

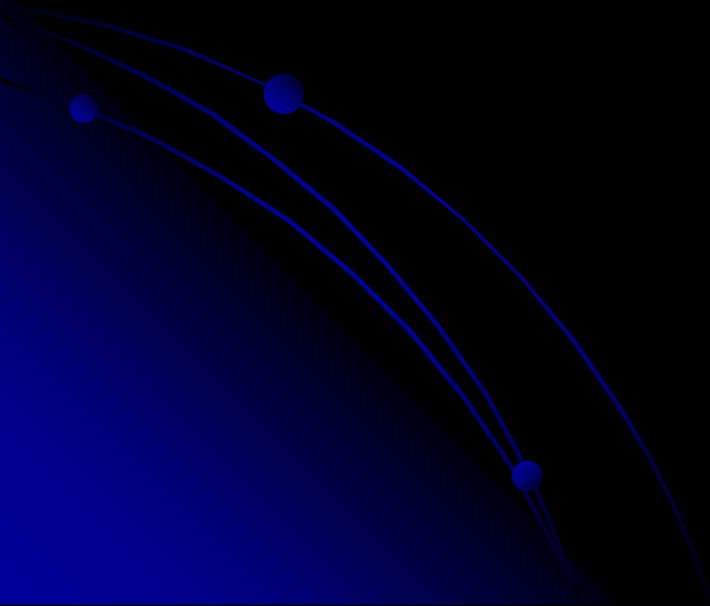
JEM 414 / JEM 440 MİNERAL TANIMA YÖNTEMLERİ DERSİ

11. HAFTA

Arş. Gör. Dr. Kıymet DENİZ

ICP

(Atomik Emisyon Spektrometresi)





ATOMİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP)

- Atomik Emisyon Spektrometresi ana elementlerin ve belli başlı iz elementlerin analizinde kullanılan bir yöntemdir.
- Yüksek sıcaklık ortamında uyarılan atomların doğal hallerine dönerken yaydıkları ışınların saptanmasına dayanan metoddur.

ÖRNEK HAZIRLANMASI

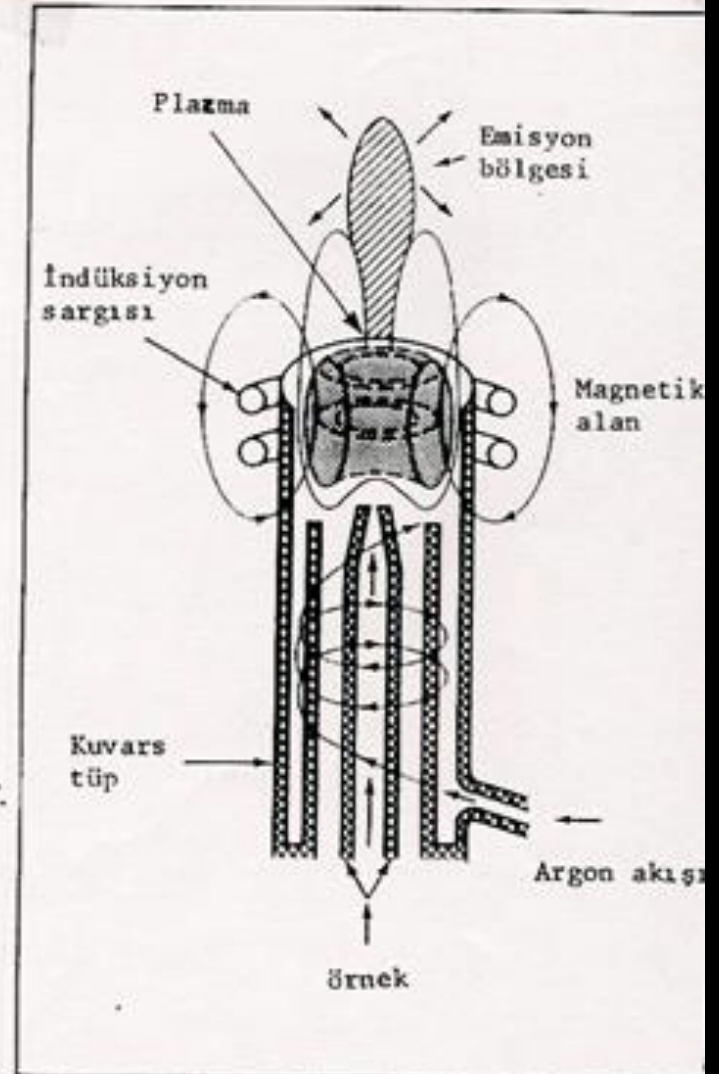
Analizi yapılacak olan örnek öncelikle toz haline getirilir ve uygun çözücülerde çözülür. Çözünmüş numune, plazma adı verilen elektronların ve iyonların dengede bulunduğu gaz içerisinde buharlaştırılır.



Plazmanın Oluşturulması

Plazma, içerisinde iyonların ve elektronların dengede bulunduğu ve elektriksel olarak iletken özelliğe sahip gaz karışımıdır. Plazma bir manyetik alanda etkileşir ve bu ICP lambasının esasını oluşturur.

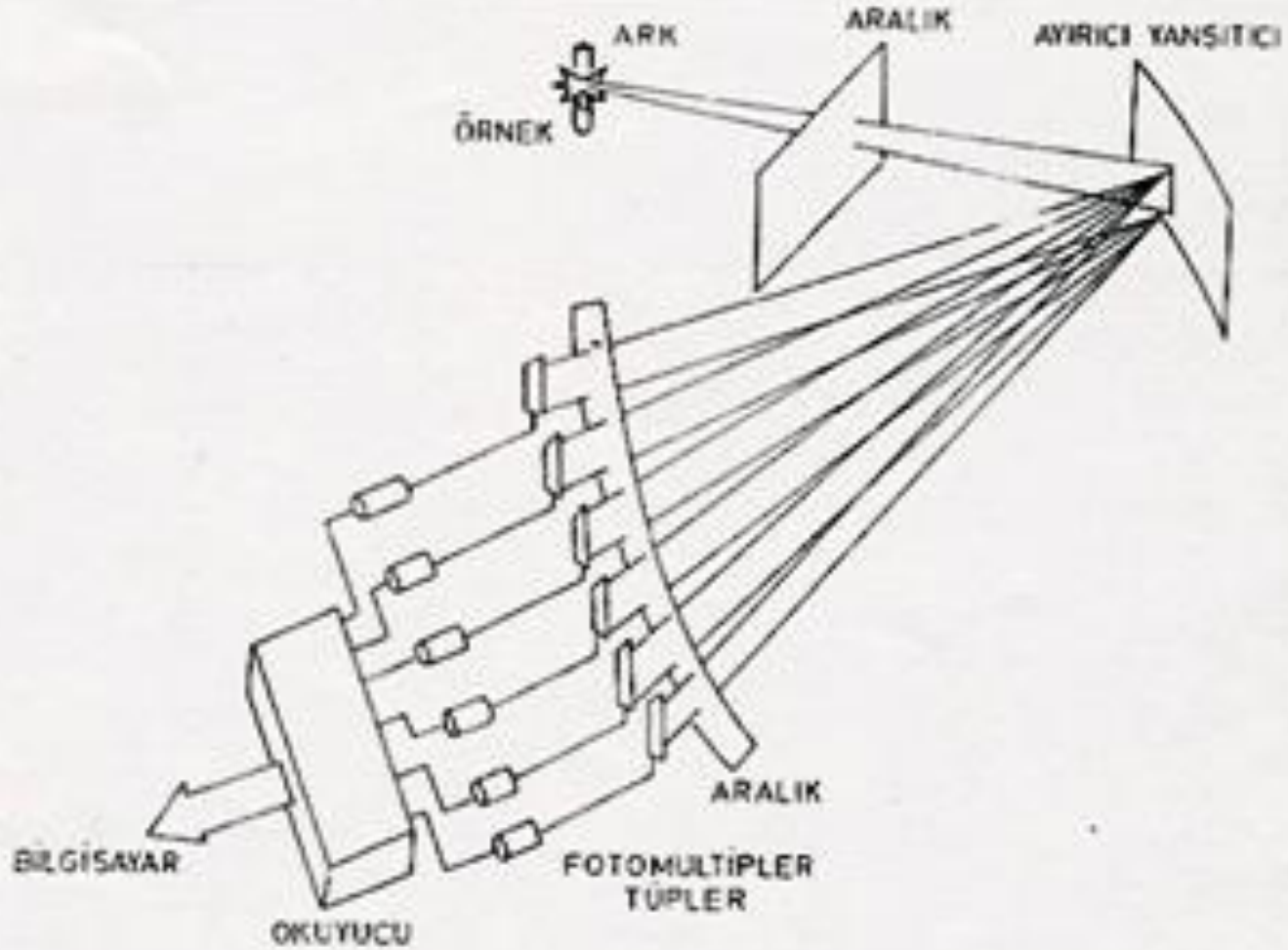
Plazma argon gazından oluşturulur. Kuvars tüpün içindeki argon gazı akımı, lambanın üst kısmındaki indüksiyon sargısının içinden geçer. Bu indüksiyon sargısına bir üreteçten 27 MHz lik akım uygulanır. Bu yüksek frekanstaki akım sargıda bir manyetik alan oluşturur. Elde edilen indüksiyon akımlı argon gazı iyonize edilerek 10 000 Kelvin dereceli plazma alevi oluşturulur. Bu yüksek sıcaklıktaki plazma küreselliği bozularak dik eksenli uzamış ve üst kısmı konikleşmiş şekildedir. Bu şeklin eksen kısmına püskürtülen örnek şiddetle atomize olur ve atomları en etkin emisyonu verir.



Plazma lambasının şematik kesiti

SİSTEMİN ÇALIŞMASI

Hazırlanmış numune çözeltisi emici bir boru ile plazma alevinin merkezine atomize edilir. Çözelti içerisindeki element atomlarının dış yörünge elektronları plazma ısısının etkisiyle buldukları enerji düzeylerinden daha yukarı enerji düzeylerine çıkarlar. Elektronlar kendileri için kararsız olan bu enerji düzeylerinde fazla kalamazlar. Yaklaşık 10-15 saniye içerisinde tekrar temel enerji düzeylerinde dönerler. ICP tekniğinin esası, uyarılmış olan bu atomların tekrar kendi enerji düzeylerine dönerken yaydıkları (emisyon) ışının analiz edilmesine dayanır. Her element için karakteristik dalga boyundaki bu ışınlar toplayıcı bir mercekten vakumlu spektrometre ünitesine girerler. Spektrometreye giren ışınlar elementleri karakterize eden dalga boylarına ayrılırlar. Kantitatif analizde temel prensip örneğin içerdiği element konsantrasyonları ile bu element atomları tarafından yayınlanan ışınların şiddetleri arasındaki bağıntıyı bilmektir. Bu bağıntı ICP'de fototüpte oluşan sinyallerden gidilerek kurulur. Bu sinyaller bilgisayar ile sayısal bir değere dönüştürülür.

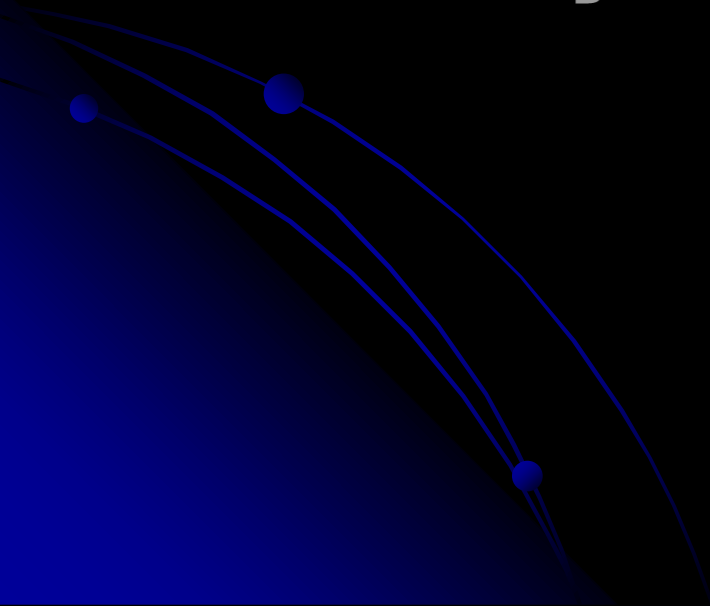


ŞEKİL 10: Doğrudan okumalı emisyon spektrografının çalışma düzeni (Siegel, 1974 içinde U.S.G.S. foto G-26-0'dan uyarlanmıştır).

- ICP kimyasal analizlerde oldukça hasas ve başarılı bir tekniktir.
- ICP kaynaklı spektrometreler su analizlerinden radyoaktif analizlere kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.
- Kayaç ve mineral analizi yapan ticari laboratuvarlarda kullanılan standart metod haline gelmiştir.
- Bu tekniğin bir başka avantajıda Kütle Spektrometresine yönlendirilerek (ICP-MS) izotopik bileşiminde analizini yapabilmesidir.

ICP-MS

(Atomik Emisyon Kaynaklı Kütle Spektrometresi)



ICP-MS

(Atomik Emisyon Kaynaklı Kütle Spektrometresi)

ICP ile kütle spektrografının birleştirilmiş şeklidir. Plazma lambasında örneğin içindeki elementlerin atomları elektrik yüklü iyonlar haline gelmektedir. Bu iyonlar bir kütle spektrometresine yönlendirilmekte ve kütle spektroskopunda bu iyonlar kendi kütlelerinin yüklerine oranlarına göre ayırtlanmaktadır. Burada dalgaboyu yerine kütle/iyon yükü oranlarına göre ayırtlanmış iyonlar dedektörlere gönderilmekte ve çoklukları sayısallaştırılmaktadır.

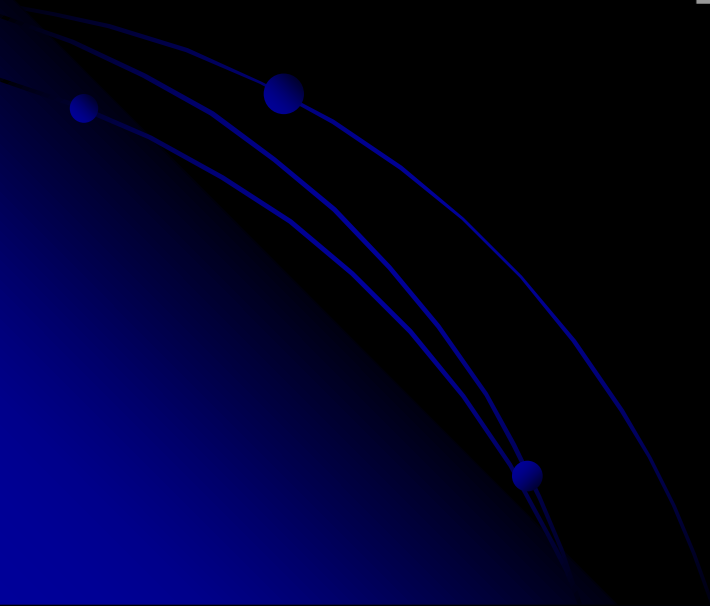
ICP-MS

(Atomik Emisyon Kaynaklı Kütle Spektrometresi)

- ICP-MS tekniği spektrometrik yöntemler içinde duyarlılığı en yüksek olanıdır.
- Tüm ana element, eser element ve nadir toprak elementlerinin analizleri çok hassas ve seri bir şekilde yapılabilir.
- Son derece az bulunan bazı elementlerin (örneğin platin grubu elementler) ppb düzeyindeki analizleri son derece başarılı bir şekilde yapılabilir.
- Tekniğin tek dezavantajı oldukça fazla miktarda ve yüksek saflıkta Ar gazı tüketmesidir.

MS

(Kütle Spektrometresi)



MS (Kütle Spektrometresi)



MS (Kütle Spektrometresi)

Kütle spektrometresi şüphesiz halen kullanımda bulunan tüm analitik yöntemlerin en geniş uygulama alanı olanıdır ve

- Maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde,
- İnorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında,
- Karmaşık karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerinde,
- Katı yüzeylerinin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında,
- Bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında oldukça yararlı bir yöntemdir.

Kütle spektrometresinin kimyasal analizlerde ilk kullanımları, 1940'lı yıllarda, petrokimya endüstrisinde katalitik kraking ürünlerindeki hidrokarbon karışımlarının kantitatif analizleriyle başlamıştır.

MS (Kütle Spektrometresi)

- Kütle spektrometresi tekniğinde elementin kütesinin doğrudan ölçümü ile izotop analizi yapılır. Tekniğin esası atomları izotoplarına ayırabilecek derecede kuvvetli iyonlaştırmanın elde edilmesi ve kütle analizöründe analiz edilmesine dayanır.
- Kararlı ve radyojenik izotopların ikisi içinde izotop analizi kütle spektrometresi kullanılarak yapılır. Aynı elementin farklı izotoplarının nispi çoklukları hesaplanır.

MS (Kütle Spektrometresi)

ALETİN KISIMLARI

Klasik bir kütle spektrometresinde;

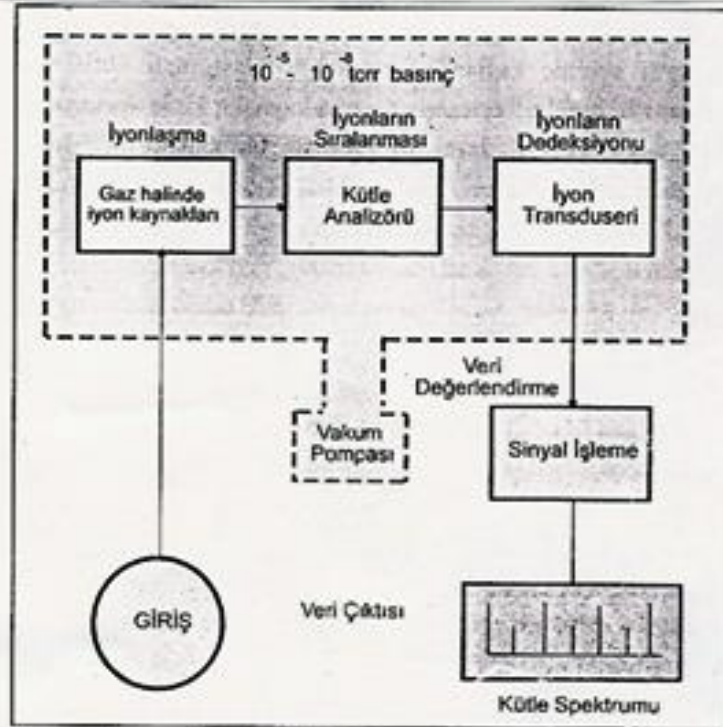
1-iyonlaştırma

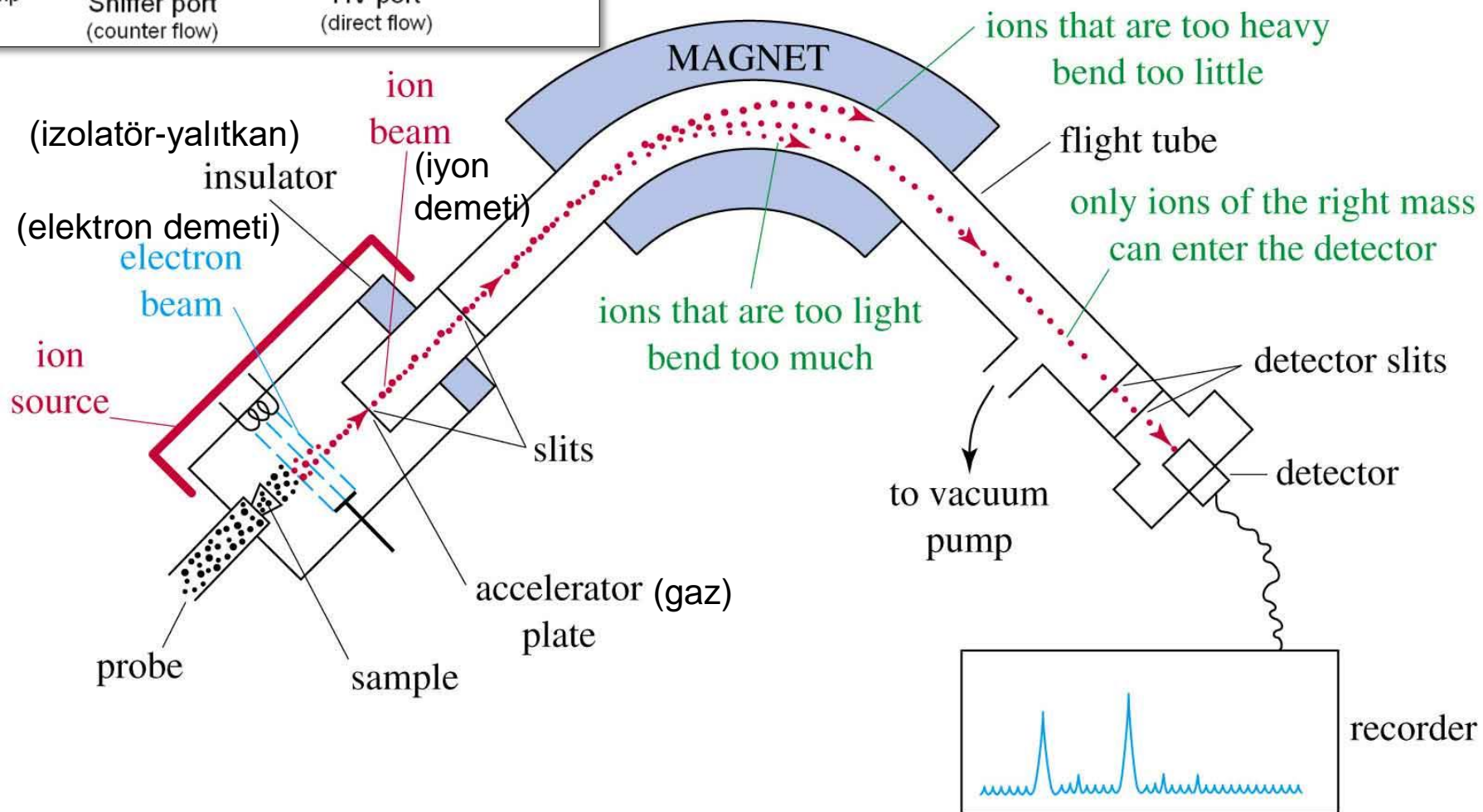
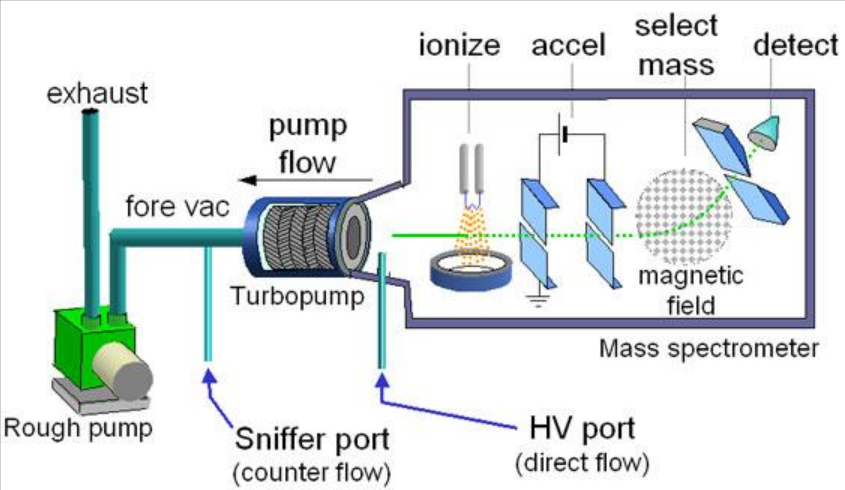
2-kütle analizörü

3-iyonların dedeksiyonu

4-sinyal işleme ve veri değerlendirme üniteleri bulunur.

Kütle spektrometresinde iyonlaştırma kaynağı olarak ICP ünitesi kullanılırsa, teknik ICP-MS adını alır.





MS (Kütle Spektrometresi)

- **Numune giriş sisteminin** amacı, çok az miktardaki numuneyi (mikromol veya daha az) kütle spektrometresinin içine verebilmektir. Burada numune, gaz halde iyonlara dönüştürülür. Numune giriş bölmesi, çoğu zaman katı ve sıvıları buharlaştırmak için bir ünite içerir. Kütle spektrometrelerinin iyon kaynakları, numune bileşenlerini iyonlara dönüştürür. Çoğu kez iyon kaynağı ile giriş sistemi birleştirilmiştir. Her iki durumda da pozitif veya negatif iyonlar (çoğunlukla pozitif iyonlar) kütle analizörüne doğru hızlandırılırlar.
- **Kütle analizörünün** işlevi, optik spektrometrelerdeki optik ağa benzer. Ancak burada, fotonların dalga boylarına göre ayrılması yerine kütle / yük oranına göre ayrılma olur. Kütle spektrometreleri kütle analizörünün yapısına bağlı olarak birkaç sınıfa ayrılır.
- Optik sistemlerdeki gibi, transduserli kütle spektrometreleri (iyonlar için) iyon demetini elektriksel sinyallere çevirirler, bu sinyaller bilgisayar sisteminde değişik şekillerde işlenir, hafızaya kaydedilir, görünürleştirilir ve grafiklenir.

Tipik Kütle Spekturumu

Bağıl Bolluk

