktarlarda etanol ilave edilmiş ve bu çözeltilerin absorbansları uygun aletsel şartlarda okunmuştur. %20 (v/v)'nin üzerinde etanol içeren çözeltilerin absorbanslarında oldukça büyük düzensizlik ve kararsızlıklar gözlenmiştir. %20 etanol içeren 10, 20 ve 40 mgL⁻¹ lik Mo standart çözeltilerinin absorbansları, 1,8 Lmin⁻¹ asetilen gaz akış hızında okunduğunda lineerliğin bozulmadığı fakat molibdenin absorbansında bir miktar azalma olduğu tesbit edilmiştir (Şekil 25).

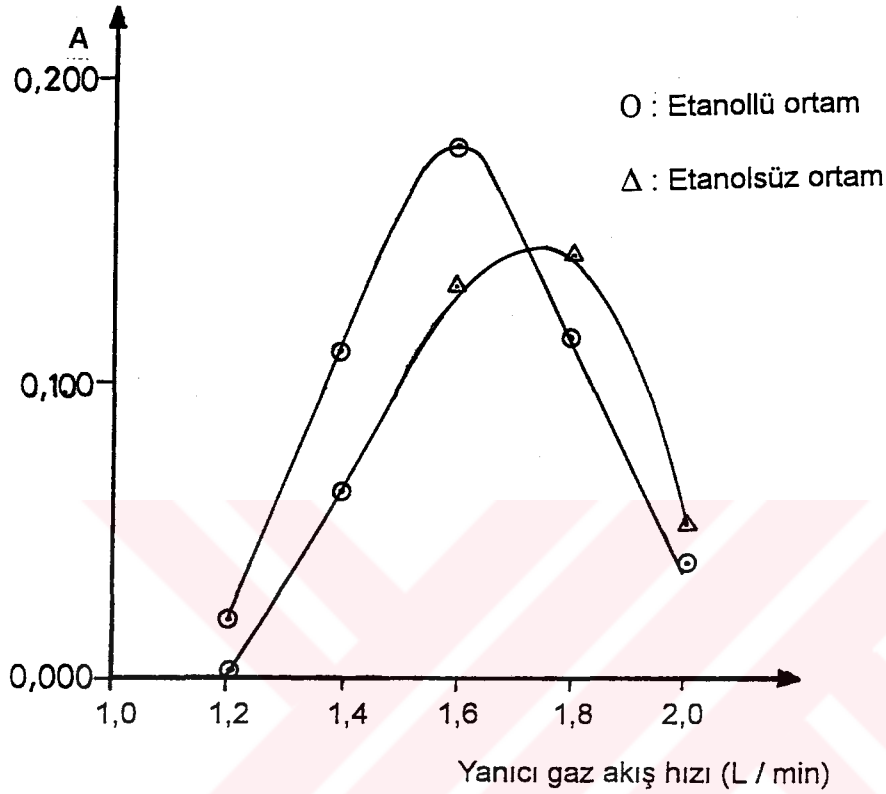


Şekil 25. %20 Etanol içeren ve içermeyen molibden çözeltilerinin absorbanlarının konsantrasyonla değişimi

Etanol, FAAS'de doğrudan alevi etkilediğinden, molibdenin absorbanına olan etkisinin yanıcı gaz akış hızı ile değişip değişmediğine de bakılmıştır. Bunun için yine %20 (v/v) lik etanol içeren ve içermeyen 20 mgL^{-1} lik Mo standart çözeltilerinin absorbanları yanıcı gaz akış hızı değiştirilerek okunmuştur. Molibden için en yüksek absorban etanollü ortamda $1,8 \text{ Lmin}^{-1}$ de okunurken, etanolsüz ortamda $1,6 \text{ Lmin}^{-1}$ asetilen gaz akış hızında okunmuştur. Bununla birlikte alkollü ortam için $1,8 \text{ Lmin}^{-1}$ de okunan absorban değerinin çalışmalar açısından yeterli olduğu ve alkolsüz ortamda okunan absorbanıya yakın olduğu görülmüştür (Şekil 26).

Bütün bu sonuçlar değerlendirilerek Na-DDTC ile yapılan çalışmalarda çözeltilerdeki alkol oranı %20 (v/v) de tutulmuş ve yine

1,8 Lmin⁻¹ lik yanıcı gaz akış hızında çalışılmıştır.



Şekil 26. Molibdenin absorbansının %20 etanollü ve etanolsüz ortamda yanıcı gaz akış hızı ile değişimi

Etanolün etkisi belirlendikten sonra Na-DDTC'nin de molibdenin absorbansına bir etkisinin olup olmadığına bakılmış. Bunun için hazırlanan, %0,04 (m/v) lik Na-DDTC içeren ve içermeyen %20 alkollü standart Mo çözeltilerinin absorbansları okunmuş ve karşılaştırılmıştır. Her iki tip çözeltiler için yaklaşık aynı absorbans değerleri okunduğundan, Na-DDTC'nin FAAS'de molibdenin absorbansına bir etkisinin olmadığına karar verilmiştir.

2.5.1.2. Na-DDTC İçeren Mo:M özeltilerinin Hazırlanması

Na-DDTC'nin girişimlere etkisini belirlemek amacıyla hazırlanan özeltelerde Mo konsantrasyonu 20 mgL⁻¹'de tutulmuş ve yine molibdenin 0-1000 misli arasında değişen oranlarda girişim yapan element ilave edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla her Mo:M oranı için iki çözelti hazırlanmıştır.

özeltileri hazırlamak için numune kaplarına (25 mL'lik balon joje) 20 mgL⁻¹ Mo içerecek şekilde, 1000 mgL⁻¹ lik stok Mo çözeltisinden belirli hacimde (0,5mL) alınmış ve üzerlerine girişim yapan elementin stok çözeltileri kullanılarak, molibden miktarının 0, 0,5 1, 5, 10, 50, 100, 500, ve 1000 misli olacak şekilde girişim yapan element ilave edilmiştir. Ortamı asidik yapmak için 1 M HCl çözeltisinden 0,5 mL kadar eklenmiştir. Her Mo:M oranı için iki adet hazırlanan bu çözeltilerden birisine %0,04 (m/v) Na-DDTC içerecek şekilde, yeni hazırlanan %2 lik Na-DDTC çözeltisinden belirli hacimde (5 mL) ilave edilmiş, diğerine ise sadece aynı oranda etanol içerecek şekilde %99,99 luk etanolden (5 mL) eklenmiştir. Tüm özeltiler damıtık su ile aynı hacme tamamlanmışlardır.

2.5.1.3. Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe'nin Girişimlerinin Na-DDTC ile Bastırılması

FAAS ile Mo tayininde girişimleri Bölüm 2.4.'de sistematik olarak belirlenen Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd ve Mn'nın bu etkilerini bastırabilmek amacıyla Na-DDTC içeren ve içermeyen %20 etanollü Mo:M özeltileri Madde 2.5.1.2'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Her girişim yapan element için ayrı ayrı hazırlanan bu çözeltilerin

absorbansları belirlenen optimum aletsel şartlarda okunmuştur. 1:0 Mo:M oranları için okunan absorbans değerleri %100 kabul edilerek diğer oranlar için okunan absorbans değerleri de % olarak verilmiştir (Tablo 2 - Tablo 8).

AAS ile Mo tayininde demirin, molibdene etkisini bastırabilmek için Na-DDTC ile çalışılmamıştır. Fe^{3+} , asidik ortamda Na-DDTC ile molibdenden daha kararlı kahverengi-siyah, suda çözünmeyen bir kompleks yapı oluşturduğu için absorbansı ölçülebilecek Na-DDTC içeren uygun Mo:Fe çözeltileri hazırlanamamıştır.

Tablo 2. Magnezyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC'in bastırıcı etkisi.

Mo:Mg	[Mg]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	100
1:5	100	40	85
1:10	200	35	80
1:50	1000	-	30
1:100	2000	-	25
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

Tablo 3. Kalsiyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC'ın bastırıcı etkisi.

Mo:Ca	[Ca]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	90
1:5	100	10	90
1:10	200	10	80
1:50	1000	-	70
1:100	2000	-	50
1:500	10000	-	15
1:1000	20000	-	-

Tablo 4. Stronsiyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC'ın bastırıcı etkisi.

Mo:Sr	[Sr]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	80	95
1:1	20	65	95
1:5	100	20	95
1:10	200	-	85
1:50	1000	-	80
1:100	2000	-	80
1:500	10000	-	40
1:1000	20000	-	30

Tablo 5. Baryumun molibdene girişimi zerine Na-DDTC'ın bastırıcı etkisi.

Mo:Ba	[Ba]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	90	85
1:1	20	85	80
1:5	100	50	80
1:10	200	30	80
1:50	1000	-	13
1:100	2000	-	-
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

Tablo 6. Alüminyumun molibdene girişimi zerine Na-DDTC'ın bastırıcı etkisi.

Mo:Al	[Al]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	85	100
1:1	20	80	100
1:5	100	77	70
1:10	200	67	70
1:50	1000	75	70
1:100	2000	95	70
1:500	10000	95	70
1:1000	20000	100	80

Tablo 7. Kadmiyumun molibdene girişimi üzerine Na-DDTC'ın bastırıcı etkisi.

Mo:Cd	[Cd]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	120	100
1:1	20	125	100
1:5	100	130	100
1:10	200	130	100
1:50	1000	130	100
1:100	2000	125	100
1:500	10000	110	100
1:1000	20000	100	90

Tablo 8. Manganın molibdene girişimi üzerine Na-DDTC'ın bastırıcı etkisi.

Mo:Mn	[Mn]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ %0,04 Na-DDTC
1:0	0	100	100
1:0,5	10	55	100
1:1	20	45	100
1:5	100	40	100
1:10	200	35	100
1:50	1000	10	95
1:100	2000	-	90
1:500	10000	-	75
1:1000	20000	-	65

2.5.2. Girişimler Üzerine NH_4Cl 'ün Etkisi

FAAS ile molibden tayininde girişimlerin bastırılmasında sıkça önerilen amonyum klorürün etkisini sistematik olarak belirlemek için önce NH_4Cl 'ün molibdenin absorbansına etkisinin olup olmadığına bakılmış ve çalışılacak NH_4Cl miktarı belirlenmiştir. Buna göre NH_4Cl içeren Mo:M çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbansları belirlenen optimum aletsel şartlarda okunmuştur.

2.5.2.1. NH_4Cl 'ün Molibdenin Absorbansına Etkisinin İncelenmesi

Amonyum klorürün molibdenin absorbansına etkisinin olup olmadığını belirlemek için farklı miktarlarda NH_4Cl içeren ve içermeyen aynı Mo konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmış ve belirlenen optimum şartlarda absorbansları okunmuştur. Sonuçlar karşılaştırılarak amonyum klorürün, molibdenin absorbansını etkilemediğine karar verilmiştir. Ayrıca yapılan ön denemelerde, %2 (m/v) oranında NH_4Cl 'ün girişimleri engellemek açısından yeterli olduğu, daha fazla miktarlarının girişimleri önleme özelliğini artırmadığı da tesbit edilmiştir.

2.5.2.2. NH_4Cl İçeren Mo:M Çözeltilerinin Hazırlanması

Amonyum klorürün girişimlere etkisini belirlemek amacıyla hazırlanan çözeltilerde Mo konsantrasyonu 20 mgL^{-1} 'de tutulmuş ve molibdenin 0-1000 misli arasında değişen oranlarda girişim yapan element ilave edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla her Mo:M oranı için iki çözelti hazırlanmıştır. Bunlardan birisine NH_4Cl ilave edilmiş diğerine edilmemiştir.

Çözeltileri hazırlamak için 25 mL' lik ölçülü balonlara 20 mgL⁻¹ Mo içerecek şekilde 1000 mgL⁻¹ lik stok Mo çözeltisinden belirli hacimde (0,5 mL) konmuş ve üzerlerine girişim yapan elementin stok çözeltileri kullanılarak, molibden miktarının 0, 0,5, 1, 5, 10, 50, 100, 500 ve 1000 misli olacak şekilde girişim yapan element ilave edilmiştir. Her Mo:M oranı için ikişer adet hazırlanan bu çözeltilerden birisine %2 (m/v) NH₄Cl içerecek şekilde katı NH₄Cl (0,5 g) ilave edilmiş ve tüm çözeltiler damıtık su ile aynı hacme (25 mL) tamamlanmıştır.

2.5.2.3. Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe'nin Girişimlerinin NH₄Cl ile Bastırılması

FAAS ile Mo tayininde, molibdene olan girişimleri Bölüm 2.4. de sistematik olarak belirlenen Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe' in girişimlerini bastırmak amacıyla %2 (m/v) NH₄Cl içeren ve içermeyen Mo:M çözeltileri Madde 2.5.2.2' de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Her girişim yapan element için ayrı ayrı hazırlanan bu çözeltilerin absorbanları belirlenen optimum aletsel şartlarda okunmuştur. 1:0 Mo:M oranları için okunan absorban değerleri %100 kabul edilerek, diğer Mo:M oranları için okunan absorban değerleri de % olarak verilmiştir (Tablo 9 - Tablo 16).

Tablo 9. Magnezyumun molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Mg	[Mg]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	100
1:5	100	40	100
1:10	200	35	100
1:50	1000	-	100
1:100	2000	-	100
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

Tablo 10. Kalsiyumun molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Ca	[Ca]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	100
1:5	100	10	100
1:10	200	10	100
1:50	1000	-	100
1:100	2000	-	100
1:500	10000	-	60
1:1000	20000	-	35

Tablo 11. Stronsiyumun molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Sr	[Sr]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	80	100
1:1	20	65	100
1:5	100	20	100
1:10	200	-	100
1:50	1000	-	100
1:100	2000	-	100
1:500	10000	-	60
1:1000	20000	-	50

Tablo 12. Baryumun molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Ba	[Ba]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	90	100
1:1	20	85	100
1:5	100	50	100
1:10	200	30	100
1:50	1000	-	75
1:100	2000	-	-
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

Tablo 13. Alüminyumun molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Al	[Al]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	85	100
1:1	20	80	100
1:5	100	77	100
1:10	200	67	100
1:50	1000	75	100
1:100	2000	95	100
1:500	10000	95	110
1:1000	20000	100	115

Tablo 14. Kadmiyumun molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Cd	[Cd]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	120	100
1:1	20	125	100
1:5	100	130	100
1:10	200	130	100
1:50	1000	130	100
1:100	2000	125	100
1:500	10000	110	105
1:1000	20000	100	105

Tablo 15. Manganın molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

Mo:Mn	[Mn]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	55	100
1:1	20	45	100
1:5	100	40	100
1:10	200	35	100
1:50	1000	10	100
1:100	2000	-	100
1:500	10000	-	100
1:1000	20000	-	100

Tablo 16. Demirin molibdene girişimi üzerine NH_4Cl ' ün bastırıcı etkisi

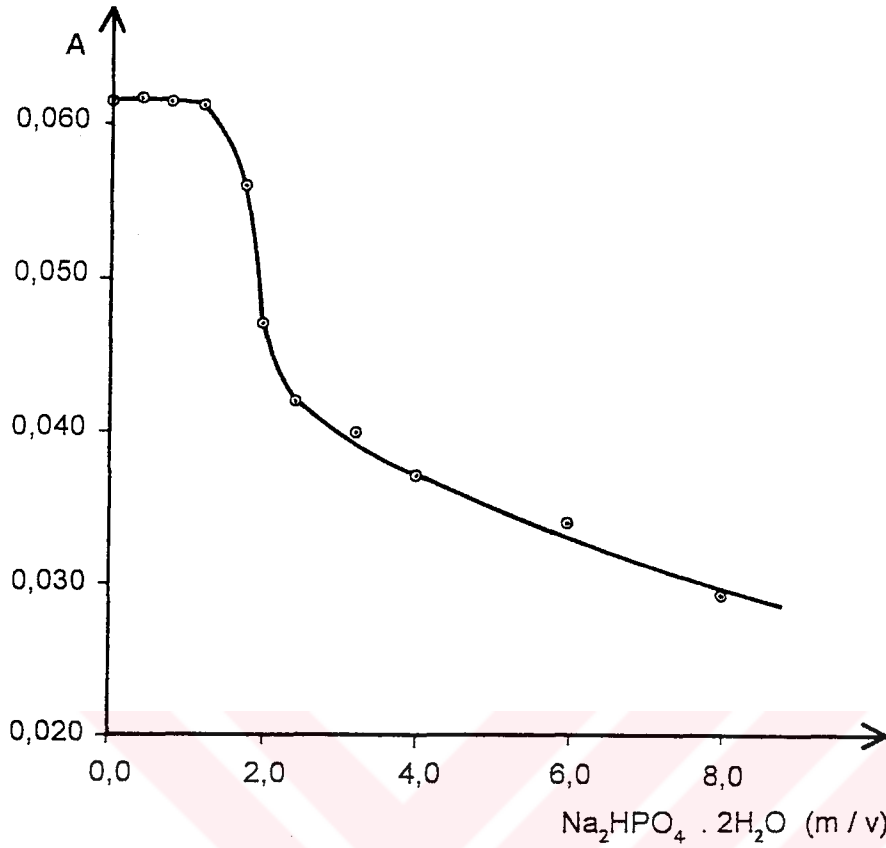
Mo:Fe	[Fe]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 2 NH_4Cl
1:0	0	100	100
1:0,5	10	95	100
1:1	20	90	100
1:5	100	100	100
1:10	200	110	100
1:50	1000	100	100
1:100	2000	100	100
1:500	10000	75	90
1:1000	20000	50	55

2.5.3. Girişimler Üzerine Na_2HPO_4 Etkisi

FAAS ile molibden tayininde Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe'in girişimleri üzerine, sodyum monohidrojen fosfat'ın hissedilir bir bastırıcı etkisi olduğu ön denemelerle gözlenmiştir. Monohidrojen fosfat'ın, tek başına molibdenin absorbansına etkisinin olup olmadığı ve hangi oranlarda kullanılmasının girişimler üzerine etkili olacağı belirlenmiş ve daha sonra farklı miktarlarda girişim elementi içeren molibden çözeltileri üzerine Na_2HPO_4 'in etkisi incelenmiştir.

2.5.3.1. Molibdenin Absorbansına Na_2HPO_4 'in Etkisinin İncelenmesi

20 mgL^{-1} Mo içeren çözeltiler üzerine %0,2-8,0 (m/v) oranları arasında değişen $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ilave edilerek 14 ayrı standart çözelti hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbanları belirlenen uygun aletsel şartlarda okunmuştur (Şekil 27). Absorbans değerlerine bakıldığında % 1,2 (m/v)' den daha büyük miktarlarda tuz ilavelerinde absorbansta sürekli bir azalma gözlenmiştir. Buna göre girişimleri bastırmak amacıyla, Mo:M çözeltilerine % 0,4 (m/v) oranında $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilavesi uygun görülmüştür.



Şekil 27. 20 mgL⁻¹ lik molibdenin absorbansı üzerine sodyum monohidrojen fosfatın etkisi.

2.5.3.2. Na₂HPO₄ İçeren Mo:M Çözeltilerinin Hazırlanması

Sodyum monohidrojen fosfat'ın, molibdene olan girişimler üzerine etkisini belirlemek için hazırlanan Mo:M çözeltilerinde Mo konsantrasyonu 20 mgL⁻¹ de tutulmuş, her Mo:M oranı için karşılaştırma yapabilmek amacıyla iki çözelti hazırlanmıştır. Çözeltileri hazırlamak için 25 mL' lik ölçülü balonlara 20 mgL⁻¹ Mo içerecek şekilde 1000 mgL⁻¹ lik stok molibden çözeltisinden belirli hacimde (0,5 mL) alınmış ve üzerlerine molibden miktarının 0, 0,5 1, 5, 10, 50, 100, 500 ve 1000 misli girişim elementi ilave edilmiştir. Her Mo:M oranı için aynı şekilde hazırlanan iki çözeltiden birisine derişimi %0,4 (m/v) olacak şekilde Na₂HPO₄·2H₂O ilave edilmiştir. HPO₄²⁻ içeren numunelerde oluşan

beyaz çökeleği çözmek için 1 M lık HCl'den çökelek çözününceye kadar eklenmiştir. Ortamın benzer olması için monohidrojen fosfatsız çözeltilere de aynı miktarda HCl ilave edilmiş ve bütün çözeltilerin hacmi damıtık su ile belirli hacme (25 mL) tamamlanmıştır.

2.5.3.3. Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe'in girişimlerinin Na_2HPO_4 ile Bastırılması

FAAS'de molibden tayininde girişimleri belirlenen (Madde 2.4.) elementlerin girişimlerini bastırmak amacıyla, Madde 2.5.3.2.'de anlatıldığı gibi her element için ayrı ayrı hazırlanan standart Mo çözeltilerinin absorbsansları, belirlenen optimum şartlarda okunmuş ve 1:0 Mo:M oranları için okunan absorbsans değerleri %100 kabul edilerek diğer oranlar için okunan absorbsans değerleri de yüzde olarak verilmiştir (Tablo 17 - Tablo 24).

Tablo 17. Magnezyumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Mg	[Mg]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	100
1:5	100	40	100
1:10	200	35	100
1:50	1000	-	85
1:100	2000	-	60
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

çözmek için 1 M lık HCl'den çökelek çözününceye kadar eklenmiştir. Ortamın benzer olması için monohidrojen fosfatsız çözeltilere de aynı miktarda HCl ilave edilmiş ve bütün çözeltilerin hacmi damıtık su ile belirli hacme (25 mL) tamamlanmıştır.

2.5.3.3. Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn ve Fe'in girişimlerinin Na_2HPO_4 ile Bastırılması

FAAS'de molibden tayininde girişimleri belirlenen (Madde 2.4.) elementlerin girişimlerini bastırmak amacıyla, Madde 2.5.3.2.'de anlatıldığı gibi her element için ayrı ayrı hazırlanan standart Mo çözeltilerinin absorbsansları, belirlenen optimum şartlarda okunmuş ve 1:0 Mo:M oranları için okunan absorbsans değerleri %100 kabul edilerek diğer oranlar için okunan absorbars değerleri de yüzde olarak verilmiştir (Tablo 17 - Tablo 24).

Tablo 17. Magnezyumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Mg	[Mg]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	100
1:5	100	40	100
1:10	200	35	100
1:50	1000	-	85
1:100	2000	-	60
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

Tablo 18. Kalsiyumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Ca	[Ca]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	70	100
1:1	20	50	100
1:5	100	10	100
1:10	200	10	100
1:50	1000	-	100
1:100	2000	-	50
1:500	10000	-	40
1:1000	20000	-	-

Tablo 19. Stronsiyumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Sr	[Sr]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	80	100
1:1	20	65	100
1:5	100	20	100
1:10	200	-	100
1:50	1000	-	95
1:100	2000	-	80
1:500	10000	-	30
1:1000	20000	-	15

Tablo 20. Baryumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Ba	[Ba]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	90	100
1:1	20	70	100
1:5	100	40	100
1:10	200	20	100
1:50	1000	-	80
1:100	2000	-	70
1:500	10000	-	10
1:1000	20000	-	-

Tablo 21. Alüminyumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Al	[Al]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	85	110
1:1	20	80	110
1:5	100	77	110
1:10	200	67	110
1:50	1000	75	105
1:100	2000	95	90
1:500	10000	95	100
1:1000	20000	100	100

Tablo 22. Kadmiyumun molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 in bastırıcı etkisi

Mo:Cd	[Cd]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	120	100
1:1	20	125	100
1:5	100	130	100
1:10	200	130	100
1:50	1000	130	100
1:100	2000	125	100
1:500	10000	110	110
1:1000	20000	100	130

Tablo 23. Manganın molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 'ın bastırıcı etkisi

Mo:Mn	[Mn]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	55	100
1:1	20	45	100
1:5	100	40	100
1:10	200	35	100
1:50	1000	10	75
1:100	2000	-	35
1:500	10000	-	-
1:1000	20000	-	-

Tablo 24. Demirin molibdene girişimi üzerine Na_2HPO_4 'ın bastırıcı etkisi

Mo:Fe	[Fe]/mgL ⁻¹	Absorbans (%)	
		20 mgL ⁻¹ Mo	20 mgL ⁻¹ Mo+ % 0,4 Na_2HPO_4
1:0	0	100	100
1:0,5	10	95	120
1:1	20	90	100
1:5	100	100	100
1:10	200	110	100
1:50	1000	100	140
1:100	2000	100	80
1:500	10000	75	100
1:1000	20000	50	50

2.5.4. Sentetik ve Gerçek Numunelerde Molibden Tayini

Bu çalışmanın bir uygulaması olarak girişimleri belirlenen iyonların (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Mn, Fe) tümünü içerecek şekilde hazırlanan sentetik numune ile içerdği element konsantrasyonları bilinen bir çelik numunesinde (C, Si, P, S, Cr, Ni, V, W, Cu, Ti, Mn, Mo, Fe, Al) molibden tayini yapılmıştır.

2.5.4.1. Sentetik Numunede Molibden Tayini

Molibden konsantrasyonu 20 mgL⁻¹ , girişim yapan her elementin konsantrasyonu ise 200 mgL⁻¹ olacak şekilde bir sentetik numune hazırlanmıştır. İki farklı sentetik çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde molibden ve girişim yapan elementlerin miktarları ile ortam aynı

tutulurken çözeltilerden birisini girişim bastırıcı reaktif (Na-DDTC, NH_4Cl ve Na_2HPO_4) ilave edilmiş diğerine edilmemiştir. Na-DDTC varlığında molibden tayini için çözeltiler, demir iyonu içermeyecek şekilde hazırlanmıştır. Her iki çözeltideki molibden, kalibrasyon grafiği metodu ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 25' de verilmiştir.

Tablo 25. Sentetik numunede molibden tayini

Bastırıcı Reaktif	[Mo] / mgL^{-1}			
	Verilen	Bulunan $\bar{x} \pm t^*s / \sqrt{n}$	Hata %	Ölçüm Sayısı (n)
Yok	20	$6 \pm 4,8$	-70	5
Na-DDTC (0,04 m/v)	20	$11 \pm 0,6$	-45	5
NH_4Cl (% 2 m/v)	20	$20 \pm 1,2$	0	5
Na_2HPO_4 (% 0.4 m/v)	20	$21 \pm 1,1$	+5	5

* % 95 güven seviyesi için

2.5.4.2. Çelikte Molibden Tayini

İçerdiği element yüzdesi Tablo 26' da verilen bir çelik numunesinden 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 0,06 g' lık 5 ayrı tartım alındı ve bu numuneler ayrı ayrı çözüldü. Çözmek için numunelere yaklaşık 5 mL kral suyu ilave edilerek kuruluğa kadar ısıtıldı ve bu işlem iki kez tekrarlandı. Çözeltiler soğuduktan sonra yaklaşık 1 mL H_2SO_4 ve 3-4 mL saf su ilave edilerek tekrar ısıtıldı. Kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Üzerlerine damıtık su ve birkaç mL der. HCl ilave edildikten sonra çözeltiler orta gözenekli (beyaz bant) süzgeç kağıdından süzüldü. Süzgeç kağıdı, önce 1 M HCl sonra sıcak

damıtık su ile yıkandı. Tüm çözeltiler damıtık su ile 25 mL' ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan beş numuneden 6,0 mL' lik üzer kısım alınarak bu kısımlardan birisine 0,5 g amonyum klorür diğerine ise sodyum monohidrojen fosfat' ın 2 mol su içeren tuzundan 0,1 g ilave edildi. Tüm çözeltilerin hacmi damıtık su ile 25 mL' ye tamamlandı.

Tablo 26. Çelik standardı bileşimi, % (m/m)

C: 0,21	P: 0,024	Cr: 18,94	V: 0,048	Cu: 0,100
Si: 0,815	S: 0,011	Ni: 11,06	W:0,019	Ti: 0,014
Mn: 0,632	Mo: 3,61	Fe: 64,29	Al: 0,017	

Çözeltilerin ve standartların absorpsanları önceden belirlenen uygun aletsel şartlarda okundu. Numune çözeltilerin absorpsan değerlerinden yararlanarak çözeltideki molibden ve seyrelme faktörleri dikkate alınarak çelikteki molibden konsantrasyonu kütlece yüzde olarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 27' de verilmiştir.

Tablo 27. Çelikte molibden tayini

Bastırıcı Reaktif	% Mo (m/m)			
	Verilen	Bulunan $\bar{x} \pm t^*s / \sqrt{n}$	Hata %	Ölçüm Sayısı (n)
Yok	3,61	$1,3 \pm 0,4$	-64	5
NH ₄ Cl (% 2 m/v)	3,61	$1,7 \pm 0,4$	-53	5
Na ₂ HPO ₄ (% 0.4 m/v)	3,61	$2,6 \pm 0,5$	-28	5

* % 95 güven seviyesi için

BÖLÜM 3

TARTIŞMA

Atomik absorpsiyon spektrometrik metod, birçok analitik metod gibi analiz edilen numunedeki çeşitli bileşenlerin girişimlerinden etkilenir. Bu nedenle herbir numune tipine göre optimum deney şartları ayarlanır. Girişim yapan elementler ya numuneden ayrılır yada girişim bastırıcı uygun bir reaktif kullanılarak etkileri yok edilir veya en aza indirilir.

Bu şekilde girişimlerin giderilebilmesi için önce girişimlerin var olup olmadığının, etkilerinin büyüklüğünün ve hangi durumlarda girişimlerin olduğunun bilinmesi gerekir. İşte bu çalışmada FAAS ile minerolojik örneklerde Mo tayininde karşılaşılabilen girişimler ve bunların bastırılması için metodlar araştırılmıştır. Daha çok alaşım ve minerolojik numunelerde Mo tayini düşünülerek bu ortamlarda bulunan diğer maddelerin girişim etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Girişimlerin önlenmesi için ortama girişim bastırıcı olarak kullanabilecek kimyasal maddeler ilave edilmiştir. Şüphesiz girişim yapan element veya analiz elementinin ekstraksiyon, iyon değiştirme vb. gibi ayırma metodlarıyla ortamdan ayrılması, girişimin önlenmesi için etkili bir yoldur. Ancak bu yolların hepsi zaman alıcıdır. Özellikle çok sayıda numune ile çalışıldığında analiz süresi çok uzar ve girişim yapan elementin konsantrasyonunun, numune serisinde geniş bir aralıkta değiştiği durumlarda da çok etkili olmaz. Bu yüzden, girişimlerin bastırılmasında, girişimleri maskeleyici olarak ortama bir madde ilave edilmesi çok basit bir tekniktir.

Girişim etkilerinin belirlenmesinden önce molibden tayini için optimum AAS şartları belirlenmiştir. Hava-asetilen alevi ile Mo tayininde önemli parametre yanıcı gaz akış hızı olarak belirlenmiştir. Yanıcı gaz akış hızının Mo'in absorbansına etkisi büyüktür. Gaz akış hızı arttıkça Mo'in absorbansı artmış, belirli bir orandan sonra ise absorbansta azalma olmuştur (Şekil 15). Yakıt oranının artması ile ortamda bağıl olarak oksijen azalmakta ve kararlı MoO_3 oluşumu azalmaktadır. Bu sebeple Mo tayininde oksijeni az indirgen alevlerin kullanılması tavsiye edilmiştir (36).

Yanıcı gaz / yakıcı gaz oranı doğrudan alev sıcaklığına ve nötral atomların alevdeki ömürlerine etki eder. Bu yüzden bu oran, verilen bir numune için, absorpsiyon sinyaline doğrudan etki eder. Tekrarlanabilir sonuçlar için yanıcı ve yakıcı gaz oranları çalışma boyunca sabit tutulmalıdır. Deneyler maksimum absorbans veren yanıcı gaz / yakıcı gaz oranında çalışılarak yapılmıştır.

Uygun alev şartları belirlendikten sonra yapılan deneylerde toprak alkali metallerin ve manganın molibdenin absorbansını önemli ölçüde azalttığı görülmüştür. Literatürde toprak alkalilerin etkilerinden bahsedilmiş fakat bir çalışmada (8) magnezyumun molibdenin absorbansını etkilemediği söylenmiştir. Fakat bizim çalışmamızda magnezyumun da diğer toprak alkaliler gibi (Ca, Ba, Sr) molibden tayininde büyük girişimleri olduğu belirlenmiştir (Şekil 16). Toprak alkali metaller varlığında 1:50 Mo:M oranlarından sonra molibdenin absorbansı hiç okunamamış ve 1:0,5 gibi küçük Mo:M oranlarında dahi absorbansta % 30-40 civarında azalma olmuştur. Şekil 16 - Şekil 19 incelendiğinde alkalilerin bulunduğu bir ortamda molibdenin absorbansında daima hızlı bir azalma olmuştur. Girişim elementinin

mutlak miktarından çok, elementin molibdene göre bağıl miktarı etkili olmaktadır. Şekiller incelendiğinde 10 mg/L' lik Mo için meydana gelen girişim etkisi ile 40 mg/L'lik Mo için gözlenen girişim etkisi benzer olmaktadır. Örneğin Magnezyumun etkisi incelendiğinde (Şekil 16) her üç derişimdeki Mo çözeltisi için de 1:50 Mo:Mg oranında molibden absorbandsı yaklaşık sıfıra inmektedir. Burada sabit olan Mo:Mg oranıdır. Bu oranda, 40 mg/L' lik molibden çözeltisinde 2000 mg/L Mg varken ; 10 mg/L'lik Mo çözeltisinde 500 mg/L Mg vardır. Benzer davranış diğer toprak alkali metaller için de geçerlidir. Baryum için durum biraz farklı bulunmuştur. Molibdenin absorbandsı 40 mg/L' lik molibden çözeltisinde 1:10 Mo:Ba oranında (400 mg/L Ba) sıfıra inerken 10 mg/L' lik molibden çözeltisinde yaklaşık 1:50 Mo:Ba oranında (500 mg/L baryuma karşı gelir) yaklaşık sıfıra inmektedir. Burada Mo:Ba oranı yanında baryumun mutlak miktarının da etkili olduğu söylenebilir (Şekil 19).

Bu elementlerin ortak etkilerine de bakıldığında absorbandsa yine aynı azalmalar gözlenmiş ve etkilerinin tek başlarına iken gösterdikleri girişim ile hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir (Şekil 20). Buna göre toprak alkalilerin molibdene olan etkilerinin büyüklüğü ve tipi açısından birbirlerine benzediği, girişim yapan element miktarı aynı olmak şartıyla birinin yerine bir diğerinin geçmesinin önemli bir değişikliğe neden olmayacağı söylenebilir.

Toprak alkali elementlerinin molibden tayinindeki girişimlerinin nedeni ile ilgili literatürde ayrıntılı bir bilgiye rastlanmamıştır. Toprak alkali metallerin molibdenin absorbandsını azaltıcı etkileri bu elementlerin molibden ile kararlı bir bileşik oluşturmalarına atfedilebilir. Toprak alkali metaller varlığında toprak alkali metal molibdatlar oluşabilir. MMoO_4

(M: Toprak alkali metal) şeklinde gösterilebilen molibdatların parçalanması ile M-Mo-O şeklinde güç uçucu refrakter türler oluşabilir. Bu bileşiklerin oluşması ile absorplayıcı Mo atomları alevden uzaklaşır ve molibdenin absorbansında azalmaya neden olur. A.M.Abdallah ve arkadaşları bazı toprak alkali metallerin molibden ile spinel oluşturduğunu öne sürmüşlerdir (9). Spineller, molibden, metal katyonu ve oksijen içeren, $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$ gibi bileşikler olup (37) ancak yavaşça dissosiyasyon olabilmektedirler. Bu yüzden molibdenin absorbansı azalmaktadır.

T.V. Ramakrishna ve arkadaşları (8), 1:10 Mo:Al oranlarında, alüminyumun molibdenin absorbansını artırdığını belirtmişlerdir. Bazı çalışmalarda, girişimlerin bastırılması için alüminyum önerilmekte (1), bazılarında ise alüminyumun molibdenin absorbansını azalttığı (7) ifade edilmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alınarak bu çalışmalarda molibden tayininde alüminyumun etkileri de incelenmiştir. Literatürde (8) Al^{3+} ve Ti^{4+} gibi kolayca kararlı oksit oluşturan elementlerin molibdenin absorbansını artırdığı belirtilmiştir. Ancak bizim çalışmamızda 1:10 Mo:Al oranlarına kadar molibdenin absorbansı azalmış, 1:10 Mo:Al oranlarından daha büyük Al varlığında ise alüminyumun azaltıcı etkisi yavaşlamıştır. 1:500 oranlarından sonra ise net bir etki gözlenmemiştir. Absorbans orijinal düzeyine yükselmiş, ancak net bir artış olmamıştır (Şekil 21).

Kadmiyum ile ilgili çalışmalar sonucunda kadmiyumun molibdenin absorbansını azaltıcı değil (8) artırıcı bir etkisinin olduğunu görüyoruz. Kadmiyumun etkisi alüminyumun etkisinin tersi gibidir. 1:0-1:50 Mo:Cd oranları arasında molibdenin absorbansı, Cd miktarının artması ile artmış, 1:50-1:500 Mo:Cd oranları arasında ise kadmiyumun, absorbansı artırıcı etkisi azalmıştır. Molibdenin 1000 misli kadmiyumun varlığında

ise molibdenin absorbandsı pek etkilenmemiş gibidir. Fakat bu kadar büyük oranlarda çalışıldığında düzenli, tekrarlanabilir bir absorbands sinyali alınamamıştır (Şekil 22).

Çelik ve alaşım analizlerinde sıkça rastlanan mangan ve demirin etkisi ise birbirinden farklıdır. Mangan, tıpkı toprak alkaliler gibi etki göstermekte (Şekil 23), demir ise molibdenin absorbandsını fazla değiştirmemekle birlikte sonuçların tekrarlanabilirliğinin düşmesine neden olmaktadır. 1:500 Mo:Fe oranlarından sonra ise demirin absorbandsı azaltıcı etkisi daha belirgin olarak gözlenmiştir (Şekil 24). Manganın da toprak alkaliler gibi molibdat veya spinel yapı oluşturduğu söylenebilir. Abdallah (9), manganın $Mn_3O_4 \cdot MoO_3$ şeklinde spinel yapı gösterdiğini belirtmiştir.

Girişimleri belirlenen bu iyonların girişimlerinin bastırılması için etilendiamintetraasetik asidin disodyum tuzu (EDTA), 8-hidroksikinolin, sodyum-dietilditiyokarbamat (Na-DDTC), sodyum monohidrojen fosfat ve amonyum klorür denenmiştir. EDTA ve 8-hidroksikinolinden girişimleri bastırıcı yönde olumlu bir sonuç alınamamıştır. Bu yüzden sonraki çalışmalarda bu maddeler kullanılmamıştır.

Çalışılan elementlerin girişimleri üzerine NH_4Cl ' ün etkisinin en fazla olduğu, Na-DDTC' in düşük Mo:M oranlarında başarılı olduğu, Na_2HPO_4 ' in ise Na-DDTC' dan daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Mo:M oranı 1:500-1:100 gibi büyük olduğu durumlarda ise bu reaktifler yeterince etkili olamamıştır. Bu oranlarda çözelti yoğunluğunun çok artması absorbands değerlerini düzensiz bir şekilde etkilemektedir. Okumalarda tekrarlanabilirlik düşmektedir.

Na-DDTC' in kullanıldığı deneylerde ortama Na-DDTC ile birlikte etanol de ilave edildiğinde etanolün de molibden üzerine etkisi araştırılmıştır. Etanollü ortamda Mo absorbansı belirli oranda azalmıştır. Ancak kalibrasyon grafiğinde lineerlik bozulmamıştır (Şekil 25). Na-DDTC' in etkisi incelenirken etanolün etkisinin görülmemesi için hem Na-DDTC' li numunelere hemde Na-DDTC' sız numunelere etanol ilave edilmiştir. Bu şartlarda Na-DDTC tek başına molibdenin absorbansında herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Yani Na-DDTC' in molibden üzerine bir girişim etkisi söz konusu değildir.

Tek başına molibdene etkisi görülmeyen Na-DDTC, girişim yapan element varlığında etkili olmakta ve özellikle toprak alkali metallerin molibdenin absorbansını azaltıcı etkilerini belirli bir orana kadar yok etmektedir. Alüminyumun düzensiz etkisini daha kararlı hale getirmekte, 1:500 Mo:Cd oranına kadar olan kadmiyumun sinyal artırıcı etkisini de yok etmektedir. Mangan için ise 1:100 oranına kadar etkili olmaktadır (Tablo 2 - Tablo 8).

Na-DDTC' in girişim bastırıcı olarak etki mekanizması için deneysel veriler olmamakla birlikte literatür bilgileri ile bir mekanizma önerilebilir. Şöyleki Na-DDTC birçok metalle özellikle geçiş metalleri ile kompleks bileşikler oluşturur. Ancak toprak alkali metaller ile kompleks oluşturmaz (35). Toprak alkaliler varlığında ortama Na-DDTC ilave edilmesi sonucu Na-DDTC molibden ile kompleks oluşturarak toprak alkali metal molibdatların oluşumunu engeller. Böylece toprak alkalilerin girişimleri önlenmiş olur. Demir, mangan ve kadmiyum da Na-DDTC ile kompleks oluşturan elementlerdendir. Elementlerin kararlı DDTC kompleksi oluşturması ile birbirleriyle olan etkileşimlerinin azaldığı ve böylece molibdenin absorbansına olan etkilerin azaldığı söylenebilir.

NH_4Cl 'ün varlığında girişimler daha yüksek oranda bastırılabilmiştir (Tablo 9 - Tablo 16). Amonyum klorürün etki mekanizması hakkında da literatürde bir bilgiye rastlanmamıştır. NH_3 ile tam nötralize edilen çözeltide molibden absorbansının en büyük olduğu ve aynı sonucun NH_4Cl ile de elde edilebileceği öne sürülmekte (7), fakat amonyum klorürün etki mekanizması hakkında bilgi verilmemektedir. Ancak bilindiği gibi birçok metal klorürleri uçucudur. Ortamda amonyum klorür ilavesi ile uçucu MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 oluşabilir ve alkali elementlerin etkisi azalır. Molibdeni uçuculaştırarak matriksten ayırmak için kullanılan uçuculaştırma metodlarından biri klorür ilavesidir (38). Molibden klorürleri, uçucu olduğu halde toprak alkali klorürleri oldukça güç uçucudur (39).

Ayrıca amonyum klorür ilavesi ile özellikle d.c. ark emisyon spektrografisinde karşılaşılan türde taşıyıcı destilasyon (carrier distillation) benzeri bir durum da olabilir. NH_4Cl kolayca buharlaşırken güç uçucu molibden bileşiğini de alevde sürükleyerek alevdeki konsantrasyonu arttırabilir. NH_4Cl kolay süblimleşen bir madde olup, bir çalışmada amonyum klorürde Cu, Fe, Ni ve Pb tayini için matriks (NH_4Cl) süblimleştirildikten sonra kalıntıda zenginleşen eser elementler tayin edilmiştir (40).

Sodyum monohidrojen fosfatın çözeltiliye ilave edilmesi ile de çalışılan elementlerin girişimleri belirli ölçüde bastırılabilmiştir (Tablo 17 - Tablo 24). Na_2HPO_4 belirli orandan sonra kendisi de girişim yaparak Mo absorbansını azaltmaktadır (Şekil 27). Bu yüzden girişim bastırıcı olarak en fazla % 0,4 oranında Na_2HPO_4 ilave edilmiştir. Sodyum monohidrojen fosfatın varlığında toprak alkali elementler kararlı

fosfor bileşikleri oluşturarak molibdat oluşumunu bağıl olarak azaltmakta ve toprak alkalilerin molibdene etkisi giderilmektedir. M, alkali metal olmak üzere Mo:M oranı magnezyum için 1:10, kalsiyum için 1:50, stronsiyum için 1:10, baryum için 1:10 oranlarına kadar alkali elementlerin Mo üzerine etkisi görülmemektedir. Ancak bu oranlardan sonra absorbansda hafif azalmalar olmaktadır. Na_2HPO_4 ' in Al, Cd, Mn ve Fe' in girişimi üzerine de etkisi vardır. Alüminyumun düzensiz sinyal azaltıcı etkisini yok ettiği gibi sonuçta sinyal artırıcı bir etkiye sebep olmuştur (Tablo 21). Na_2HPO_4 ' in kadmiyumun girişimi üzerine etkisi ise mükemmel denecek kadar iyidir. 1:100 oranlarına kadar kadmiyumun etkisi giderilmiştir (Tablo 22). Manganın molibdenin üzerine olan etkisi de Na_2HPO_4 ilavesi ile giderilmiştir. Manganın molibdene etkisi çok büyük olup 1:0,5 Mo:Mn oranında bile absorbans hemen hemen yarıya inmektedir (Tablo 23). Na_2HPO_4 varlığında ise 1:10 Mo:Mn oranına kadar absorbansta hemen hemen değişiklik olmamakta, 1:50 oranında absorbansta % 25 azalma olmaktadır. Demirin molibden sinyaline olan düzensiz etkisi sodyum monohidrojen fosfatın ilavesi ile giderilmiş, sinyalde daha düzenli değerler okunmuştur (Tablo 24).

Numunede tek tek bulundukları durumda girişimleri belirli oranlara kadar bastırılan elementlerin bir arada bulunduğu bir çözeltide Mo tayini yapılarak girişim bastırıcı olarak kullanılan reaktiflerin analizde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Hazırlanan sentetik numunede girişim bastırıcı reaktif varlığında ve yokluğunda molibden tayini yapılmıştır (Tablo 25). Sonuçlardan görüldüğü gibi bastırıcı reaktif yokken böyle bir numunede doğru analiz yapmak mümkün değildir. NH_4Cl ve Na_2HPO_4 ilavesi ile sonuçların hem kesinliği hem de doğruluğu çok artmıştır. Bastırıcı reaktif yokken analizde % 70' e yakın hata yapılırken Na-DDTC varlığında ~%45, NH_4Cl varlığında ~%0 ve Na_2HPO_4

varlığında da ~%5 hata yapılmıştır. Son iki sonuç kabul edilebilir seviyededir.

Bu çalışma sonunda molibden tayininde bastırıcı reaktif olarak girişimleri gidermek amacıyla kullanılması önerilen reaktiflerin gerçek numune analizlerinde ne kadar etkili olup olmadığını araştırmak üzere çelikte molibden tayini yapılmıştır (Tablo 27). NH_4Cl ve Na_2HPO_4 varlığında doğruluk önemli ölçüde artmıştır. Ancak yine de hata büyüktür. Bunun sebebi girişimlerin yeteri kadar giderilmemiş olmasıdır. Ayrıca çelikte, bu çalışmada etkileri incelenmeyen, Cr, Ni, V, W, Ti, Cu gibi elementler de bulunmakta olup, bunlarda doğruluğu azaltabilirler. Bir diğer husus ise bu çelik numunesi, TSE laboratuvarlarında analiz edilen bir çelik numunesidir. Referans, standart bir çelik olmadığından verilen bileşimde de hata olabileceği gözden uzak tutulmamalıdır.

Çalışma sonucunda Mo' in FAAS ile tayininde hava-asetilen alevi kullanıldığında Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Cd, Mn, ve Fe iyonlarının ortamda bulunması halinde girişimlerin söz konusu olacağı ve doğru bir analiz için bu girişimlerin mutlaka bastırılması gerektiği belirlenmiştir. Girişim yapan elementlerin, molibdenin 0-100 misli arasında bulunması halinde ortama, % 2 (m/v) NH_4Cl veya % 0,4 (m/v) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmesinin bu girişimleri bastırabileceği söylenebilir. 1:100 - 1:500 Mo:M oranlarında ise NH_4Cl ilavesinin oldukça etkili olabileceği belirlenmiştir. 1:500 - 1:1000 gibi büyük Mo:M oranlarında ise ya girişim yapan elementler, ayırma metodları kullanılarak numuneden ayrılmalı ya da molibden numuneden uzaklaştırılmalıdır. Aksi halde doğru bir tayin mümkün değildir.

Bu çalışma sonunda gerçek numunelerde alevli AAS ile molibden tayininde, mutlaka girişimlerin olabileceği, bu girişimler

giderilmeden yapılacak analizin doğruluğunun çok kötü olacağı söylenebilir. Belirli bir orana kadar girişim yapan elementlerin etkisi ilave edilen uygun reaktiflerle azaltılabilmektedir. Böylece zaman alıcı ve kirlenme problemlerine yol açan ayırma metodlarını uygulamadan, molibden tayini yapmak mümkün olmaktadır. Geliştirilen metod, hızlı bir şekilde girişim yapan elementlerin çok fazla bulunmadığı su ve biyolojik numune gibi birçok numunede molibden tayinine uygulanabilir. Minerolojik ve alaşım numuneleri gibi numunelerde ise çok yüksek doğruluğun istenmediği durumlarda bu metodla hızlı bir şekilde molibden tayini yapılabilir.



KAYNAKLAR

- 1- Parker, G.A., Analytical Chemistry of Molybdenum, Springer - Verlag New York, Tokyo, 1983
- 2- Whiteside, P.J., Milner, B.A., Pye Unicam Atomic Absorption Data Book, Sixth ed., Pye Unicam Ltd., 1984
- 3- Slavin, M., Atomic Absorption spectroscopy, 2nd. ed., Elving, P.J., Winefordner J.D., John Wiley and Sons, New York, 1978
- 4- Dilli, S., Gawne, K.M. and Ocago, G.W., "Interference by acids in the determination of molybdenum by atomic absorption spektrometry" Anal. Chim. Acta., 69, 287 (1974)
- 5- Anwar, J., Marr, I.L., "Microdetermination of molybdenum in organometallic compounds by molecular emission and atomic absorption spektrometry" Anal. Chim. Acta., 207, 259, (1988)
- 6- David, D.J., Analyst (London), 86, 730, (1961)
- 7- Mostyn, R.A., Cunningham, A.F., "Determination of molybdenum in ferrous alloys by atomic absorption spektrometry" Anal. Chem., 38, 121 (1966)
- 8- Ramakrishna, T.V., West, R.W., Robinson J.W., "The determination of molybdenum by atomic absorption spektrometry" Anal. Chim. Acta., 44, 437, (1969)

- 9- Abdallah, A.M., El-Defrawy, M.M., Mostafa, M.A., "Characterization of interfering effects in the determination of molybdenum by atomic absorption spectrometry" Anal. Chim. Acta., 174, 347 (1985)
- 10- Monte, V.L.A., Curtius, A.J., "Determination of molybdenum by flame and electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on activated carbon" J. Anal. Atom. Spect., 5, 21, (1990)
- 11- Maitra, A.M., Patsalides, E., "Organophosphorus acid interferences in flame atomic absorption spectrometry" Anal. Chim. Acta., 193, 179 (1987)
- 12- Aneva, Z., Arpadjan, S., "Elimination of the inter-element interferences of iron, gold, molybdenum, tin and antimony when determined in organic solvents by flame atomic absorption spectrometry" J. Anal. Atom. Spect., 3, 587 (1988)
- 13- Shah, N., Menon, S.K., Desai, M.N., Agrawal, Y.K., "Extraction, spectrophotometric and atomic absorption spectrophotometric determination of molybdenum with caffeic acid and application in high purity grade steel and environmental samples" Anal. Lett., 22, 1807 (1989)
- 14- Vassileva, E., Arpadjan, S., "Extraction systems for the flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of impurities in high-purity cobalt salts" Analyst, 115, 399 (1990)

- 15- Sanchez, M., Gazquez, D., Garcia, P., "Determination of molybdenum by atomic-absorption spectrometry after separation by 5,5'-methylenedisalicylohydroxamic acid extraction and further reaction with thiocyanate and tin (II)" Talanta, 38(7), 747 (1991)
- 16- Tominaga, M., Umezaki, Y., "Comparison of ascorbic acid and related compounds as interference suppressors in electrothermal atomic absorption spectrometry" Anal. Chim. Acta., 139, 279 (1982)
- 17- Studnicki, M., "Matrix effects in the determination of molybdenum in plants by carbon furnace atomic absorption spectrometry" Anal. Chem., 51(8), 1336 (1979)
- 18- Ericson, S.P., McHalsky, M.L., "Fluoride salts as matrix modifiers for molybdenum determinations" Atom. Spect. 8(4), 101 (1987)
- 19- Barrera, P.B., Calvo, C.P., Martinez, F.B., "Comparative study of chemical modifiers for the determination of molybdenum in milk by electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry" Analyst, 115, 549 (1990)
- 20- Barrera, P.B., Calvo, C.P., Barrera, A.B., Martinez, F.B., "Chemical modifiers in the determination of molybdenum in human serum by electrothermal atomic absorption spectrometry" Fresenius J. Anal. Chem., 340, 265 (1991)

- 21- Parsley D.H., "Determination of copper, cobalt, selenium and molybdenum in liver by flame and electrothermal atomic absorption spectrometry" J. Anal. At. Spec., 6, 289 (1991)
- 22- Stafilov, T., Todorovski, T., "Determination of molybdenum in arsenic-antimony ores by flameless atomic absorption spectrometry" At. Spectrosc., 11, 202 (1990)
- 23- Pamuk, H.Ö., Spektroskopide temel kavramlar, Spektroskopi 88, Trabzon, 2, 1988
- 24- Çağlar, P., Potansiyel Kontrollü Elektrolizle Grafit üzerinde Biriktirilen Eser Elementlerin Alevsiz Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle Tayini, Doktora, H.Ü. Mezuniyet Sonrası Eğitim Fakültesi, 1980, Ankara
- 25- Metcalfe, E., Atomic Absorption and Emission Spectroscopy, Prichard, F.E., Acol, London, 1978.
- 26- Akman, S., Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, H.Ü. Mühendislik Fakültesi, 1980, Beytepe, Ankara.
- 27- Elçi, L., Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonla Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü. Kimya Bilim Dalı, 1983 Ankara
- 28- Mavrodineanu, R., Boiteux, H., Flame Spectroscopy, Wiley, New York, 1965.

- 29- Knisely, R.N., "In Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry" Vol 1, Dekker, New York, 1969
- 30- Ebdon, L., An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, Heyden and Son Ltd., 1982
- 31- Skoog, D.A., and West, D.M., Principles of Instrumental Analysis, Third ed., Sounders College, Philadelphia, 1985
- 32- Türker, A.R., Organik Maddelerin Dc. Arkta Spektral Tampon Olarak Kullanılması, Doktora Tezi, H.Ü., 1981, Ankara
- 33- King, J.N., Fritz, J.S., "Concentration of metal ions by complexation with sodium bis (2-hydroxyethyl) dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin" Anal.Chem., 57, 1016-1020, (1985),
- 34- Minczewski, J., Chawastowski J, Dybezynski, R., Seperation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood., New York, 1982
- 35- Zygmunt, M., Seperation and Spectrophotometric Determination of Elements, First ed., M. Masson, Ellis Horwood, New York 1986.
- 36- Robinson, J.W., Atomic Spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York, 129, 1990.

- 37- Emeleus, H.J., Sharpe, A.G., Modern Aspects of Inorganic Chemistry, 4 th ed. ELBS and Routledge Kegan Paul, London 1978
- 38- Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- 39- Handbook of Chemistry and Physics, CRC, 60 th Ed. 1980
- 40- Beyer, K.W, Aepli, O.T., Anal. Chem. 29, 1779 (1957)



ÖZGEÇMİŞ

Olçay ŞENDİL 1959 yılında İstanbul'da doğdu. 1977 yılında girdiği Ankara Devlet Mimarlık Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünden 1982 yılında mezun oldu. Master tezini Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde 1985 yılında tamamladı. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmağa başladı. 1986 yılında yine aynı Enstitüde doktora yapmaya başladı. Halen Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.