

KYM 342 Enstrümental Analiz

**ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROSKOPİSİ (AAS)**

Prof. Dr. Zeki AKTAŞ
Doç. Dr. Emine YAĞMUR

Giriş

Spektroskopi; atomlar, moleküller veya diğer kimyasal maddeler tarafından absorplanmış, dağıtılmış (saçılmış) ve dışarıya yayılmış elektromagnetik radyasyonun (ışınım) ölçümü ve yorumlanmasıdır.

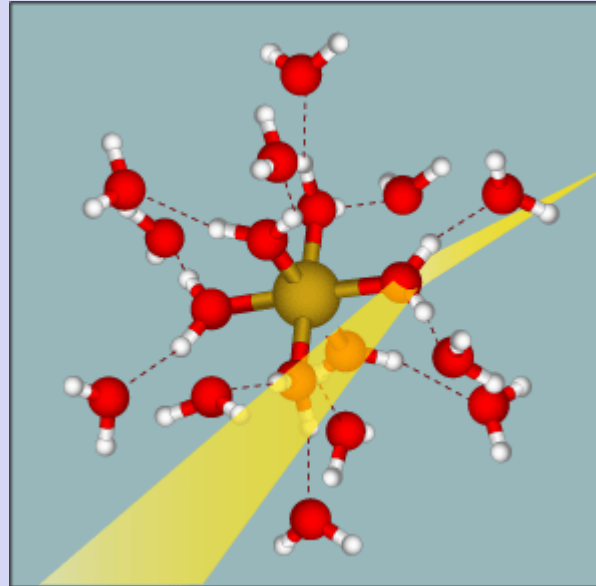
Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışık enerjisinin atomlar tarafından absorplanmasını inceler.

Emisyon spektroskopisi, atomik bir sistemin enerji alarak uyarılmasından sonra aldığı enerjiye eşdeğer ve atom için belirgin olarak yayılan ışınların ölçülmesine dayanır.

Emisyon ile absorpsiyon arasındaki ilişki Kirchhoff kuralına göre ifade edilir; *buna göre belirli bir dalga boyunda ışık yayabilen bir madde, aynı dalga boyunda ışık absorplayabilir.*

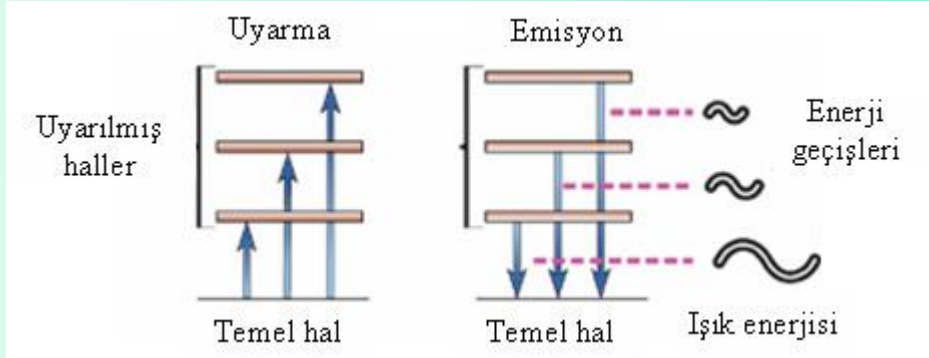
Bu nedenle;

Atomlar tarafından ışın enerjisinin absorplanması ve yayınması (emisyon) nitel ve nicel analizler için güçlü analiz araçlarıdır.

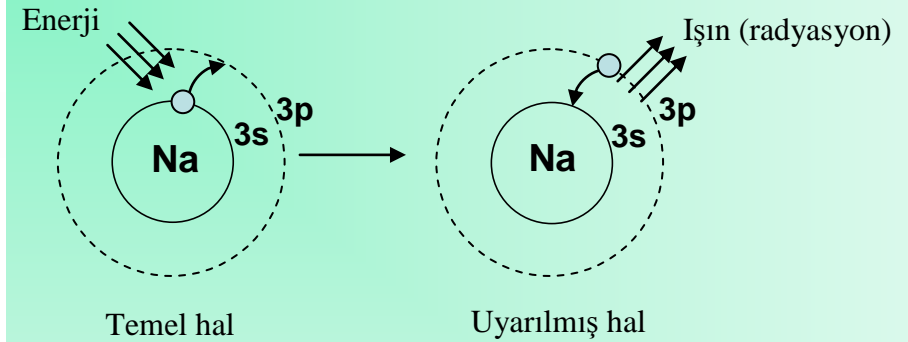


Işının Absorplanması

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içindeki bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir. Absorpsiyonla ışın enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Böylece ışın enerjisini absorplamış olan iyon, atom veya moleküller temel enerji seviyesinden, kararsız uyarılmış enerji seviyesine geçerler (Şekil 1a). Uyarılmış bir atom veya molekülün ömrü 10^{-8} saniye kadardır. Sonra absorpladığı ışın enerjisine özdeş ışını geri vererek eski haline veya temel enerji seviyesine döner (Şekil 1b).



a)



b)

Şekil 1. **a)** Temel ve uyarılmış haller, **b)** Sodyum atomu için temel ve uyarılmış haller

Işının Absorplanması

Atomik absorpsiyonda çözeltinin derişimi ölçülen absorbans değeri ile orantılıdır ve Lambert-Beer yasasıyla verilir. Bu yasaya göre, P_0 şiddetindeki monokromatik radyasyon (ışın) demeti uzunluğu b olan bir kaptaki çözeltiden geçirildiği zaman, çözeltideki maddelerin ışını absorplamasından dolayı şiddetinde bir azalma olur. Absorpsiyondan dolayı kabı terk eden ışının şiddeti P 'dir. Işının girişte ve çıkıştaki şiddetlerinin logaritmalarının farkı içinden geçtiği çözeltinin derişimiyle orantılıdır:

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A (\text{absorbans})$$

Burada; c derişim (mol/L), b örnek kabının genişliği ve ϵ molar absorpsiyon katsayısı veya molar absorptivite (L/mol.cm) dir.

Analitik uygulamalar için A (absorbans) ve c arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanılır. Ancak bazı uygulamalarda doğrusallıktan sapmalar görülebilir. Standart çözeltinin derişimine karşı absorbans grafiğe geçirilerek elde edilen doğru, kalibrasyon doğrusu olarak kullanılır.

AAS nedir?

- Atomik Absorpsion Spektroskopisi (AAS), bir çok metal ve bazı geçiş metalleri için geçerli olan kantitatif (nicel) analiz metotlarından birisidir.
- Kimyasal analizlere AAS'yi ilk uygulayan 1954 yılında Alan Walsh (1916-1998)'dur.
- 1960 yılında ise ilk ticari AAS cihazı üretilmiştir.



AAS Birimleri:

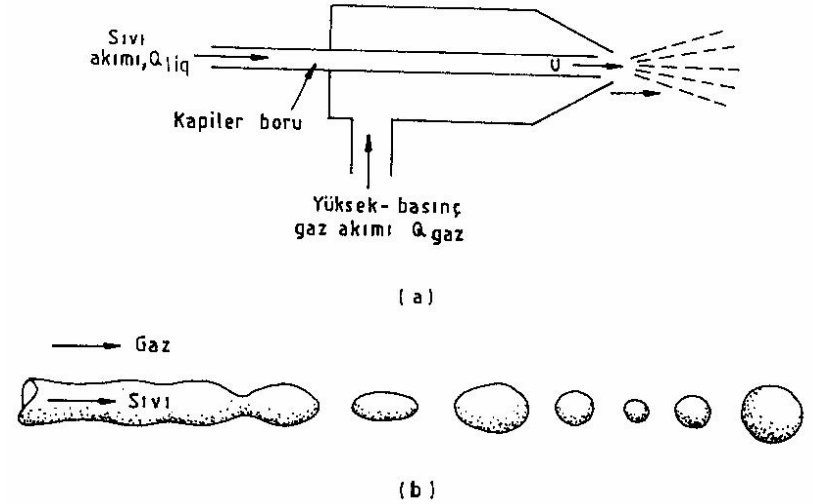


Dalga boyu seçicileri (monokromatörler), Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir.

AAS'nin temel birimleri **sisleştirme**, atomlaştırma ve ışın kaynaklarıdır.

Sisleştirme

Örnek çözeltisi, genellikle oksitleyici gazla beraber yüksek hızlı gaz jetine bir orifis yardımıyla gönderilir. Örnek akımı ya paralel ya da düşey konumda gaz akımını kesebilir. (Şekil 2a). Sıvı, orifisten geçirilerek yüksek hızlı gaz akımıyla elde edilen basınç farkından dolayı örnek kapilerine ve oradan sprej odasına gönderilir. Analizlenecek maddeyi içeren damlacıklar ince bir sis halinde olup oksitleyici ve gaz yakıt karışımıyla beraber birleştirilerek yakma birimine aktarılır (Şekil 2b). Çapı $20 \mu\text{m}$ 'nin üstündeki damlacıklar sprej odasında tutulur ve atıkla beraber dışarı verilir.



Şekil 2. Püskürtme ve sıvı kürecikleri

Damlacık boyutu dağılımı, örnek verme sistemi bileşenleri ve çözücünün bir fonksiyonudur. AAS'de püskürtülmüş örnek çözeltisinin sadece % 2-3'ü yakıcıya ulaşır.

Sisleştirme

Püskürtücüden elde edilen aerosol damlacıklarının çapı, aşağıdaki eşitlikte tanımlandığı gibi, örnek çözeltisinin fiziksel özellikleriyle belirlenir.

$$d_S = \frac{585}{V} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{0.5} + 597 \left[\frac{\eta}{(\gamma\rho)^{0.5}} \right]^{0.45} * 1000 \left(\frac{Q_L}{Q_G} \right)^{1.5}$$

d_S : aerosol damlacığının Sauter ortalama çapı (hacim/yüzey alanı oranı, küre)

V : gaz ve sıvı akışları arasındaki hız farkı (m/s)

γ : sıvının yüzey gerilimi (dyn/cm)

ρ : sıvının yoğunluğu (g/mL)

η : sıvının viskozitesi (poise)

Q_L : sıvının hacimsel akış hızı (mL/s)

Q_G : gazın hacimsel akış hızı (mL/s)

Atomlaştırıcılar

Atomizasyon analizlenecek maddenin (iyon veya molekül) temel haldeki atomlarının serbest haldeki atomlara dönüştürülmesi adımıdır. **Alevli atomlaştırıcılarda** örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür.

Ayrıca atomlaştırıcı olarak, **elektrotermal atomlaştırıcı** olarak da adlandırılan **grafit fırınlar da kullanılmaktadır**. Isıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı kullanılır ve daha pahalı sistemlerdir. Bunlarda çok küçük örnek hacimleri (5-50 µL) yeterlidir ve duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır.

Atomlaştırıcılar

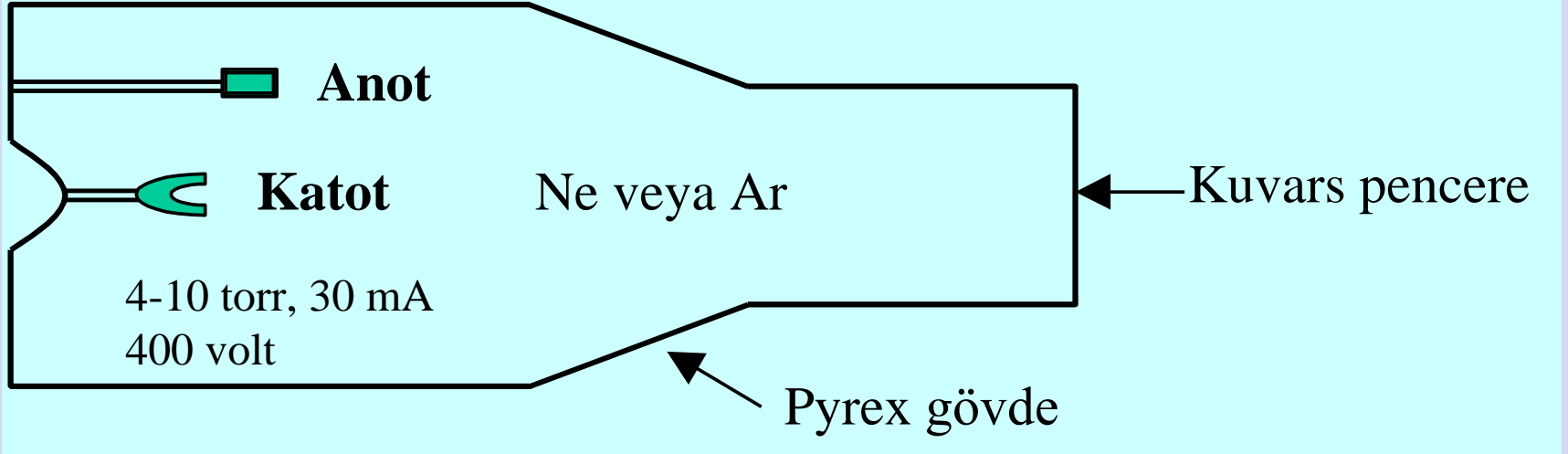
AAS'de (ve AES) alev sıcaklığı önemlidir. İstenen sıcaklık, yakıt/oksitleyici (yakıcı) oranına yani akış hızlarına (debi) bağlıdır. Yakıt ve oksitleyici oranları stokiyometrik miktarlarda olduğunda maksimum sıcaklık elde edilir. Optimum sıcaklıklar analizlenecek maddenin uyarılma ve iyonlaşma potansiyeline bağlıdır.

Kullanılan yanıcı ve yakıcı gazların özellikleri

Yanıcı (yakıt)	Yakıcı (yükseltgeyici)	Sıcaklık, °C	Maksimum yanma hızı, cms ⁻¹
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	110-2480
Asetilen	Diazot monoksit	2600-2800	285 ₁₂

Işık Kaynakları

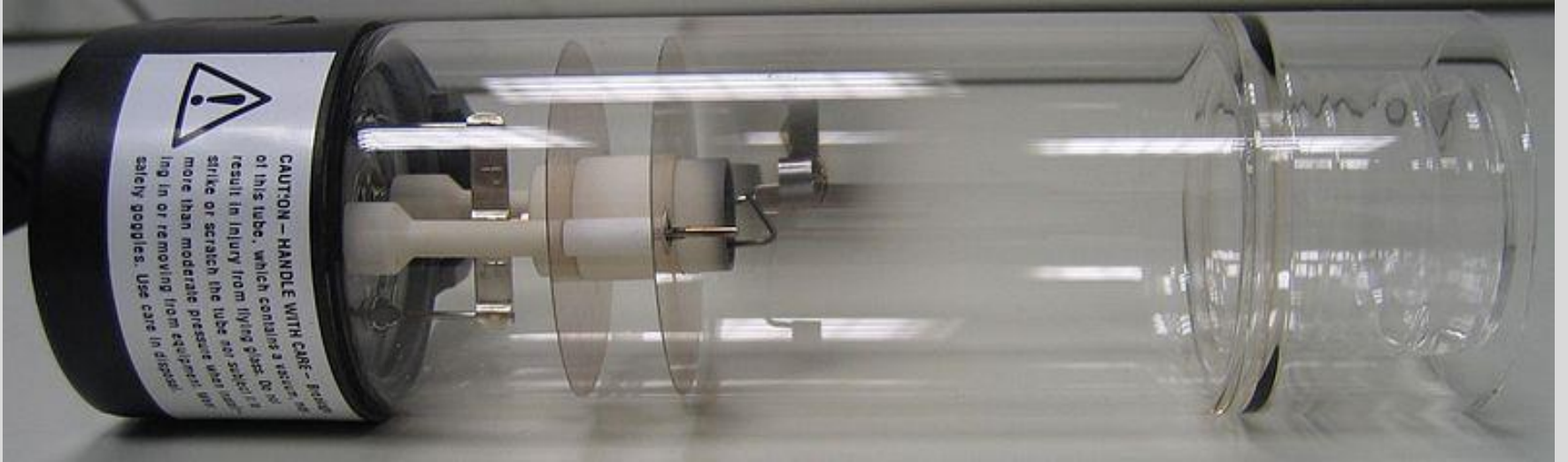
Çukur (oyuk) katot lambaları, düşük basınçta neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir.



Yüksek iyonizasyon potansiyellerinde Ne kullanılır

Işık Kaynakları

Örnek olarak alüminyumdan yapılmış çukur katot lambası aşağıda gösterilmiştir.



Işık Kaynakları

Elektrotsuz boşalım lambaları:

Uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiş lambalardır. Örneğin As, Se, Sb gibi elementlerin analizlerinde kullanılırlar.

Bu lambalarda 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki kuartz tüpler kullanılır. İçinde düşük basınçta argon gazı ile analiz element (1-2 mg) vardır.

Elektrotlar arasına 200 watt'lık güç uygulanır.

AAS'nin Çalışma Adımları

Bir maddenin AAS' de analizlenmesi aşağıdaki ardışık süreçlerle gerçekleşir:

1. **Maddenin iyonlaşması için alev verilmesi,**
2. **Maddenin (iyonun) belirlenmesi için gerekli spektral geçişleri (absorpsiyon veya emisyon) meydana getirmek,**
3. **Analizler için gerekli spektral hatları ayırmak,**
4. **Ayrılmış hatlardaki radyasyonun şiddetindeki azalma veya artışı algılamak,**
5. **Algılanan verileri kaydetmektir.**

AAS'de Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre bazı engellemeler ile karşılaşılır. Engellemeler sonucu, okunması gereken absorbanstan daha yüksek veya daha düşük okumalar gerçekleşir.

Engellemeler:

Kimyasal, atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur.

İyonlaşma, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması sonucudur.

Spektral, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur.

Zemin, örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplamasının sonucudur.

AAS'de Denev Verilerinin Değerlendirilmesi

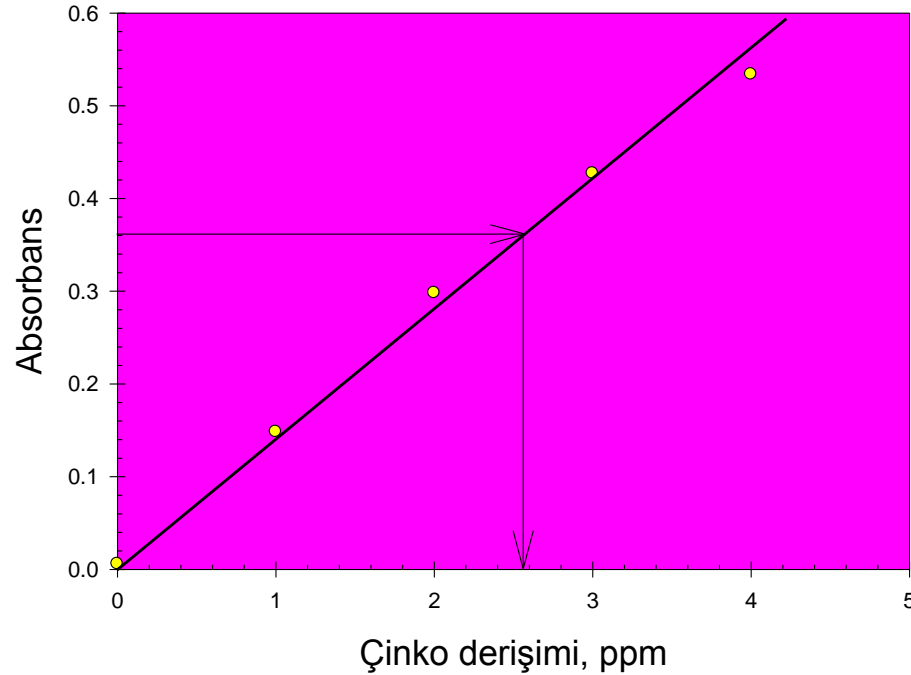
Örnek: Laboratuvarda yapılan bir deneyde suda bulunan çinko (Zn) miktarının belirlenmesi için atomik absorpsiyon tekniği uygulanmıştır. 150 defa seyreltilen çinko çözeltilisinin absorbandsı 0.3654 olduğuna göre toplam derişimi bulunuz. Standart çözeltili derişim ve absorbandsları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Denev verileri (Çinko)

Derişim (ppm)	Absorbans
0	0,0058
1	0,1482
2	0,2980
3	0,4270
4	0,5337
Örnek	0,3654

Grafiksel Yöntem:

Derişime karşı absorbans grafiği hazırlanarak, noktalardan geçen en uygun doğru aşağıdaki şekilde çizilir.

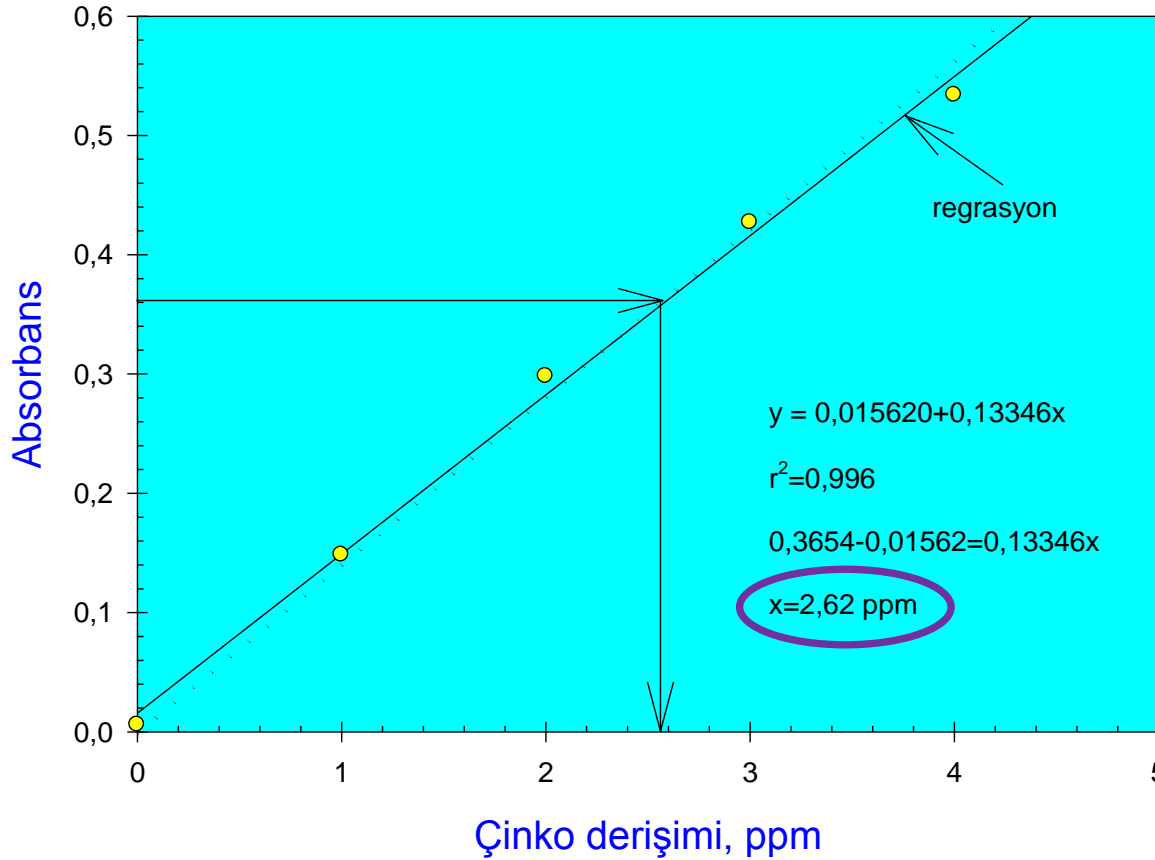


Bu doğrudan yararlanarak 0.3654 absorbans değerine karşılık gelen derişim 2,6 ppm olarak okunur. Örnek 150 defa seyreltiğinden toplam derişim,

$$150 * 2,60 = 390 \text{ ppm}$$

Doğrusal Regrasyon Yöntemi:

Regrasyon analizi ile noktalardan geçen en uygun doğru denklemi bulunur.



Örnek 150 defa seyreltildiğinden toplam derişim, $150 * 2,62 = 393 \text{ ppm}$

$$\text{sapma, \%} = \frac{393 - 390}{393} * 100 = \% 0,76$$

Bu yöntem ile daha hassas sonuçlar elde edilmektedir.

Kaynaklar

Willard, H.H., Merritt, L.L., Jr., Dean, J.A., Settle, F.A., Jr., 'Instrumental Methods of Analysis', 1988 Wadsworth (7.ed)

Bauer, H.H., Christian, G.D., O'reilly, J.E., 'Instrumental Analysis', Allyn and Bacon Inc., 1978, Boston.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 'Spectrometric Identification of Organic Compounds', John Wiley and Sons, 1991, NewYork (5.ed).

Skoog, D.A. ve Leary, J.J., 'Principles of Instrumental Analysis', 4th edition, 1992, Saunders College Publishing.

Gündüz, T., 'İnstrumental Analiz', A.Ü. Fen Fak., 1988, Ankara.

Şener, B., Orbey, M.T., Temizer, A., 'Modern Analiz Yöntemleri', 1986, Ankara.

Ewing, G.E., 'Instrumental Methods of Chemical Analysis', McGraw-Hill Book Comp., 1975, NY.

Yıldız, A. ve Genç, Ö., 'Enstrümental Analiz', Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, 1993.

TEŐEKKÜRLER