T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

HAYVAN YEMİ ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ULTRA-ESER DÜZEYDEKİ VANADYUMUN GFAAS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM

Hazırlayan
Fatih TORUNOĞLU

Danışman
Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2013
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAYVAN YEMİ ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ULTRA-ESER DÜZEYDEKİ VANADYUMUN GFAAS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM

Fatih TORUNOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBY-11-3698 kod ile desteklenmiştir.

KAYSERİ 2013

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı : Fatih TORUNOĞLU

İmza : 

YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

'Hayvan Yemi Örneklerinde Bulunan Ultra-Eser Düzeydeki Vanadyumun GFAAS ile Tayini İçin Yeni Bir Yöntem' adlı Yüksek Lisans / Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Fatih TORUNOĞLU

Danışman

Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya ABD Başkanı

Talat ÖZPOZAN

Doç. Dr. Uğur ŞAHİN danışmanlığında **Fatih TORUNOĞLU** tarafından hazırlanan "**Hayvan Yemi Örneklerinde Bulunan Ultra-Eser Düzeydeki Vanadyumun GFAAS ile Tayini İçin Yeni Bir Yöntem**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.

12 /09 / 2013
(Tez savunma sınav tarihi yazılacaktır.)

JÜRİ:

Danışman	: **Doç. Dr. Uğur ŞAHİN**	.....
Üye	: **Prof. Dr. Şenol KARTAL**	.....
Üye	: **Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN**	.....

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 20/09/2013 tarih ve 2013/41-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..20../..09./ 2013

Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam sırasında beni yönlendiren, desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Uğur ŞAHİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmeme yardım eden, çalışmalarım boyunca her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana ve çalışmama ışık tutan değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Serkan ŞAHAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, yüksek lisansım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ilgi, alaka ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eylül 2013 **Fatih TORUNOĞLU**

HAYVAN YEMİ ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ULTRA-ESER DÜZEYDEKİ VANADYUMUN GFAAS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM

Fatih TORUNOĞLU
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2013
Danışman: Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

ÖZET

Vanadyum insan metabolizması için toksik özelliğe sahip olması yanı sıra büyük hayvanlar başta olmak üzere düşük miktarlarda birçok organizma için gerekli bir elementtir. Bu organizmalar henüz fonksiyonu tam açıklanamayan vanabin proteini içerir [1]. Vanadyumun çevre numunelerindeki analizleri, biyolojik sistemlerdeki (deniz algleri ve yeşil bitkiler) toksitesi ve gerekliliği sebebiyle önem arz etmektedir[2].

Bu çalışmada başta büyükbaş ve küçükbaş hayvan yemleri olmak üzere çeşitli örneklerde vanadyumun grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile analizleri amaçlanmıştır. Bunun için PerkinElmer marka AA800 model GFAAS kullanılmıştır. Sistemde çapraz ısıtmalı pirolitik kaplı platformlu grafit fırın ve AS 80 otomatik örnekleyici bulunmaktadır. Fırın programı, çözücü ortamı, matriks düzenleyicilerin derişimi, hacmi ve cinsi gibi değişkenler optimize edilmiştir. Optimum şartlar kullanılarak çeşitli örneklerde bulunan ultra-eser düzeydeki vanadyumun tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yeni yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddelerle test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanabin, toksite, grafit fırın, atomik absorpsiyon spektrometresi, pirolitik kaplı platformlu grafit fırın, ultra-eser, sertifikalı referans madde.

A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF ULTRA - TRACE LEVEL OF VANADIUM IN ANIMAL FEEDS

Fatih TORUNOĞLU
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, September 2013
Supervisor: Doç.Dr. Uğur ŞAHİN

ABSTRACT

Vanadium is an essential element for many organisms particularly for cattles at trace level while it is toxic for human metabolism. These organisms contain vanabin protein that could not be identified yet [1]. The analysis of vanadium in environmental samples is important due to the toxicity and the necessity in biological samples (marine algae and green plants) [2].

In this study, trace analysis of vanadium with graphite furnace atomic absorption spectrometer (GFAAS) in animal feed, particularly for cattles and sheeps is aimed. For this purpose, a Perkin Emler model AnalystA800 GFAAS was used. The system contains a graphite furnace with transversely heated and pyrolytic coated platform, and an AS 80 autosampler. The analytical parameters such as furnace program, diluent, concentration, volume and type of matrix modifier were optimized. The determination of ultra-trace level of vanadium in various samples was carried out under these optimized conditions. The accuracy of the developed method was tested with certified reference material.

Keywords: Vanabin, toxicity, graphite furnace, atomic absorption spectrometry, pyrolytic coated graphite furnace platform, ultra-trace, certified reference material.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI…….....I
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI……...II
KABUL VE ONAY SAYFASI……III
ÖZET……IV
ABSTRACT…….....V
İÇİNDEKİLER…….... VI
YENİLİK BEYANI……..... IX
KISALTMALAR VE SİMGELER…… …….....X
ŞEKİL LİSTESİ……..…....XI
TABLO LİSTESİ……...…….....XIII

BÖLÜM I

I.1 GİRİŞ VE AMAÇ…….……...…….…….……...1

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER…….…….……..…....2

II.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ..……..……... 2
II.1.1. Tarihçe……..……..…… 2
II.1.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları……..……...…….....3
II.1.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi……..…..……. 4
II.1.3.1. Tabii Hat Genişlemesi……..…….…….....4
II.1.3.2. Doopler Genişlemesi……..…….... 5
II.1.3.3. Basınç Genişlemesi……..…. 6
II.1.3.4. İnce Yapı Genişlemesi…….…….… 6
II.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)…….……..…….... 6
II.1.4.1. Işın Kaynakları…….……..… 7
II.1.4.2. Atomlaştırıcılar…….……..……...10
II.1.4.3. Monokromatörler……..…….…….....19
II.1.4.4. Dedektörler…….……..…….…..…20

II.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Kantitatif Analiz…..…....21
II.1.5.1. Lineer Kalibrasyon Yöntemi…….….21
II.1.5.2. Standart Ekleme Yöntemi…..…….…..……. 21
II.1.6. Girişimler……..…….……22
II.1.6.1. Spektral Girişimler ve Düzeltilmeleri.…….…….…….. ….....22
II.1.6.2. Spektral Olmayan Girişimler……..…...…… 29
II.2. VANADYUM……...…..…….32
II.2.1. Vanadyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri……...…33
II.2.2. Ürünler ve Kullanım Alanları……...……36
II.2.3. Vanadyum Metali (V)…..……..…….37
II.2.4. Anhidrit Vanadyum (Vanadyum Pentoksit) (V_2O_5) ……...…….…...37
II.2.5. Çevresel Etkileri……...……..39
II.3. ÖRNEK ALMA ve HAZIRLAMA …….....39
II.3.1. Örnek Alma…….....40
II.3.2. Örnek Hazırlama …….....41
II.3.2.1. Yaş Yakma Yöntemi……...41
II.3.2.2. Kuru Yakma Yöntemi……42
II.3.2.3. Mikrodalga Çözünürleştirme…….....43

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI.....45
III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI……...…45
III.1.1. Kullanılan Kimyasallar……...45
III.1.2. Kullanılan Cihazlar…….….....45
III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR …….....46
III.2.1. Örneklerin Analiz İçin Hazırlanması…….46
III.2.1.1. Yem Numunelerine Uygulanan İşlemler…….....…47

BÖLÜM IV

SONUÇLAR…….……..49

IV.1. KALİBRASYON GRAFİĞİNİN OLUŞTURULMASI…….…...49

IV.2.YÖNTEMİN OPTİMİZASYONU...…….……...50

IV.2.1. Grafit Fırın Programı…….…..50

IV.2.2. İndirgen Madde Denemesi……....51

IV.2.3. Girişim…….56

IV.2.4. Gözlenebilme Sınırı……....57

IV.3. SONUÇLAR……...58

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER……..……..….. 60

KAYNAKLAR…….....62

ÖZGEÇMİŞ….…….....65

YENİLİK BEYANI

HAYVAN YEMİ ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ULTRA-ESER DÜZEYDEKİ VANADYUMUN GFAAS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM

Bu çalışmada büyükbaş hayvan yemlerinin içinde bulunan vanadyum elementinin, hayvanlardaki kemik gelişimi, et verimi ve fazla olması durumunda toksisite gibi önemli etkilerinden dolayı miktarının tayini yapılmıştır. Ppb düzeyde grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi ile yapılan çalışmalarda Kayseri Yem Fabrikası ve Kayseri ili farklı bölgelerinden alınan büyükbaş hayvan yemleri örnekleri kullanılmıştır. Yem örneklerindeki vanadyum miktarının yukarda belirtilen sebeplerden dolayı tayin edilmesi gerektiği öngörülerek yapılan çalışmanın orijinal bir çalışma olduğunu beyan ederim.

KISALTMALAR VE SİMGELER

g	: Gram
mg	: Miligram
kg	: Kilogram
nm	: Nanometre
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
^{o}C	: Derece Santigrat
K	: Derece Kelvin
µl	: Mikrolitre
ml	: Mililitre
L	: Litre
m^3	: Metreküp
mg/L	: 1 Litre Çözelti İçersinde Çözünmüş Maddenin Miligram Cinsinden Miktarı
µg/L	: 1 Litre Çözelti İçersinde Çözünmüş Maddenin Mikrogram Cinsinden Miktarı
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spekrofotometresi
UV Bölge	: Ultraviyole bölge
FAAS	: Alevli (Flame) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ppm	: Parts per Million
ppb	: Parts per Billion
CCD	: Charge Coupled Device
STPF	: Stabilized Temperature Platform Fırın
SRM	: Standart Referans Madde

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 2.1 Tek Işık Yollu (A) ve Çift Işık Yollu (B) AAS Cihazlarının Şematik Gösterimi…..……. 7

Şekil 2.2 Oyuk Katot Lambasının Yapısı..... 8

Şekil 2.3 Elektrotsuz Boşalım Lambasının Yapısı……... 9

Şekil 2.4 Genel Bir Alev Atomlaştırıcı……..... 12

Şekil 2.5 Ön-Karıştırmasız Yakıcı…….. 14

Şekil 2.6 Ön-Karıştırmalı Yakıcı……. 15

Şekil 2.7 Grafit Fırının Basit Şeması…….. 15

Şekil 2.8 Massman Fırını…… 16

Şekil 2.9 A) Grafit Tüp B) Tek Oyuklu L'vov Platform C) Çift Oyuklu L'vov Platform…….… 17

Şekil 2.10 L'vov Platformda Sıcaklık-Zaman Grafiği……..…..... 17

Şekil 2.11 Sürekli Işık Kaynaklı Zemin Düzeltici Bir Atomik Spektrofotometresinin Şematik Gösterimi……..… 25

Şekil 2.12 Döteryum Lambası (D_2) İle Zemin Engellemelerinin Düzeltilmesi…….…….…. 26

Şekil 2.13 Manyetik Alanda Spektral Bir Hattın Normal Zeeman Etkisi Yarılması……..... 27

Şekil 2.14 Işın Kaynağına Manyetik Alanın Uygulandığı Zeeman AAS Tekniği…….…….. 28

Şekil 2.15 Zeeman Etkili Cihazların Genel Şematik Gösterimi..... 29

Sekil 2.16 Vanadyum kristalleri …….….. 34

Şekil 2.17 Anhidrit vanadyum kristalleri……..…. 38

Şekil 2.18 Çözünürleştirmede Kullanılan Asit Karışımları ……..... 42

Şekil 4.1 Grafit Fırınlı AAS'de Vanadyuma Ait Kalibrasyon Grafiği.…. 49

Şekil 4.2 Grafit Fırınlı AAS'de Askorbik Asitin V Absorbansına Etkisi… 52

Şekil 4.3 Grafit Fırınlı AAS'de HCl ve HNO_3' in V Absorbansına Etkisi.. 52

Şekil 4.4 Grafit Fırınlı AAS'de Askorbik Asit Konsantrasyonunun V Absorbansına Etkisi …….. 53
Şekil 4.5 Grafit Fırınlı AAS'de Askorbik Asit Varlığında V Piki ……... 54
Şekil 4.6 Grafit Fırınlı AAS'de Okzalik Asit Varlığında V Piki ……. 54
Şekil 4.7 Grafit Fırınlı AAS'de Hidroksilamin Hidro klorür Varlığında V Piki……...……. 55
Şekil 4.8 Grafit Fırınlı AAS'de Citric Asit Varlığında V Piki ……... 55
Şekil 4.9 Grafit Fırınlı AAS'de Formik Asit Varlığında V Piki …….. 55
Şekil 4.10 Grafit Fırınlı AAS'de Potasyum İyodür Varlığında V Piki….. 56
Şekil 4.11 Grafit Fırınlı AAS'de Tiyoüre Varlığında V Piki ……... 56

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo 2.1 Atomik Spektroskopide Kullanılan Bazı Alev Türleri…….. 12

Tablo 2.2 Vanadyumun Karakteristik Özellikleri ……..…… 35

Tablo 2.3 Çözünürleştirme Yöntemlerinin Karşılaştırılması ..… 44

Tablo 3.1 GFAAS ile Ölçümlerde Kullanılan Aletsel Parametreler ve Sıcaklık-Zaman Programı .……..…… 46

Tablo 4.1 V Analizi İçin Belirlenen Optimum Grafit Fırın Programı 50

Tablo 4.2 Sodyum Ditiyonit ve Askorbik Asit Varlığında 50 ppb V Sinyallerindeki Değişim …..…….. 51

Tablo 4.3 Grafit Fırınlı AAS'de Çeşitli İndirgen Maddelerin V Absorbansına Etkisi .……. 54

Tablo 4.4 Grafit Fırınlı AAS'de V Analizi İçin Tolere Edilebilir Matriks İyonları ve Derişimleri ……..……..…. 57

Tablo 4.5 Kayseri İli farklı Bölgeleri ve Kayseri Yem Fabrikasından Alınan Yem Örnekleri (Y.T. -Yalama Taşı , SRM- Standart Referans Madde, DDGS-Dried Distillers Grains with Solubles).. 58

Tablo 4.6 Kayseri İli Farklı Bölgeleri ve Kayseri Yem Fabrikasından Alınan Yem Örneklerinin Vanadyum Konsantrasyonları … 59

BÖLÜM I

1.1 GİRİŞ VE AMAÇ

İlk olarak 1970 yılında ortaya çıkan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (GFAAS) örnek ortamından kaynaklanan girişim mekanizmaları hakkında günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır. Platform ile yüksek ısıtma hızında atomlaşmanın gerçekleşmesi, atomlaşma basamağında gaz akışının kesilmesi, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlerinin alınması, matriks modifier kullanılması ve Zeeman zemin düzeltme sistemiyle girişimlerin çoğu azaltıldığı hatta yok edildiği halde yine de GFAAS'de birtakım girişimler gözlenmektedir. GFAAS'de girişimleri oluşturan nedenlerini ortadan kaldırmak ve dolayısıyla doğru analiz yapabilmek için girişim mekanizmalarının incelenmesi oldukça önemlidir. Uygun deneysel ve aletsel şartlar ancak bu şekilde belirlenebilir. Bu sayede girişim mekanizmaları ile ilgili çalışmalar önemini korumaya devam etmektedir.

Klorürler, en sık karşılaşılan ve analizi en çok etkileyen matriks türleri olduğundan literatürlerdeki çalışmaların birçoğunda özellikle bu tuzların meydana getirdiği girişim mekanizmaları konu alınmıştır. Bu çalışmada da, literatürde detaylı olarak incelenmemiş olan vanadyum elementinin GFAAS'de tayinlerine çeşitli klorür tuzlarının yapmış oldukları girişim etkileri incelenerek bu tuzlar varlığında vanadyum tayini için uygun deneysel koşullar ve aletsel parametreler belirlemek amaçlanmıştır. Bu amaçla inorganik tuzlar varlığında GFAAS'de vanadyum tayini esnasında çeşitli aletsel parametreler (piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, atomlaşma sıcaklığı, atomlaşma basamağındaki ısıtma hızı ve süresi) değiştirilerek, platformlu grafit fırınlar kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca çeşitli modifierlerin ve indirgen maddelerin kullanımının girişim mekanizmalarını ne ölçüde etkilediği araştırılmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

II.1.1. Tarihçe

Atomik spektroskopi 70 kadar metal ve yarımetalin eser düzeydeki miktarlarının tayininde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanan bir metottur [1, 2].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya'da Walsh [3] tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [4,5].

1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırıcıların bulunması ile atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı genişlemiştir [6].

II.1.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre hν enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş 1900 yılında Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$\Delta E=E_i-E_o=h\nu=hc/\lambda \qquad \text{(II.1)}$$

E_i= Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o= Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h=Planck sabiti

ν=Absorplanan ışının frekansı

c=Işın hızı

λ=Absorplanan ışının dalgaboyu

1760 yılında Lambert homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terkeden ışının şiddetinin (I) gelen ışının şiddetine (I_o) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur: [4]

$$I=I_o.e^{-xd} \qquad \text{(II.2)}$$

x ışının ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x=k.c \qquad \text{(II.3)}$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A=\log I_o/I=k.c.d \qquad \text{(II.4)}$$

A=Absorbans

I_o=Gelen ışının şiddeti

I=Ortamı terkeden ışının şiddeti

k=Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

c=Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d=Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

II.1.3. Atomik Spektrum ve Hat Genişlemesi

Plank eşitliğine göre (II.1) bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın şeklinde geri verir [7]. Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın şeklinde geri verilmesine emisyon adı verilir.

Eğer atomlar (veya moleküller) ışın tarafından uyarılacak olursa yapılan emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumlar değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [8];

1) Tabii hat genişlemesi
2) Doppler genişlemesi
3) Basınç genişlemesi
4) İnce yapı genişlemesi

II.1.3.1. Tabii Hat Genişlemesi

Kuantum fiziğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1-E_2 geçişine ait enerji seviyeleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliğine (belirsizliğine) sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı $(\Delta E_1+\Delta E_2)$ mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Heisenberg Belirsizlik Kuralına göre E_1 ve E_2 seviyelerindeki belirsizliklere karşı gelen ΔE_1 ve ΔE_2 değerleri, atomların E_1 ve E_2 seviyelerindeki ortalama alıkonma süreleri olan Δt_1 ve Δt_2 ye

$$\Delta E_1.\Delta t_1=h/2\pi \qquad \text{(II.5)}$$

$$\Delta E_2.\Delta t_2=h/2\pi \qquad \text{(II.6)}$$

eşitliklerine göre bağlanabilir. E_1 ve E_2 arasındaki geçiş için tabii hat genişliği (veya toplam belirsizlik),

$$\Delta E=(1/\Delta t_1+1/\Delta t_2).\ h/2\pi \qquad \text{(II.7)}$$

veya

$$\Delta \nu_N=(1/\Delta t_1+1/\Delta t_2).\ 1/2\pi \qquad \text{(II.8)}$$

şeklinde yazılabilir. Atomik absorpsiyonda alt seviye kararlı olduğundan alıkonma süresi Δt_1 sonsuzdur. Bu durumda,

$$\Delta \nu_N=(1/\Delta t_2).\ 1/2\pi \qquad \text{(II.9)}$$

olur. (II.9) eşitliğine göre E_1-E_2 geçişi için bulunacak olan tabii hat genişliği 10^{-5} nm mertebesindedir ve diğer etkenlerin yanında oldukça küçüktür [8].

II.1.3.2. Doppler Genişlemesi

Atomların ısısal hareketlerinden kaynaklanır. Absorpsiyon frekansı absorplama yapan atomların ışın kaynağına göre olan hareketlerine bağlıdır. Eğer hareket kaynağa doğru ise absorpsiyon frekansı azalır; aksi yöne ise artar. Kaynağa göre hızı olmayan atomlar ise Doppler genişlemesinden etkilenmezler ve bunların absorpsiyon hat genişliği başka bir genişletici etki yoksa tabii hat genişliği kadardır. Eğer bir gaz sistemi içindeki atomların hepsi gazın belirli bir yöndeki hareketi nedeniyle aynı yönde eşit hıza sahipse absorpsiyon hattının genişliği değişmez fakat hareket yönüne bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek frekanslara kayar. Buna karşılık atomlar Maxwell hız dağılımına uygun olarak gelişigüzel hareket ediyorlarsa hat genişler fakat yeri değişmez; yani gaz sistemi içinde hareket eden atomların absorpsiyon hattı, tabii frekans hattı etrafında simetrik olarak genişler. Eğer ν_o frekansında absorpsiyon yapacak olan atomlar ışık kaynağından aksi yöne doğru v hızıyla (ışın kaynağına doğru –v hızıyla) hareket ederlerse, Doppler kuralına göre $\nu_o$yerine $\Delta\nu_D$ kadar kayma yaparak ν_D frekansında absorplar. Doppler yarı genişliği,

$$\Delta \nu_D=2\nu_o/c(2(\ln 2)\ RT/M)^{1/2} \qquad \text{(II.10)}$$

veya

$$\Delta\nu_D = 7{,}16 \times 10^{-6} \nu_o (T/M)^{1/2} \qquad \text{(II.11)}$$

eşitliğine göre verilir.

M= Absorpsiyon yapan atomun atom ağırlığı

T= Mutlak sıcaklık

c=Işın hızı

II.1.3.3. Basınç Genişlemesi

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle çarpışmasıdır. Bu çarpışma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basınç genişlemesi, yabancı gazın molekül ağırlığına, absorplama yapan atomun atom ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır.
Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

II.1.3.4. İnce Yapı Genişlemesi

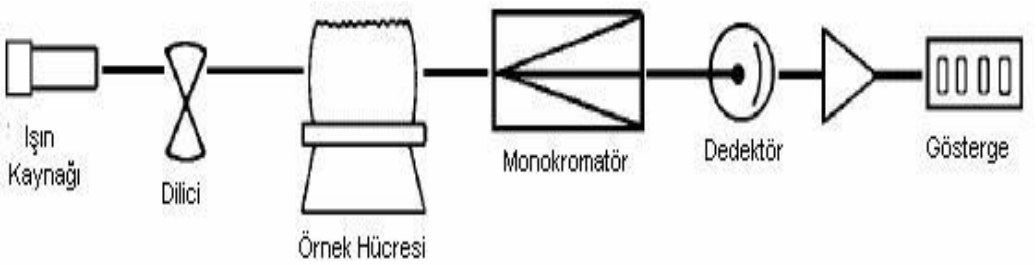
Çekirdek spininin sıfırdan farklı olması ve/veya çeşitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya çıkar. Böylece her hat birbirine çok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır.
Çekirdek spin momentiyle elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarılır. İnce yapı yarılması 10^{-3}-1 cm^{-1} mertebesindedir.

II.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

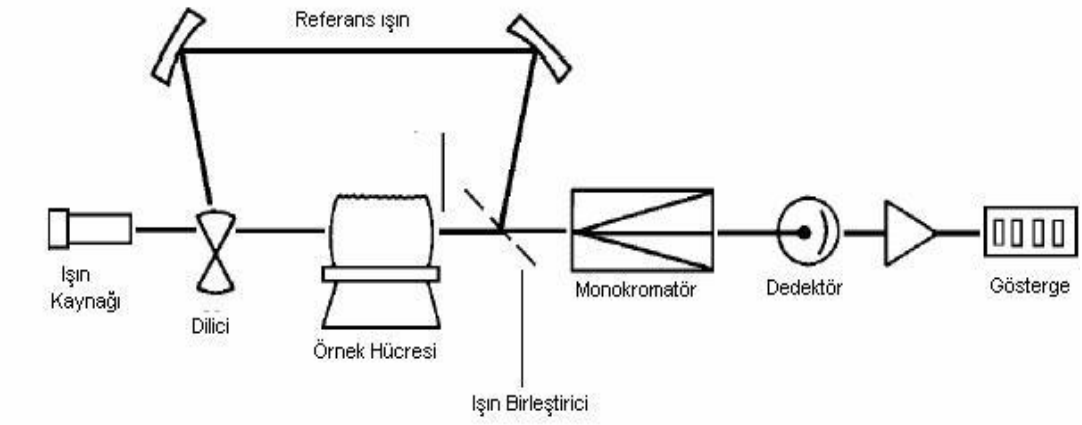
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel komponentleri: analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir [1, 4, 9].
Şekil II.1' de tek yollu ve çift yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri

gösterilmektedir.

(a)



(b)



Şekil 2.1 Tek Işın Yollu (a) ve Çift Işın Yollu (b) AAS Cihazlarının Şematik Gösterimi

II.1.4.1. Işın Kaynakları

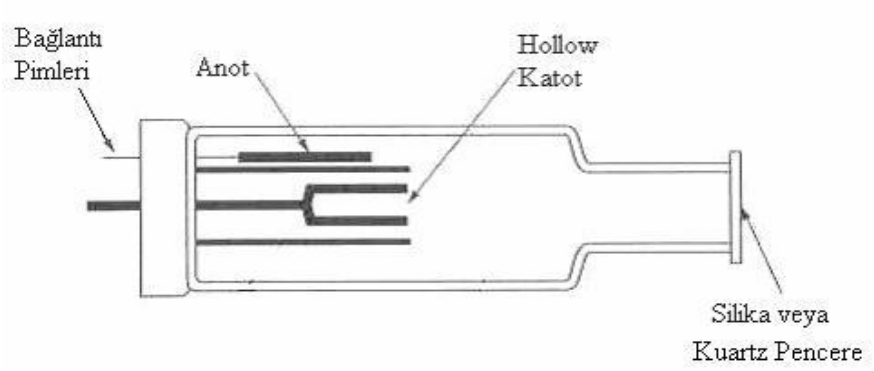
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir. AAS'de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

1) Oyuk katot lambaları
2) Elektrotsuz boşalım lambaları
3) Yüksek ışımalı lambalar
4) Sürekli ışın kaynakları

1.a. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir [10].

Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil II.2). Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı 3-5 mm'dir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 2.2 Oyuk Katot Lambasının Yapısı

Eğer lambadaki anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden koparak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallerin de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

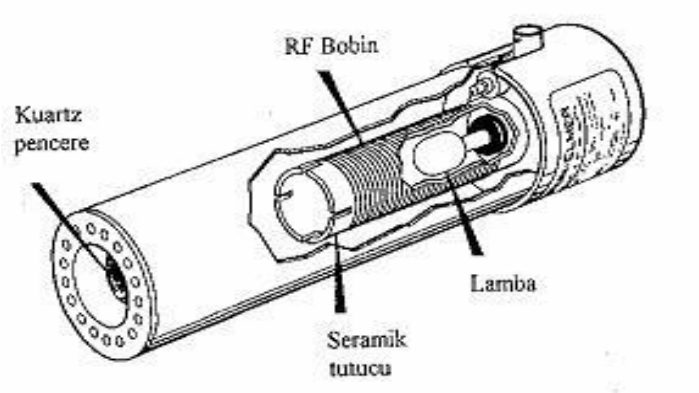
Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler.

1.b. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler.

Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0.5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watt'a kadar bir güçle uyarılır (Şekil II.3).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır [9].



Şekil 2.3 Elektrotsuz Boşalım Lambasının Yapısı

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

1.c. Yüksek Işımalı Lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışıma yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

1.d. Sürekli Işın Kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışıma yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar) ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [11-14].

II.1.4.2. Atomlaştırıcılar

Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS'de

bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. 1970 yılına kadar örnek atomları ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti aleve püskürtülmüştür [1, 4].

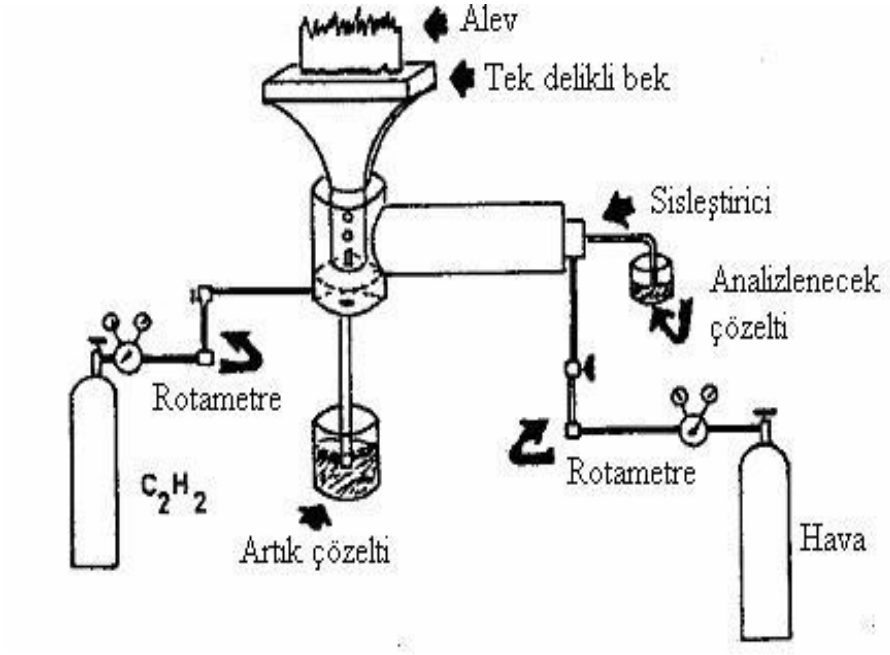
Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır. Atomlaştırıcılar ticari olarak alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır:

2.a. Alevli Atomlaştırıcılar (FAAS) [2, 15]

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil II.4). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır.

Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO_2, C, H_2O, O_2, H_2, H, OH, NO, NO_2 gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil II.4'de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorbans ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını



Şekil 2.4 Genel Bir Alev Atomlaştırıcı

sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da örnekteki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen yada indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS'de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır.

Tablo II.1'de AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 2.1 Atomik Spektroskopide Kullanılan Bazı Alev Türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Maksimum Sıcaklık °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650

Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azotprotoksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir.

Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler cihazın el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her örnek için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır.
Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.

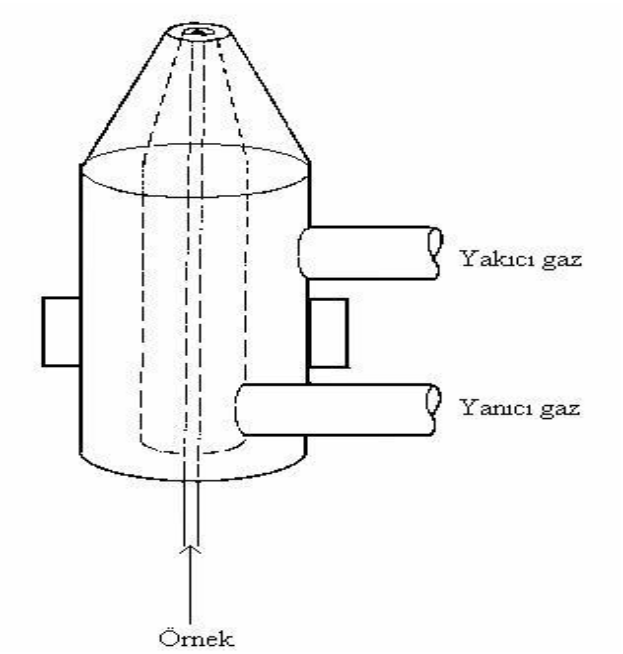
AAS'de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

1) Ön-karıştırmasız (turbulent) yakıcılar
2) Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

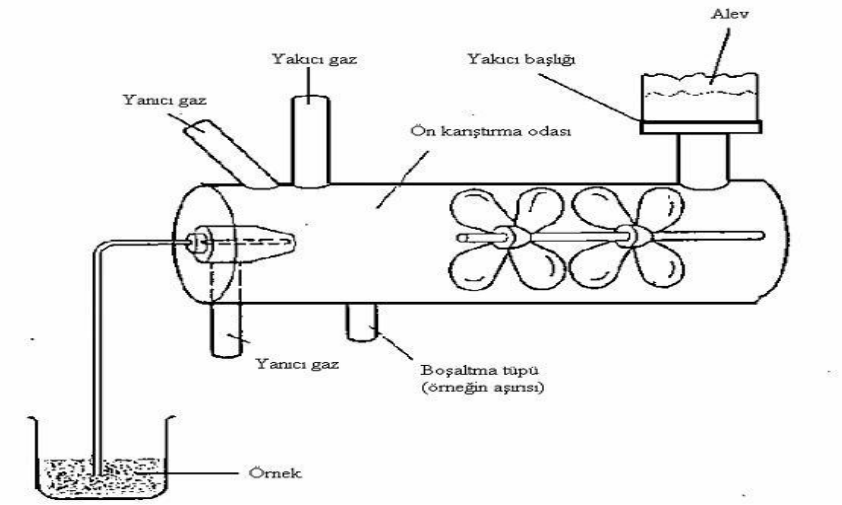
Ön-karıştırmasız yakıcılarda, örnek çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil II.5). Bu yakıcıların avantajı, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığı için patlama olasılığı ortadan kalkar ve çabuk alev alan gazların güvenli bir şekilde kullanılmasını mümkün kılar. Dezavantajı ise, aleve büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerein emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırır. Bu da kararsız bir okumayla sonuçlanır. Örnek damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS' de nadir kullanılır.

Ön-karıştırıcılı yakıcılarda ise örnek çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş örnek ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve aleve sadece çok küçük örnek damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip aleve göndermektir. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile aleve ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır (Şekil II.6).

Ön-karıştırmasız yakıcılarda aleve daha fazla örnek girer. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamalar oluşabilir.



Şekil 2.5 Ön-Karıştırmasız Yakıcı

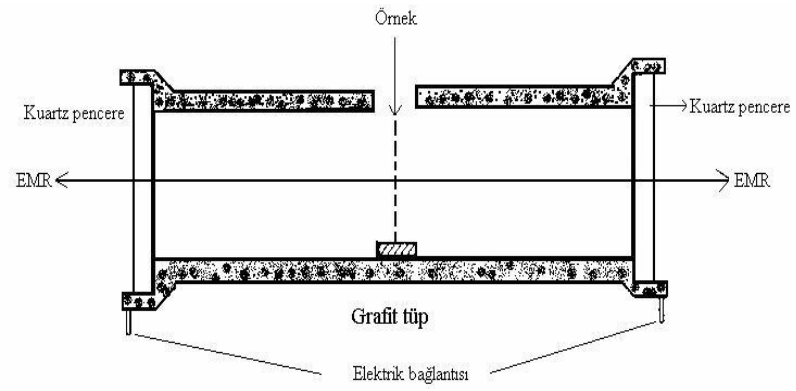


Şekil 2.6 Ön-Karıştırmalı Yakıcı

2.b. Elektrotermal Atomlaştırıcılar (ETAAS) [1, 2, 15-24]

Elektrotermal atomlaştırıcılar, gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüplerdir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, dirençle ısıtılan grafit tüptür. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Şekil II.7'de grafit tüplü bir fırının basit bir şeması görülmektedir.

Bu fırınlarda örneğin grafit tüpe enjekte edildiği küçük bir delik bulunmaktadır. Kaynaktan gelen ışın tüpün içersinden geçer. Bu fırınlarda örneğin atomik türlerinin fırın duvarlarına difüzlenmesini önlemek için genellikle pirolitik grafit ile kaplanır. Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılmasıyla hazırlanır. Ayrıca fırın oksidasyona karşı Ar veya N_2 ile korunur.

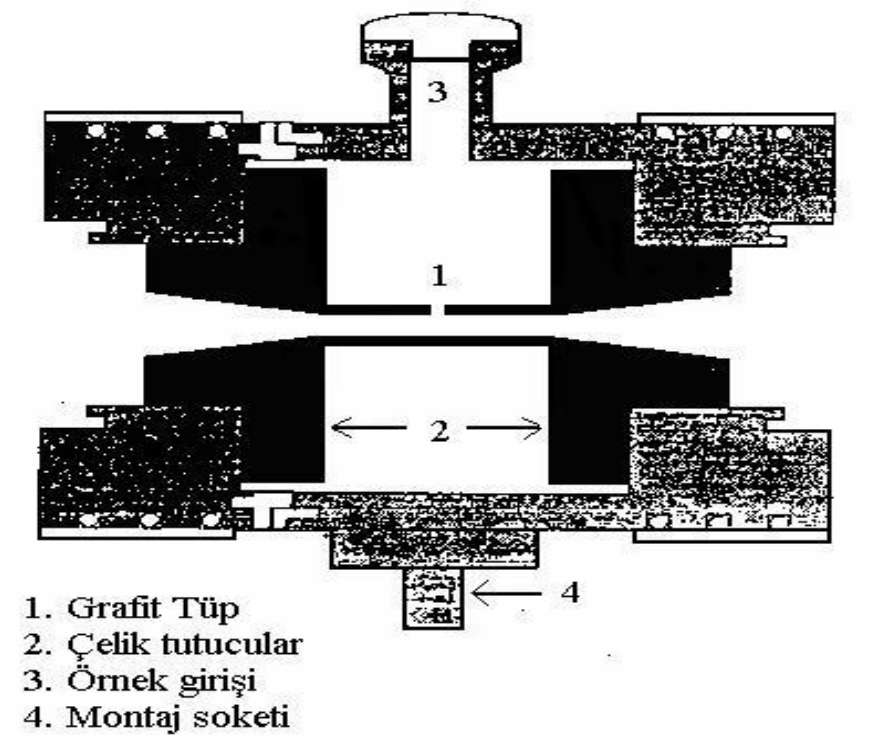


Şekil 2.7 Grafit Fırının Basit Şeması

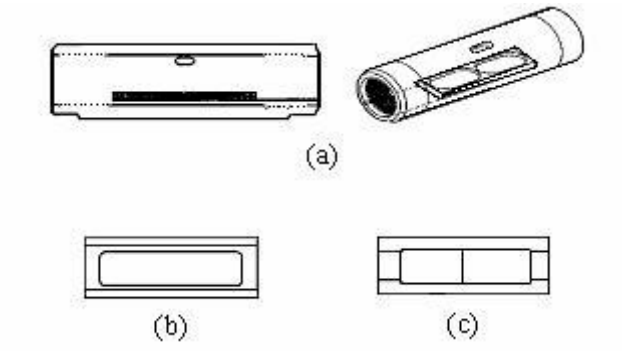
Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasa çıkmıştır. Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır (Şekil II.8). Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir.

Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda olmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları meydana gelmektedir.

Bu tür fırınlarda oluşan atomların %60'nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 2500^{o} C ile 800^{o} C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür. Bu problemleri ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler (Şekil II.9).

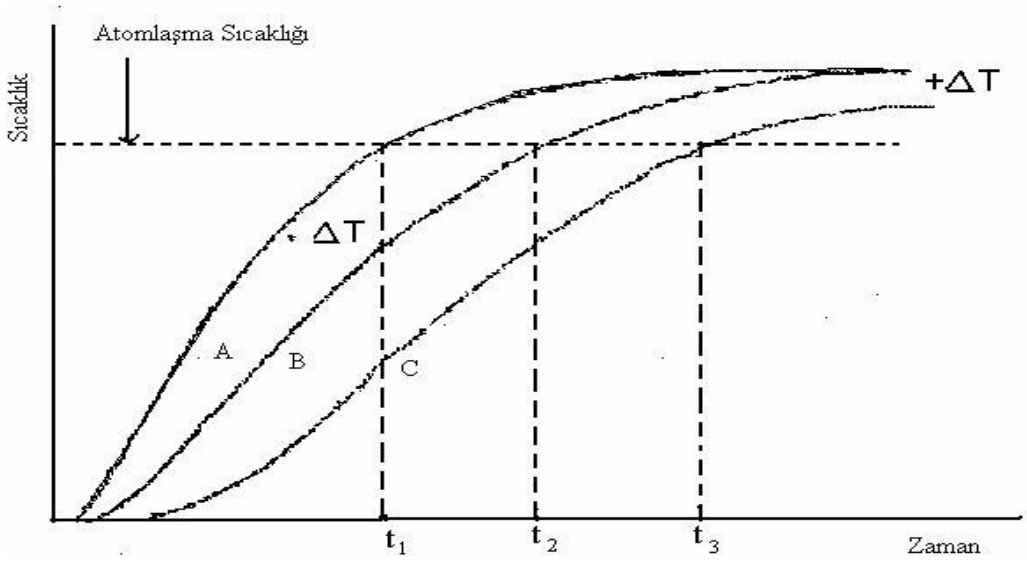


Şekil 2.8 Massman Fırını



Şekil 2.9 a) Grafit Tüp a) Tek Oyuklu L'vov Platform c) Çift Oyuklu L'vov Platform

Grafit tüp atomlaşma basamağında hızlı bir şekilde ısıtıldığında önce tüp yüzeyi ohmik dirençle daha sonra yüzeyle temasta olan gaz fazı iletim ve konveksiyonla ve en son olarak platform yüksek sıcaklıkta ışıma yapan fırın duvarından yayılan radyasyonla ısınır. Bu durumda çok daha yavaş ısınan platform sıcaklığı tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklıklarının gerisinde kalır. Sonuç olarak örneğin platform üzerinden atomlaşması tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklığını analit atomlaşma kararlı sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek daha yüksek ve kararlı bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür (Şekil II.10).



Şekil 2.10 L'vov Platformda Sıcaklık-Zaman Grafiği (A:Tüp duvarının sıcaklığı B: Gaz fazının sıcaklığı C: L'vov platformun sıcaklığı)

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik atomlaşma basamağında hızlı ısıtma ve gaz akışının kesilmesi, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlendirme, pirolitik (kaplı) grafit platform ve tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir.

Genellikle 10-50 µl arasındaki sıvı örnek, örnek verme oyuğundan, soğuk tüpün içine (tüp duvarlarına) veya tüpün içindeki platforma verilir. Bu amaçla otomatik pipetler veya daha yaygın olarak otomatik örnekleyiciler (autosampler) kullanılmaktadır. Tüp daha sonra programlanabilir bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Grafit fırın sıcaklık programı farklı amaçlar için düzenlenmiş çok sayıda basamak içermektedir:

1) Kurutma Basamağı: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30s) 110°C 'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.

2) Piroliz (Ön atomlaşma) Basamağı: Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1200°C arasında değişir.
Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.

3) Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının oluştuğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5s) 2000-3000°C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

4) Temizleme Basamağı: Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır.

5) Soğutma Basamağı: Bu basamakta oda sıcaklığına kadar fırın soğutulur.Her basamak gerekirse birden fazla sıcaklık programı içerecek şekilde optimize edilmelidir.

Grafit fırınlı atomlaştırıcıların üstünlüklerini şu şekilde sıralanabilir:

1) Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum ppb seviyelerinde çok sayıda elementin örneğin derişikleştirilmesine gerek duyulmadan tayinini sağlar (ultraeser analiz) .
2) 5 ile 50µl gibi oldukça küçük örnek miktarı ile çalışılır. Bu durum çok küçük miktarlardaki örneklerle çalışma imkânı sunar (mikroanaliz).
3) Sıvı örneklerin tamamıyla çözelti olması gerekmemektedir. Grafit fırın, homojen süspansiyonların ve emülsiyonların analiz edilmesi için de kullanılmaktadır.
4) Plastikler, tırnaklar, saç parçaları, toz haline getirilmiş bitki örnekleri, dokular ya da kaya gibi katı örnekler uzun bir ön işleme tabi tutulmadan analiz edilebilmektedir.
5) Yanıcı bir gaz kullanılmadığı için daha güvenlidir. Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

Bütün bu avantajlara rağmen grafit fırın, alev tekniğinin yerini her zaman alamaz. Eğer örnek yüksek konsantrasyonda element içeriyorsa ve çözelti halinde ise bilinen alev teknikleriyle tayin yapmak daha doğrudur. Grafit fırın bu durumda avantajlı değildir. Örnek içinde en çok bulunan bileşen analiz edilmek isteniyorsa, örneğin bir kaya örneğinde silikon tayini gibi, grafit fırının yüksek duyarlılığı nedeniyle bu yöntem kullanılmaz.

II.1.4.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir. [4]

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır.

Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir.

II.1.4.4. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir. [4]

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen dalga boyu 193,7nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1nm (Cs)'dir.

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda doğru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar.

Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme (veya kazanç) anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar. Ancak dinotlar arası gerilim artışı karanlık akımın ve

fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın düşmediği zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım "karanlık akım" olarak adlandırılır.

II.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde, kantitatif analiz için iki yöntem kullanılır.[1, 15]

II.1.5.1. Lineer Kalibrasyon Yöntemi

Analiz edilecek elementin saf bir bileşiğinden hazırlanmış, konsantrasyonları tam olarak bilinen bir dizi standart çözeltinin absorbansları ölçülür. Konsantrasyon değerleri x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Elde edilen bu grafiğe "kalibrasyon grafiği" denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bu bölgeye "çalışma aralığı" denir. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı koşullar altında içindeki analat konsantrasyonunu bilinmeyen örnek çözeltisinin absorbansı ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak örnek çözeltisi içindeki analat miktarı belirlenir. Elde edilen ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi çok önemlidir. Standartlar için okunan değerlerin lineerlik bölgesinde olup olmadığı mutlaka kontrol edilmelidir Bu kontrol standartları seyrelterek okunan absorpsiyon azalmasının bu seyreltme ile orantılı olup olmadığına bakılarak yapılır. Eğer ilk hazırlanan örnek çözeltisinin absorpsiyon değeri hazırlanan standartlardan daha yüksek çıkarsa örnek uygun seyreltme oranları ile lineerlik sınırına ulaşılır. Çünkü çeşitli nedenlerden dolayı Lambert-Beer kanunundan sapmalar gerçekleşir. Bu sapmalardan en önemlisi yüksek konsantrasyonda tanecikler arasında meydana gelen itme-çekme kuvvetleri nedeniyle enerji seviyelerinde değişiklik olur ve tanecikler gönderilen ışığı absorplayamazlar

.

II.1.5.2. Standart Ekleme Yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde örnekteki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analatın hassasiyetinin değişmesi halinde örnekteki ve standartlardaki analat absorbanslarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur.

Bu nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analatların aynı bileşimde olması istenir. Ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Genellikle örneğin bileşimi tam olarak bilinmez. Bilinse bile matriks ile aynı bileşimdeki standartları hazırlamak için kullanılacak ve analatı eser olarak dahi içermeyen çok saf reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaz veya bu çok masraflı olacaktır. Bu nedenle, tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde analatın örnek matriksindeki standardını hazırlamak için standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra balonjojelere eşit hacimlerde alınır.

Birinci kısım balon jojenin hacmine seyreltilip absorbansı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (ya farklı konsantrasyonlarda eşit hacimde veya eşit konsantrasyonda farklı hacimlerde) standart analat çözeltisi ilave edilir ve balonjoje hacmine tamamlanarak absorbanslar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analat konsantrasyonunu verir. Bu yöntemin başarısı analatın örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır. Örneğin; örnekteki analat organik bileşiği halinde ancak standart olarak kullanılan analat inorganik bileşiği halinde ise ve bunların uçuculukları, kararlılıkları ve atomlaşma verimleri farklı ise sonuçlar hatalı olacaktır. Benzer farklı davranış aynı elementin farklı değerlikli türleri içinde geçerlidir.

II.1.6. Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki gruba ayrılır. [1, 9]

II.1.6.1. Spektral Girişimler ve Düzeltilmeleri

Çalışılan dalga boyundaki ışının analat atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından

absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS'de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz.

Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analat dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar.

Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fırında yapılan analizlerde örnekte bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrışmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri de ışının saçılmasına neden olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon+saçılma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tanımlanır. Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya saçılan) ışın miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin çıkarılmasıyla elde edilir. [4, 7, 25, 26]

Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından ışının saçılması ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıklı alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcılı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde ışın yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir.

Grafit fırın tekniğinde ise matriks modifikasyonu ile spektral girişimler azaltılabilir. Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek (matriks modifier) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırım gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve örnek ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin

hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir. Bu işlem pratikte çok kullanılmaz. Çünkü sentetik olarak blank numune hazırlanması her bir bileşenin yüksek saflıkta olması gerektiğinden oldukça zordur. Ayrıca örnekten örneğe bileşenlerin kompozisyonu farklılık gösterir. Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- Çift Hat Yöntemi
- Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi
- Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yöntemi
- Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

6.a. Çift Hat Yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra tayin elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür. Çift hat yönteminin otomatik ve hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltmesi için dalga boyu seçilir. Bu yöntemde karşılaşılan sorunlardan biri en uygun ve yakın dalga boyunu bulmaktır. Özellikle grafit fırında zemin sinyalinin sabit olmaması yöntemin başarısını engeller.

6.b. Self Absorpsiyonla Zemin Düzeltme Yöntemi

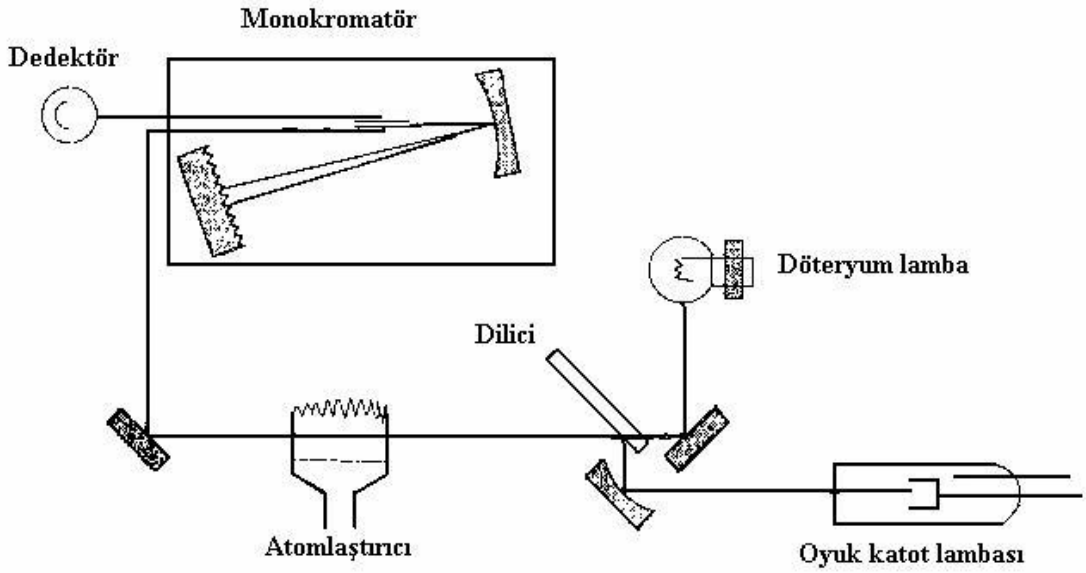
Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması

için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300µs yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

6.c. Sürekli Işın Kaynaklı Zemin Düzeltme Yöntemi [25]

Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışıma yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0.2-0.7nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür. Şekil II.11'de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.

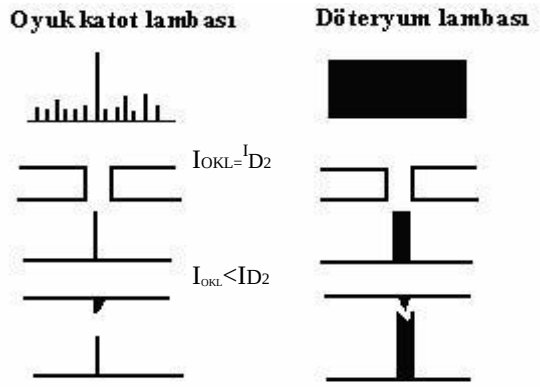


Şekil 2.11 Sürekli Işın Kaynaklı Zemin Düzeltici Bir Atomik Spektrofotometresinin Şematik Gösterimi

Şekil II.12'de döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen

ışının örnek atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir.

Sürekliışının absorbansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorbansından (zemin+atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorbans değerleri elde edilmiş olur.



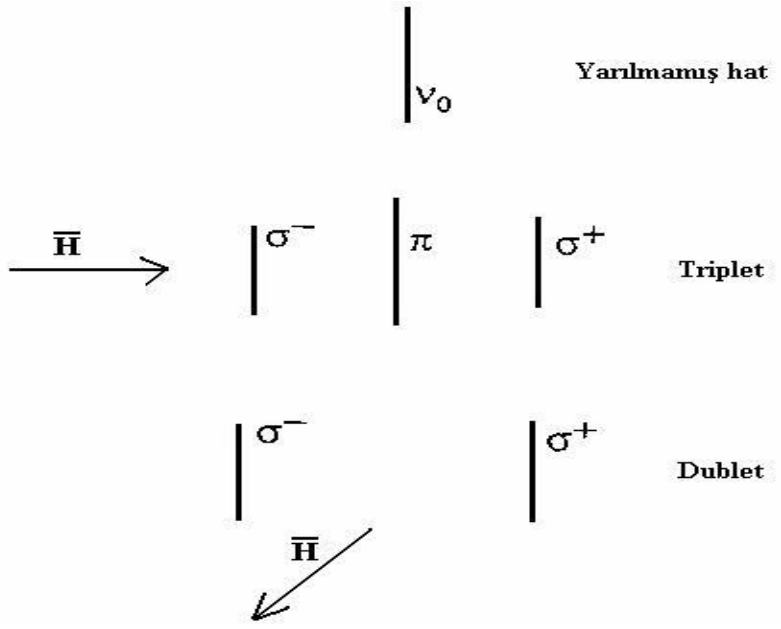
Şekil 2.12 Döteryum Lambası (D_2) İle Zemin Engellemelerinin Düzeltilmesi

6.d. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemi

Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılması olayına "Zeeman etkisi" denilir. Bileşenlerin sayısı elemente bağlı olarak değişmektedir. Zeeman etkisi, normal Zeeman etkisi ve anormal Zeeman etkisi olmak üzere iki grupta toplanır.

Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılır (Şekil II.13). Merkez bileşen, π, manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen σ^+ ve σ^- merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene yarılması sadece singlet hatlı atomlarda (s=0 olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır.

Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani π ve σ bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. σ bileşenlerinin dalgaboyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 2.13 Manyetik Alanda Spektral Bir Hattın Normal Zeeman Etkisi Yarılması

Işın kaynağına yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanırsa σ bileşenleri bir elektrotermal atomlaştırıcı veya alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharların absorpsiyon profilinin dışına kaymaktadır. Böylece rezonans hattın oluşan π bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken σ bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile π ve σ bileşenlerini monokromatörden geçirir. π ve σ bileşenlerinin absorbanslarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Şekil II.14).

Bu tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

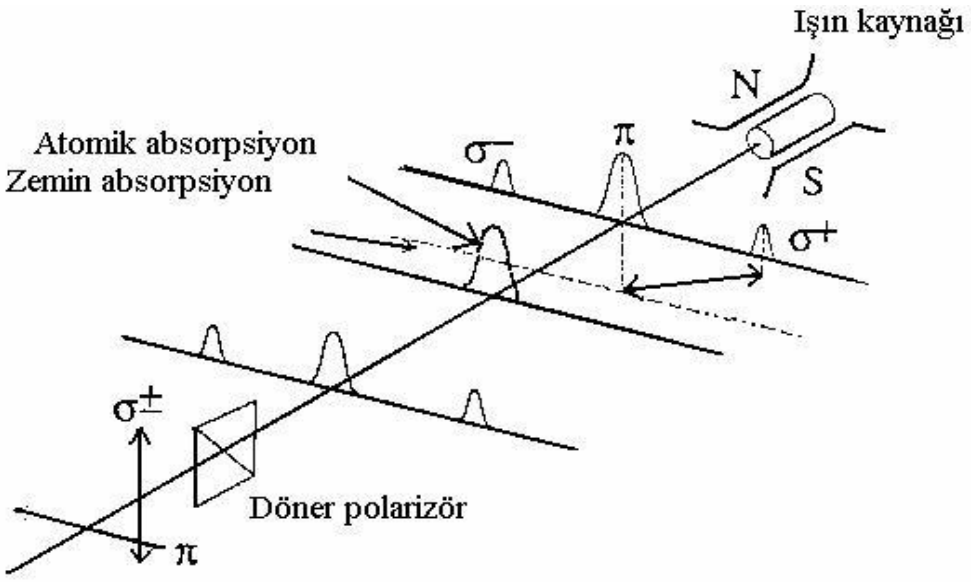
- Sadece bir ışın kaynağı kullanılır
- Sadece UV bölgesinde çalışan zemin düzeltici ışın kaynakları ile sınırlı değildir.

Dezavantajları ise:

- Sıradan atomik absorpsiyon spektrometrelerindeki gibi ışın kaynağından gelen başka

hatlar olmamalıdır.

- Özellikle zemin değerinin büyük olduğu durumlarda zayıf düzeltme olacağından, zemin değeri doğrudan ölçülmez.
- Kuvvetli manyetik alanda oyuk katot lambasını çalıştırmak çok zordur. Bu nedenle özel ışın kaynaklarına ihtiyaç duyulur. Ticari aletlerde bu yöntem pek sık kullanılmaz.



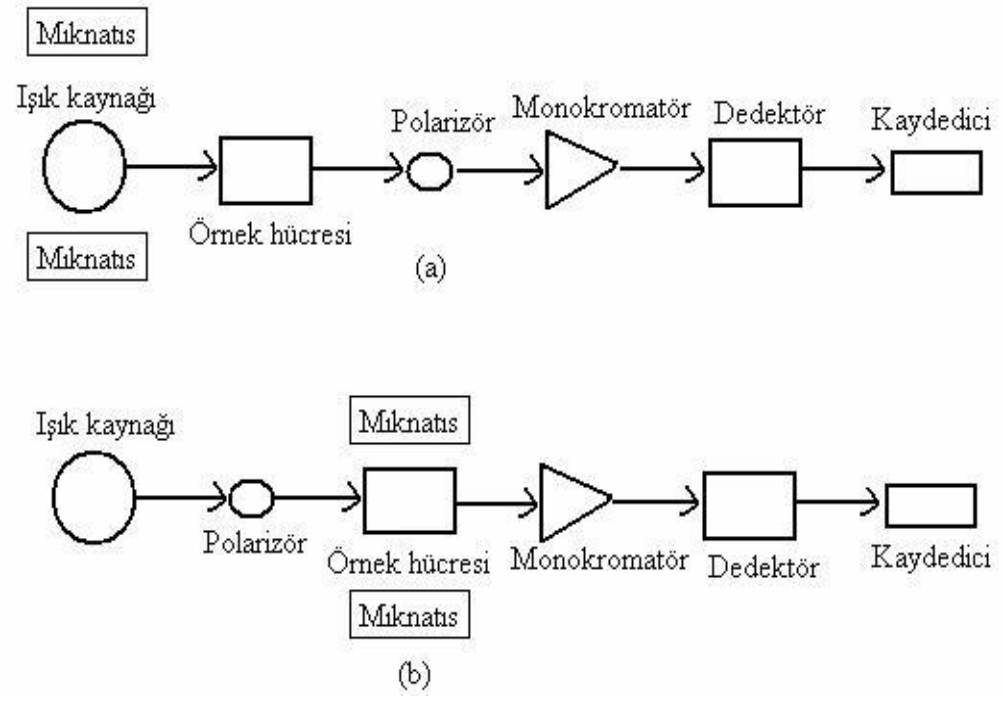
Şekil 2.14 Işın Kaynağına Manyetik Alanın Uygulandığı Zeeman AAS Tekniği

Diğer bir Zeeman düzeltme yönteminde ise manyetik alan, ışın kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı veya alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel veya dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının π bileşeni tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri ile çalışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu sözkonusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbansların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir.

Diğer bir yöntemde ise atomlaştırıcıya kesikli olarak manyetik alan uygulanır. Fırın içindeki analiz elementine ani bir manyetik alan uygulanacak olursa atomik ve zemin

absorpsiyonu ölçmek için primer rezonans hattın kullanılmasıyla ideal zemin değeri gözlenir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda ise atomik ve zemin absorpsiyonu birlikte ölçülmüş olur. Böylece atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri orijinal rezonans hattan kayma yapar ve polarizör ile π bileşenine engel olunur. Böylece sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. İki okuma değeri arasındaki fark atomik absorpsiyona eşittir. Atomlaştırıcıya uygulanan Zeeman düzeltme yönteminde hem moleküler hemde atomik absorpsiyon aynı dalga boyunda ölçülür. Bu nedenle atomik absorpsiyon hattında moleküler absorpsiyonun ani değişimi nedeniyle diğer düzeltme yöntemlerinde ortaya çıkan hatalar bu yöntemde gözlenmez.

Zeeman etkisinin ışın kaynağına veya atomlaştırıcıya uygulanışı Şekil II.15'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.15 Zeeman Etkili Cihazların Genel Şematik Gösterimi ((a)-Işın Kaynağına Manyetik Alanın Uygulanışı (b)-Atomlaştırıcıya Manyetik Alanın Uygulanışı)

II.1.6.2. Spektral Olmayan Girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Atomik absorpsiyon spektrometrisi numune ve referans absorbanslarının

karşılaştırılması prensibine dayanan bir yöntem olduğundan örnek içindeki analiz elementinin davranışının referansınkinden farklı olması girişime neden olur. Ancak oluşan bu girişimlerin nedeni tam olarak belli değildir.

Fiziksel girişimler olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve aleve ulaşan örnek miktarı, aerosol boyutu ve örnek buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler örnek absorbansının referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler. Grafit fırınlı atomlaştırma tekniğinde örneğin grafit tüpe sürekli püskürtülmesi işlemi olmadığından bu tür girişimlere hiç rastlanmaz. Sadece hidrür tekniğinde, büyük miktardaki örneğin ya da köpüğün arasından hidratın uzaklaşmasında gecikme olduğunda bu tür girişimler gözlenebilir. Aynı durum soğuk buhar tekniğinde, civanın serbest hale geçmesinde de geçerlidir. Ayrıca örnekteki çözücünün fiziksel özelliklerinin (viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi) mükemmel olmaması nedeniyle örneğin enjeksiyon sırasında ayarlanan değerden farklı hacimde çözelti aktarılması veya çözücünün standart için ayarlanan program kullanıldığında kuruyamaması veya sıçrayarak kuruması gibi nedenlerle girişimler gözlenebilir. [15, 25]

Çözücünün buharlaştırılması ve ön atomlaşma sırasında analiz elementinin yeni bir kimyasal bileşiğe dönüşmesi ve bu bileşiğin atomlaşma öncesi moleküler veya atomal halde fırından uzaklaşması sonucu oluşan girişimler yoğun faz girişimleri olarak adlandırılır. Grafit fırın tekniğinde gözlenen yoğun faz girişimleri özellikle matriks varlığında analiz elementinin daha düşük sıcaklıkta atomlaşması sonucu kayıpların oluşmasına neden olur. Alevde ise bu tür girişimler analiz elementinin buharlaşma hızındaki değişikler sonucu oluşur ve katı buharlaşma girişimleri olarak adlandırılır.
Gaz fazı girişimleri ise ya analiz elementinin matriksle buhar fazda daha zor ayrışan bir bileşiği halinde olması veya oluşan atomların gaz fazında matriks bileşenleri ile reaksiyona girmesidir. Grafit fırındaki taşıyıcı gaz ile ya da alev gazları ile analiz elementi atomlarının reaksiyonu bir girişime neden olmazken bu tip reaksiyonlarda bir matriks bileşeninin gaz faz girişimlerine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu durum sinyalin küçülmesine neden olur. Gaz faz girişimleri, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluştuğundan atomlaşma sıcaklığı

düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat sıcaklık düşürüldüğünde de birçok element atomlaşamadığından bu yol tam bir çözüm değildir.

Genel olarak spektral olmayan girişimler örnek ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda örnek ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynı derecede olması nedeniyle hiçbir girişim gözlenmeyecektir. Bununla birlikte pratikte bu ideal duruma nadiren rastlanır. Bunun için hem matriks bileşenlerinin hem de örneğin çözülmesi sonucu analatın hangi kimyasal bileşiği olarak bulunduğunun tam olarak bilinmesi gerekir. Ayrıca referans çözelti hazırlanırken yüksek saflıkta reaktiflerin kullanılması gerekmektedir.

Özellikle alev tekniğinde ana matriks bileşeninin benzemesi ve aynı çözücünün kullanılması yeterlidir. Hatta rutin analizler doğrudan basit referans çözeltilere karşı yapılabilmektedir. Örneğin kompozisyonu tam olarak bilinmiyorsa veya aynı matriks standartlar için hazırlanamıyorsa standart ekleme metodu tavsiye edilmektedir. Grafit fırın tekniğinde ligandların ve kimyasal bağların bir elementin termal davranışı ve uçuculuğu üzerine etkisi olduğu için ilave edilen element farklı bir kimyasal bir bileşiği olarak bulunuyorsa davranışı örneğin davranışından tamamen farklı olabilir, bu durumda girişim yok edilemeyecektir.

Bu yöntemin sınırlamaları daha önce bölüm II.1.5.2'de tartışılmıştır. İdeal olarak standart ekleme metodu alev tekniğinde gözlenen fiziksel girişimler gibi girişimleri yok etmekte kullanılır. Öte yandan iyonizasyon konsantrasyona bağlı olduğundan standart ekleme yöntemi bu girişim için çare değildir. İyonlaşma girişimlerini elimine etmek için standartlara ve örneğe kolayca elektron veren yani iyonlaşma enerjisi düşük bir element eklenerek ortamın elektron basıncı arttırılır ve analatın iyonizasyon denge reaksiyonu bastırılarak daha az iyon oluşturması sağlanır. Diğer yöntem sıcaklığın düşürülmesidir ancak analat içeren moleküllerin parçalanmasını engeller ve gazı fazı birleşme reaksiyon verimini arttırır. Grafit fırın tekniğinde, gaz faz girişimlerinin ve buharlaşmanın yok edilmesi ya da azaltılması için matriks modifikasyonu çok sık kullanılır. Bu amaçla analiz elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için standartlara ve örnek çözeltisine bir reaktif ilave edilerek ya analiz edilecek elementi daha az buharlaşabilen bir şekle dönüştürülür ya da matriks bileşenlerini daha

uçucu hale getirilir. Böylece daha yüksek ön atomlaşma sıcaklığı uygulanarak analiz elementi henüz buharlaşmadan önce girişimlere neden olabilecek matriks bileşenlerinin ortamdan ayrılması sağlanır.

II.2. VANADYUM

Vanadyumun varlığı ilk kez 1801 yılında, ispanyalı mineralojist Manuel Del Rio tarafından Meksika'da, kursun vanadat cevheri üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda keşfedilmiştir. Manuel Del Rio'nun vanadyuma verdiği ilk isim "kahverengi kursun (Brown lead)" olarak kayıtlara geçmiştir. Manuel Del Rio daha sonra bu elementin ısıtıldığında kırmızı bir renge dönüştüğünü keşfetmiş ve kahverengi kursunu "kırmızı" anlamına gelen "eritronyum (erythronium)" olarak yeniden adlandırmıştır.

1831 yılında İsveçli fizikokimyacı Nils Gabriel Sefstrom, demir çelik cüruflarında vanadyumun varlığını fark etmiş ve İskandinavya mitolojisinde adı geçen güzellik ve bereket tanrıçası Vanadis'den esinlenerek bu metalin adını vanadyum (vanadium) olarak değiştirmiştir. Henry Roscoe, 1867-1869 yıllarında vanadyum di kloritden (VCl_3) hidrojen ile indirgeyerek toz vanadyum metali elde etmiştir. Metalik vanadyumu diğer vanadyum türlerinden ayıran ve metalik vanadyumu keşfeden ilk kişi olması ile literatürde yerini almıştır. Marden ve Rich vanadyum pentoksiti (V_2O_5), kalsiyum metaliyle indirgeyerek ilk düktil yapıdaki vanadyumu elde etmişlerdir. Vanadyum-alaşımlı çelik üretim ilk kez 1903 yılında İngiltere'de 18 ton kapasiteli bir tesiste gerçekleştirilmiştir.

1900'lü yılların basında vanadyum yalnızca peruva patronitinden elde edilmekteydi. Bu yataklar tüketildiğinde Güney Afrika'da, Namibya ve Zambiya'da bulunan deskloyizit yatakları isletilmeye başlanmıştır. 2. Dünya savasından sonra Colorado Platosu'nda bulunan ve karnotit içeren karasal sedimanter uranyum yatakları ile denizel sedimanter vanadyum içerikli fosfat yatakları önem kazanmıştır. Ayrıca Yeellirie'de, Batı Avustralya'da ve Fergana Havzası'nda, Kırgızistan, Tacikistan ve Özbekistan'da uranyum ve vanadyum rezervleri bulunmaktadır. 1950'li yılların ortalarına doğru titanomagnetitlerin bulunarak islenmeye başlaması ile vanadyum kazanımında büyük bir artış başlamıştır. Bu tür hammaddelerden vanadyum, doğrudan kazanım

yöntemleriyle kazanılmakta, ya da vanadyum içeriği yüksek olan cüruflar, vanadyum içerikli pik demir üretimi için kullanılmaktaydı.

Bu gelişme öncelikli olarak Finlandiya'da uygulanmaya başlanmış, daha sonra bunu Güney Afrika ile Norveç ve Sili gibi küçük üreticiler izlemiştir. 1960 ve 1970'li yılların başlarına kadar sırasıyla Sovyetler Birliği ve Çin gibi ülkelerde de büyük miktarlarda titanomagnetit üretimi gerçekleşmiştir. Vanadyum içerikli titanomagnetit yatakları magmatojenik merkezli yataklardır ve dünyanın birçok bölgesinde oluşumları gözlenmektedir. Su ana kadar islenen en önemli yataklar Güney Afrika'daki Bushveld maden yatağı, Rusya'da Ural Dağları'nda bulunan Katschkanor yatağı, Çin'in Sichwan eyaletinde bulunan Lanshan ve Chienshan yatakları ve Yeni Zelanda'da bulunan bir yatak oluşturmaktadır. Ural dağlarındaki ve Sichwan'da bulunan titanomagnetitler paleozoik kompleks yapıdaki cevherlerdir .

1905 yılında Henry Ford vanadyum çeliginin avantajlarını arastırmıs ve otomobil konstrüksiyon malzemesi olarak kullanımını tesvik etmiştir. Günümüzde vanadyum çelik ve titanyum alasımlarında bir alasım bileseni ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak oldukça büyük bir öneme sahiptir. 1980'li yıllardan itibaren petrol üretimindeki mineral atıkları ikinci hammadde olarak önem kazanmaya başlamıştır. Ham petrolün 10 ppm (Orta dogu)-1400 ppm (Merkez Amerika) arasında degisen miktarlarda vanadyum içerdigi bilinmektedir. Petrokimya tesislerinde rafinasyon islemi sırasında yakmadan sonra geride kalan atık küller ve uçucu külde %40'a varan oranlarda vanadyum biriktigi gözlenmistir. Bu miktar günümüzdeki dünya vanadyum tüketim degerlerini karsılamaya fazlasıyla yetmektedir .

II.2.1.Vanadyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Vanadyum, V, atom numarası 23 olan 5B grubunda yer alan bir elementtir. Doğal oluşan vanadyum 2 tane kararlı izotopa (^{51}V (99,76 %) ve ^{50}V (0,24 %)) sahiptir. ^{50}V yapısında olan, hafif radyoaktiftir ve $3{,}9 \times 10^{17}$ yıldan fazla yarılanma ömrüne sahiptir. Bağıl atomik ağırlığı 48, 49 ve 52 olan kararsız izotoplarının yarılanma ömürleri 4 dakikadan 600 güne kadar degisiklik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^3\,4s^2$'dir.

Vanadyum hafif mavimsi çelik grisi bir renge sahiptir. Kolay parçalanabilen bir yapıya sahiptir, dövülerek sekil verilebilmekte tel ve levha haline getirilebilmektedir. Yüksek ergime ısısına sahiptir ve korozyona karsı dayanımı yüksektir. 300^{o}C nin üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenme gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (500^{o} C ye kadar) hidrojen vanadyumun kafes yapıdaki bosluklarına sızarak absorbe olmaktadır. Bu nedenle metal kolayca parçalanabilen ve toz haline gelebilen bir yapıya dönüsmektedir. Ancak vakum içerisinde 600-700^{o} C de ısıtılacak olursa , hidrojen kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Vanadyum nitrat olusumu için nitrojen ile 800^{o} C de reaksiyona girmektedir. 800-1000^{o} C karbonla reaksiyona girerek karbitleri olusturur. Hidroklorik, fosforik ve seyreltik sülfürik asite karsı dayanıklıdır. Ancak nitrik asitte ve hidroflorik asitte çözünebilmektedir. %10'luk sodyum hidroksit çözeltisine karsı dayanıklıdır ancak sıcak potasyum hidroksit çözeltisi ile etkilesim göstermektedir . Sekil II.16 'da vanadyum kristallerinin yapısı görülmektedir ve Tablo II.2'de vanadyumun çeşitli karakteristik özellikleri sıralanmıştır.



Sekil 2 16 Vanadyum kristalleri

Tablo 2.2 Vanadyumun Karakteristik Özellikleri

VANADYUM	
İsim, Sembol, Atom numarası	Vanadyum, V, 23
Kimyasal seri	Geçis metalleri
Grup, Periyot, Blok	5, 4, B
Yoğunluk	6110 kg/m^3
Atom ağırlıgı	50,9415 $g.mol^{-1}$
Atomik çap (hes.)	135 (171) pm
Kovalent çap	125 pm
Elektronik konfigürasyonu	[Ar]3d34s2
Enerji seviyelerindeki e- dizilimi	2,8,11,2
Oksidasyon yapısı	5,3 (anfoterik oksit)
Kristal yapısı	Kübik kütle merkezli
Madde fazı	Katı (ferromagnetik)
Erime noktası	2175 K
Kaynama noktası	3682 K
Molar hacim	$8,32*10^{-6}m^3/mol$
Buharlasma ısısı	0,452 kJ/mol
Ergime ısısı	20,9 kJ/mol
Buhar gerilimi	3,06 Pa (2075 K'de)
Elektronegatiflik	1,63 (Pauling skalası)
Spesifik ısı	490 J/(kg/K)
Elektrik iletkenliği	$4,89*10^6/(m*ohm)$
Isı iletkenliği	30,7 W/(m*K)
Baslangıç iyonizasyon enerjisi	650,9 kJ/mol
Ses hızı geçirgenligi (ince çubuk)	(20oC) m/s
Young modülü	128 GPa
Shear modülü	47 GPa
Zehirlilik oranı	0,37
Mohs sertlik değeri	7,0
Vicker sertlik değeri	628 Mpa
Gerilme Dayanımı	245-450 (Orta Saf.), 180 (Yük. Saf.)

II.2.2. Ürünler ve Kullanım Alanları

Ürünlere göre kullanım alanlarını kısaca özetlemek gerekirse:

- FeV-Alasımı, öncelikle çelik endüstrisinde
- V_2O_5, öncelikle katalizör olarak ve FeV-üretiminde
- V_2O_3, özellikle FeV-üretiminde
- VN, V ve N'nin doğrudan alasım maddesi olarak.
- V-Metali, Al-V-Ti için alasım maddesi olarak kullanılmaktadır.

Vanadyumun en önemli ticari uygulamaları :

- Çesitli alaşımlarda kullanılmaktadır:
- Özel paslanmaz çelik, örn. Cerrahi malzemeler.
- Paslanmaya ve yüksek hıza dayanıklı malzeme çeliği
- Jet uçakları ve yüksek hızlı uçak malzemelerinde kullanılan titanyum alasımları
- Vanadyum çelik alasımları aks, krank mili, dişli(vites) ve diğer önemli malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.
- Çelik üretiminde karbit stabilizatörü olarak kullanılmaktadır.
- Çapraz nötron bölünmesinin düsük olması nedeniyle vanadyumun nükleer uygulamaları mevcuttur.
- Vanadyum folyolar titanyum çelik kaplamada kullanılmaktadır.
- Vanadyum-galyum manyetik bandı süper-iletken mıknatıs (175 000 gauss) üretiminde kullanılmaktadır.
- Vanadyum pentoksit (V_2O_5) sülfürik asit ve maleyik anhidrit üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Vanadyum pentoksit ayrıca seramik üretiminde de kullanılmaktadır.
- Vanadyum dioksit belirli bir sıcaklığa kadar kızılötesi ısınları engelleme(ve ışığı geçirmeme) özelliği nedeniyle cam kaplamada kullanılmaktadır.
- Vanadat elektrokimyasal dönüşüm kaplamalarında kullanılmaktadır.
- Elektrik santrallerinde ve vanadyum redoks bataryaları gibi depolama bataryalarının üretiminde kullanılmaktadır.

II.2.3. Vanadyum Metali (V)

Vanadyum metalinin diğer metallerle kolaylıkla bir arada bulunma durumu nedeniyle saf vanadyumun elde edilmesi oldukça zor gerçekleşmektedir. Saf metalin üretimi için gerekli süreçler kalsiyum indirgemesi, termal ayrışma, çözücü ile kazanım ve elektrolitik kazanım gibi çesitli kazanım yöntemlerini içermektedir (Moskalyk ve Alfantazi, 2003). Çin'de, Rusya'da ve Güney Amerika' nın bazı bölgelerinde titanyum-demir içerikli manyetit cevherleri ($FeTiO_3$(ilmenit)) metalik vanadyum kazanımında en önemli besleme stoklarını oluşturmaktadır. Saf vanadyum metalinin üretimi için vanadyum pentoksit hem alüminyum hem de kalsiyum ile metalotermik olarak indirgenmektedir. Alüminyum tozu vanadyum pentoksit ile karıştırıldıktan sonra hem elektrik fırınına şarj edilmekte hem de baryum peroksitin reaksiyonu hızlandırıcı madde olarak kullanılması ile refrakter astarlı fırın içerisinde yakılmaktadır. Daha sonra elektron ısınlı ergitme yöntemine göre saflaştırılarak yarı arıtılmış vanadyum külçesi elde edilmektedir. Deliksiz teknede ekzotermik reaksiyon içinde akı olarak $CaCl_2$'nin kullanıldığı alternatif bir yöntem de mevcuttur. Vanadyum metali damlacık ya da boncuk şeklinde aktarılmaktadır. Kalsiyum süreci yüksek miktarda indirgeyici gereksinimine neden olurken, %75-80 gibi düşük metal verimleri ile sonuçlanmaktadır. Masif yarı arıtılmış vanadyum külçesi (regulus) oluşturabilmek için hem akı hem de termal tutuşturucu olarak iyodin kullanımını içeren bir gelişme de mevcuttur. (Moskalyk ve Alfantazi, 2003).

Vanadyum lityum iyon bataryaların ve yüksek iletken mıknatısların üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Moskalyk ve Alfantazi, 2003).

II.2.4. Anhidrit Vanadyum (Vanadyum Pentoksit) (V_2O_5)

Vanadyum pentoksit vanadyumun oluşturduğu en önemli bileşik olarak bilinmektedir. Isıtıldığında havaya doğru tersinir olarak oksijen kaybetmektedir. Oksijenin havadan sülfür dioksit, benzen ve naftalin gibi bazı bilesiklere dağıtımını katalize etme özelliği; sülfürik asit, maleyik anhidrit ve pitalik anhidritin üretiminde katalizör olarak endüstriyel amaçlı kullanılmasının temelini oluşturmaktadır.

Yüksek oksidasyon derecesi nedeniyle hem amfoterik oksit hem de oksitleyici madde özelliği gösteren, zehirleyici ve turuncu renkli bir katıdır. Birçok metal okside karsı suda hafif çözünme özelliğine sahiptir (Wikipedia Enclopedia, 2007). Dünyanın vanadyum pentoksit üretimi $6x10^4$ metrik tpa olarak hesaplanmıştır.Bunun %25'ini Çin, %20'sini Rusya ve %40'ını Güney Afrika oluşturmaktadır (ACTED Consultants, 2003)..



Şekil 2.17 Anhidrit vanadyum kristalleri

Ferrovanadat üretimi süresince hazırlanan çeşitli cevherler, iyodit termal ayrımsa ürünleri, petrol atıkları ve metalürjik cüruflar ufalanmakta, kurutulmakta ve son olarak öğütülmekte ve sodyum tuzuyla karıştırılarak kavurma aşamasına gönderilmektedir. Sodyum metavanadat olarak adlandırılan, ara ürüne daha sonra sülfürik asit ilave edilerek vanadyum pentoksitin çökelmesi sağlanmakta ve ardından kurutulmaktadır. Vanadyum pentoksit üretimi için karmaşık sodyum tuzuyla kavurma sürecinin detayları Bradbury tarafından açıklanmıştır. Güney Afrika'da manyetit cevherlerinden vanadyum pentoksit üretimi için cürufun bir kısmının ferrovanadyuma dönüştürülmesi sırasında bir kavurma-liç yöntemi uygulanmaktadır. Alkali kavurma vanadyum pentoksitin vanadyum cüruflarından kazanılmasında kullanılan başlıca süreçlerden biridir. Vanadyum pentoksitin en önemli kullanım alanı sülfürik asit üretimidir. V_2O_5 havadaki oksijen ile etkileşimiyle sülfür dioksitin sülfür trioksite dönüşümünü ekzotermik bir reaksiyon ile hızlandırmaktadır (katalitik etki göstermektedir):

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{3(g)} \qquad (2.1$$

Bu basit reaksiyondaki V_2O_5'in en etkili katalizör olarak yer almasıyla ortaya çıkarılan bu buluş günümüzde sülfürik asitin ucuz ticari bir kimyasal olarak kabul görmesini önemli ölçüde etkilemiştir. Reaksiyonun 400^o C-620^o C arasında gerçekleştirilmesi önerilmektedir. 400^o C'nin altında V_2O_5 katalizör olarak aktif olmamaktadır ve 620^o C'nin üzerinde parçalanmaya başlamaktadır.

II.2.5. Çevresel etkileri

Bilinen antropolojik bir kirlenmenin bulunmadığı bölgeler dahil olmak üzere havada vanadyum bulunmaktadır (Hillard, 1994). Vanadyum insanların ve hayvanların vücuduna genellikle solunum yolu ile girmektedir. Kayaların doğal yollarla parçalanmasıyla havadaki toz miktarlarının artması ve diğer doğal nedenlerden dolayı kirlenmemiş hava içerisindeki vanadyum konsantrasyonları 1 ng/m^3'e ulaşmaktadır. Yüksek konsantrasyonlar genellikle kentsel yerleşim alanlarında kaydedilmiştir. Bunun en önemli nedeni petrol yağlarının ve kömürün yakıt olarak kullanılmasıdır. Ancak günümüzde yüksek konsantrasyon miktarlarında kullanılan hava filtreleme sistemlerine bağlı olarak bir azalma gözlenmiştir.

Endüstriyel aktiviteler vanadyum ile havanın kirlenmesinde önemsiz ve bölgesel bir neden olarak görülmektedir. Vanadyum su içerisinde çoğunlukla pentavalent yapıda bulunmaktadır. Akarsuların vanadyum içerikleri 0,1-220µg/L aralığında farklılık göstermektedir. Akarsu yatakları kenarındaki kayaçlarda bulunan vanadyum, su içerisinde bulunan pentavalent yapıdaki vanadyum ile reaksiyona girmektedir. Deniz suyu 0,3-29µg/L vanadyum içermektedir (Habashi, 1997b). Akarsulardan denizlere vanadyum sızıntısının çökeltme ve biyokimyasal süreçler uygulanarak önlenmesi ile denizlerde vanadyum birikimi engellenmektedir. Vanadyum ile suların kirlenmesi önemsenmeyecek sıklıklarda gerçekleşmektedir. Vanadyumun kirli sudan uzaklaştırılması için demir ya da kireçle tek ya da çok aşamalı çökeltme yöntemleri uygulanmaktadır.

II.3. ÖRNEK ALMA VE HAZIRLAMA

AAS ile eser element analizinde örnek alma ve hazırlamada yapılması gerekenler şu şekildedir.

II.3.1 Örnek Alma

Örnek alma analiz basamaklarının en önemli adımlarından biridir. Örnek, analizi istenen malzemenin ortalama bileşimini temsil edecek nitelikte olmalı ve bu sırada kirlenmemesine dikkat edilmelidir. Aksi takdirde daha sonraki analiz işlemleri ne kadar dikkatli yapılırsa yapılsın elde edilen sonuç hatalı olacaktır. Örneğin nasıl alınması gerektiğine dair genel kurallar yoktur. Bu analizi yapılacak malzemenin cinsine ve miktarına bağlıdır. Genellikle katı malzemeler homojen değildir. Bu durumda öncelikle örnek iyice öğütülerek yada parçalayıcılarla homojen hale getirilir ve bunun bir kısmı ile analiz yapılır. Yüksek miktarda nem içeren gıda örneklerinin çözme işleminden önce kurutulması gerekir. Aynı nedenle yüksek oranda yağ içeren örneklerin solvent ekstraksiyonu ile yağlarının uzaklaştırılması gerekir. Analizi yapılacak gıda maddesi süt, su, şarap gibi çözelti ise (bileşimi kütlenin her yerinde aynı ise) örnek alma işi basittir. Gıda analizlerinde farklı metotlarla yapılan çalışmalar sonucu analizlerin birbirini tutmaması üzerine, örneğin "su analizinin standart metotları" gibi standart metotlar hazırlanmıştır. "Standart metotlar" olarak yayınlanan bu eserlerde örnek alma, hazırlama ve saklama şekilleri de ayrıntılı olarak verilmektedir. (ASTM, TS vb.). Diğer sorunlar ise örnek hazırlama sırasında kullanılan öğütücülerden ve kullanılan kaplardan gelen kontaminasyonlardır. Genellikle örnek alınırken dikkat edilmesi gereken noktalar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1) Numune alınırken numunenin kirletilmemesine ve temiz olarak alınmasına dikkat edilmelidir.
2) Numune almak için kullanılacak kaplar su ve yağ geçirmez bir malzemeden yapılmış olmalıdır.
3) Numune kabı kapaklarının contaları sağlam olmalı hava ve su sızdırmamalıdır.
4) Büyük ambalajlardan numune alınırken bütün kitleyi temsil edecek nitelikte, homojen olarak numune alınmalı ve etiket bilgileri tam olarak tutanağa yazılmalıdır.
5) Numuneler serin ortamda, güneş ışınlarından etkilenmeyecek şekilde gönderilmelidir.
6) Kimyasal analiz için alınacak numunelerin konulacağı kaplar gıda ile temas ettiğinde herhangi bir reaksiyon vermeyecek nitelikte olmalıdır.

II.3.2. Örnek Hazırlama

Örnek alma basamağından sonraki basamak örneğin analize uygun hale getirilmesidir. Bu çalışmada AAS ile eser element analizi yapıldığından örneklerin analiz öncesi hangi işlemlerden geçtiğinden bahsedilecektir. AAS ile element tayini çoğunlukla çözeltilerde yapılır. Bu nedenle örneğin inorganik asitler ile açıkta, yüksek basınçlı bombalarda, mikrodalga fırında veya eritiş vb. gibi yöntemler uygulanarak çözülmesi gerekir. Çözücü ve çözünürleştirme yöntemi analizin daha sonraki basamaklarına zarar vermeyecek şekilde seçilir ve örnek buna göre hazırlanır. Diğer önemli bir nokta da bu işlemler sırasında maddelerden hiçbirinin kaybolmamasıdır ve kullanılan asit, baz ve tuzların ultra saf olmasıdır. Bunun yanında AAS ile katı örnekleme sistemi kullanılarak direkt katı analizi de yapılabilir. Örneklerin çözülmesinde için genellikle üç temel yöntem kullanılır: [33]

1) Yaş yakma
2) Kuru Yakma
3) Mikrodalgada çözünürleştirme

Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği gıdanın tipine, kullanılacak ekipmana ve analizi yapılacak olan elemente bağlıdır. Kül etme yöntemleri aynı zamanda gıdalarda bulunan spesifik minerallerin analizi için örnek hazırlamanın ilk basamağı olarak kullanılır.

II.3.2.1. Yaş Yakma Yöntemi

Bu yöntemde, katı örnekler homojenize edildikten sonra sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Bir beher içersinde kurutulan örnekten belirli bir miktarda tartılarak üzerine çözünürleştirmede kullanılacak olan reaktif ilave edilir. Kullanılabilecek reaktifler genellikle inorganik asit veya karışımları olup bunlar Şekil II.21'de gösterilmiştir. Reaktif ilavesinden sonra örneğin bulunduğu beher üzerine saat camı kapatılarak ısıtıcı tabla üzerinde örnek çözülür. Çözünme zamanı kullanılan reaktiflere (örneğin HNO_3+$HClO_4$ için bu süre 10 dakika) göre değişir. Çeker ocakta çözelti berraklaşıncaya çözünürleştirme işlemine devam edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve AAS ile analiz edilir.

Su
↓
Seyreltik HNO_3
↓
HNO_3+HCl karışımı
↓
$HNO_3+H_2SO_4$ karışımı
↓
HNO_3+HClO_4 karışımı
↓
HNO_3+HClO_4+HF karışımı

Şekil 2.18 Çözünürleştirmede Kullanılan Asit Karışımları

II.3.2.2. Kuru Yakma Yöntemi

Bu yöntemde ise homojen hale getirilen katı örnekler krozeye alınır. Bazı çalışmalarda kül etme işlemini hızlandırmak için katı örnekler üzerine etil alkol eklenerek 400º C de ön yakma işlemi yapılır. Krozeler kül fırınına yerleştirilir. Daha sonra kül fırının sıcaklığı 500–700º C' ye ayarlanır. Krozede yanmamış madde kalmayana kadar (yaklaşık 2 saat) yakma işlemine devam edilir. Krozede elde edilen kül rengi açık gri ise yakma işlemi tamamlanmıştır. Siyah kül rengi malzemenin tamamen yakılmadığı ve halen organik kısımların olduğunu gösterir. Daha sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutulur ve asit/asit karışımları ilave edilerek örnek çözülür. Son olarak çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve AAS ile analiz edilir. Kuru yakma yönteminde sadece fırına ihtiyaç duyulması ve çok çeşitli örneklere uygulanabilir olması avantaj gibi görünmekle beraber bazı elementlerin bu işlem sırasında buharlaşması ve bazı kirlenmelerin oluşması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Kuru yakmada kullanılan krözelerde önem taşır. Kuartz krözeler özellikle asit ve halojenlere dayanıklı olup bazlara karşı değildir. Porselen krozeler kuartz'a benzer özellik gösterirler. Ancak bazıları elementler bu krozelerin çeperlerine yapışabilir. Bu nedenle kullanılmadan önce asitlerle yıkanmalıdır. Paslanmaz çelik krözeler asit ve bazlara karşı dirençli olmalarına karşın Ni ve Cr elementlerinin analizinde kullanılmaz. Platin kröze inert olmasından dolayı analizlerde tercih edilmelidir. Ancak diğer krözelere göre çok pahalıdır

II.3.2.3 Mikro Dalga Çözünürleştirme

Geleneksel kullanılan yaş ve kuru örnek hazırlama yöntemlerinde büyük hacimli reaktifler kullanılır ve fazla zaman tüketilir. Ayrıca açık kaplarda ve yüksek miktarda reaktiflerle çalışıldığından örneğin kirlenme riski yüksek olur. Bu çalışmalar sırasında çıkan dumanlar aşındırıcı oldukları için, analizi yapan kişiye ve çevreye zarar verir. Bu nedenle bir diğer çözme tekniği olan mikrodalga çözünürleştiriciler temiz kimya prensibiyle bu sistemlerin yerini almaya başlamıştır. Mikro dalga ilk kez 1975 yılında yaş yakma açık sistemlerde hızlı ısıtma amacıyla kullanılmıştır.

Biyolojik örneklerin erlenmayer içinde asitle parçalandığı konvensiyonal yöntemle 1-2 saat süren parçalama süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya indiği belirlendikten sonra mikrodalga ile yeni örnek hazırlama teknikleri hızla gelişmeye başladı. Başlangıçta bu işlemler cam kaplarda ve açık teflon kaplarda yapılırken şimdi bu işlem için kapalı kaplar tercih edilmektedir. Çözünürleştirme için kapalı kapların kullanılması zararlı buharların yayılmasını ve örnek kirlenmesini engellerken, Hg ve Se gibi kolay uçucu minerallerin de örnekten uzaklaşmasını önler. Bu sistemde basınç ve sıcaklık programı yardımıyla çözünürleştirme yapılır. Bu nedenle mikrodalga ile çözünürleştirmede basınç, sıcaklık, süre ve çözünürleştirme için kullanılan reaktif seçimi önemlidir. Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ve bunların değişik kombinasyonları da kullanılabilir. Ayrıca katı örneklerin çözülmesi için 10 ml gibi diğer yöntemlere göre oldukça az miktarda çözücüler kullanılır. Ayrıca geleneksel ısıtma metotlarında ısı, gıda maddesine kondüksiyon, konveksiyon ve/veya radyasyon ile transfer olurken mikrodalga ısıtmada tersine ısı direkt olarak gıda maddesinin içine girer. Bu yüzden mikrodalga ısıtma geleneksel ısıtmaya göre daha hızlıdır. Bunun yanında mineral asitler, mikrodalga enerjisini aniden ısıya dönüştürdüklerinden örneğin ısınması hızlı olur ve reaksiyon kısa sürede tamamlanır. Modern analiz laboratuvarlarında mikrodalga çözünürleştirme yöntemleri eser ve ultra eser elementlerin analizinde örneğin çözünürleştirilmesinde gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaktadır. Ancak her laboratuvarda mikrodalga fırınlar bulunmadığından dolayı hala geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu nedenle bu geçiş döneminde karşılaştırmalı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Özellikle un, buğday, yenilen deniz

ürünleri, şarap gibi farklı gıda maddelerinde ve referans maddelerde eser element analizlerinde farklı çözünürleştirme yöntemleri kullanılmış ve en iyi sonucun mikrodalga çözünürleştirmenin verdiği görülmüştür. Bu üç çözünürleştirme yönteminin karşılaştırılması Tablo II.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3 Çözünürleştirme Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Yaş Yakma	Kuru Yakma	Mikrodalga
Hızlı	Yavaş	Hızlı
Tecrübe İster	Kolay, basit	Kolay ,basit
Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Kirlenme riski yüksek	Kirlenme riski yüksek	Kirlenme riski az
Düşük uygulanabilirlik	Yüksek uygulanabilirlik	Yüksek uygulanabilirlik
Reaktif tüketimi çok fazla	Reaktif tüketimi fazla	Reaktif tüketimi az

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI

III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI

III.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup (Merck, Germany), çözeltileri hazırlamak için deiyonize su kullanıldı. 1000 mg L^{-1} lik V standardından, 50 µg L^{-1} ve 10 µg L^{-1} ara stoklar hazırlandı. Deneyde çözünürleştirme işlemlerinde derişik nitrik asit kullanıldı. Örnek içindeki V elementinin grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini sırasında matriks modifier olarak 1000 mg L^{-1} Pd çözeltisi ve % 0.5 (w/v) askorbik asit çözeltisi günlük hazırlandı ve kullanıldı. Seyreltici olarak 0,5 M HCl ve 0,5 M HNO_3 kullanıldı. Çalışmada kullanılan yem örnekleri Kayseri Yem Fabrikası ve Kayseri içi farklı bölgelerden temin edilmiştir.

III.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin hazırlanması sırasında katı reaktiflerin tartılması için Precisa 125 A SCS marka analitik terazi kullanılmıştır. Yem örneklerindeki vanadyum tayini için PerkinElmer marka A Analyst 800 model grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Çözeltileri grafit fırına enjekte etmek için Perkin Elmer marka AS-80 otomatik örnekleyici kullanıldı. Spektral ışın kaynağı olarak vanadyum oyuk katot lambası kullanıldı. Mikrodalga ile çözünürleştirmede CEM marka Mars

mikrodalga ünitesi kullanıldı. Tablo III.1 de ölçümler sırasında kullanılan parametreler gösterilmiştir.

Tablo 3.1. GFAAS İle Ölçümlerde Kullanılan Aletsel Parametreler ve Sıcaklık-Zaman Programı

Aletsel ve Deneysel Parametreler	Tayin Elementi (V)
Modifier	Pd
Lamba Akımı (mA)	25
Dalga Boyu (nm)	318.4
Band Genişliği (nm)	0,7
Okuma Süresi, s	4

III.2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ilk olarak analit elementine ait GFAAS ile tayini için sıcaklık programı değerleri optimize edildi, modifier ve miktarı belirlendi. Daha sonra indirgen madde denemesi , derişim ve miktar optimizasyonu yapıldı. Seyreltici denemesi ve optimizasyonundan sonra çeşitli tuzlarla vanadyuma ait girişim olup olmadığına dair çalışmalar yapıldı. Daha sonra vanadyumun konsantrasyon aralığına bağlı olarak GFAAS' de tayini için lineer kalibrasyon grafikleri çizildi. Kullanılan yöntemde ve cihazda analit elementi için gözlenebilme sınırı hesaplandı.

Daha sonra Kayseri Yem Fabrikası'ndan ve Kayseri içi farklı bölgelerden toplanan yem örnekleri yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalga yöntemlerinden faydalanılarak çözüldü. Daha sonra elde edilen çözeltilerdeki analit elementi GFAAS ile doğrudan tayin edilmiştir.

III.2.1. Örneklerin Analiz İçin Hazırlanması

Bu çalışmada Kayseri Yem Fabrikası'ndan ve Kayseri içi farklı bölgelerden toplanan yem örnekleri yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalga yöntemlerinden

faydalanılarak çözüldü.

III.2.1.1. Yem Numunelerine Uygulanan İşlemler

1.a. Yaş Yakma Yöntemi

Yaş yakma yöntemi ile çözme sırasında, Kayseri Yem Fabrikası'ndan ve Kayseri içi farklı bölgelerden toplanan yem örnekleri öğütüldükten sonra analitik terazi yardımıyla 1,00 g olacak şekilde 100 mL'lik beher içinde tartıldı. Beherlere önce 20 mL HNO_3 eklendi ve üzerine saat camı kapatıldı, kuruluğa yakın miktara kadar ısıtıcı tabla üzerinde berrak çözelti elde edinceye kadar çözüldü, sonra 20 mL HNO_3 ile birlikte 5 mL H_2O_2 eklendi ve tekrar kuruluğa yakın miktarda çözüldü. Daha sonra mavi band süzgeç kâğıdından süzülerek son hacim destile su ile 5 mL'ye tamamlandı. Daha sonra örneklerdeki vanadyum miktarları grafit fırınlı AAS ile tayin edildi. Bulunan sonuçlar kullanarak mg/kg cinsinden katı örneklerdeki analit konsantrasyonları hesaplandı.

1.b Kuru Yakma Yöntemi

Kuru külleme yöntemi ile çözme sırasında, Kayseri Yem Fabrikası'ndan ve Kayseri içi farklı bölgelerden toplanan yem örnekleri öğütüldükten sonra analitik terazi yardımıyla 1,00 g olacak şekilde porselen kroze içinde tartıldı. Örnekler porselen krozelerde 200^o C'de 1 saat, 400^o C'de 1 saat ve 600^o C'de 24 saat yakıldı. Sonra HNO_3 ile krozelerden alınıp 20 mL HNO_3 'de çözüldü ve mavi band süzgeç kâğıdından süzüldü. Son hacim destile su ile 5 mL 'ye tamamlandı. Daha sonra örneklerdeki vanadyum miktarları grafit fırınlı AAS ile tayin edildi. Bulunan sonuçlar kullanarak mg/kg cinsinden katı örneklerdeki metal derişimleri hesaplandı.

1c. Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga yöntemi ile çözme sırasında, Kayseri Yem Fabrikası'ndan ve Kayseri içi farklı bölgelerden toplanan yem örnekleri öğütüldükten sonra analitik terazi yardımıyla 0,25 g olacak şekilde 100 mL'lik beher içinde tartıldı ve örnekler mikrodalgada 210^o C sıcaklık ve 195 psi basınç programında 2,5 mL HNO_3 ve 0,5 mL H_2O_2 ortamında çözüldü. Çözme işlemi sonunda mavi band süzgeç kâğıdından süzüldü ve destile su ile son hacim 5 mL'ye tamamlandı. Daha sonra örneklerdeki vanadyum miktarları grafit fırınlı AAS ile tayin edildi. Bulunan sonuçlar kullanarak mg/kg

cinsinden katı örneklerdeki analit derişimleri hesaplandı.

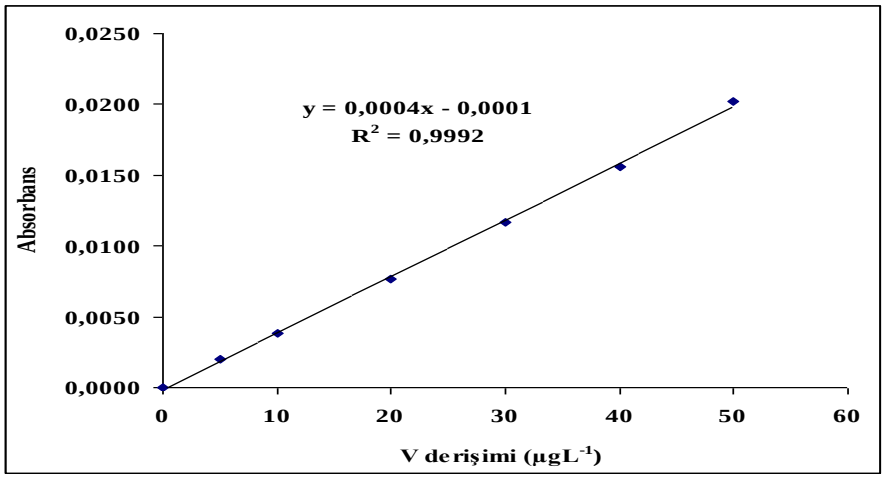
Kullanılan çözünürleştirme yöntemlerinin doğruluğunu kontrol amacıyla sertifikalı referans madde (SRM) olarak çalı dalı numunesinden analitik terazide gerçek örneklerle aynı miktarda tartılarak aynı metotlar uygulandı.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1. KALİBRASYON GRAFİĞİNİN OLUŞTURULMASI

Örneklerdeki analit elementinin derişiminin belirlenmesi için önce grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde vanadyuma ait kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen grafik yardımıyla analit elementi için dinamik çalışma aralığı belirlenmiştir. Buna bağlı olarak vanadyum elementine ait bilinen derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standartların absorbansları ölçülerek derişime karşı absorbanslar grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Grafit fırınlı AAS' de vanadyuma ait kalibrasyon grafiği Şekil IV.1' de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra, farklı işlemlere tabi tutulan örneklerdeki analitlerin absorbansları okunmuştur. Kalibrasyon grafiğinde, bu absorbanslara karşılık gelen analit derişimleri bulunmuştur.



Şekil 4.1 Grafit Fırınlı AAS'de Vanadyuma Ait Kalibrasyon Grafiği

IV.2. YÖNTEMİN OPTİMİZASYONU

IV.2.1. Grafit Fırın Programı

Grafit fırın programının optimizasyonu için 20 µg L^{-1} V stok çözeltisinden 10 µL, Pd çözeltisinden 5 µL eklenerek kurutma külleme ve atomlaştırma basamakları sıcaklık ve süreler olarak taranmış ve aşağıdaki fırın programı optimum olarak seçilmiştir.

Tablo 4.1 V Analizi İçin Belirlenen Optimum Grafit Fırın Programı

	Sıcaklık (^oC)	Çıkış Süresi (s)	Bekleme Süresi (s)	Gaz akış hızı (mL dk^{-1})	Gaz cinsi
Kurutma	110	1	30	250	Argon
	130	15	30	250	Argon
Külleme	1400	10	20	250	Argon
Atomlaştırma	2600	0	5	0	-
Temizleme	2600	1	3	250	Argon

Külleme Sıcaklığı ; Külleme sıcaklığının düşük olması durumunda matriks parçalanmaz. Yüksek olması durumunda ise analit kaybına sebep olur. 1400º C optimum külleme sıcaklığı ve optimum süreler 10 s çıkış süresi, 20 s bekleme süresi olarak belirlendi.

Atomlaştırma Sıcaklığı ; Atomlaşma sıcaklığının düşük olması durumunda analit elementinin atomlaşması tam olarak sağlanamaz ve absorbans düşer. Yüksek olmasında ise sinyallerde az da olsa artış olmasına rağmen, grafit fırın ömrü azalır. 2600º C atomlaşma sıcaklığı ve 5 s bekleme süresi optimum atomlaştırma şartları olarak belirlendi.

Matriks Modifier; 1000 ppm Pd çözeltisi, 1000 ppm Rh çözeltisi, 1000 ppm W çözeltisi matriks modifier olarak denendi. Sonuçlarda bir fark gözlenmedi. Modifier kullanılmayınca ve miktar veya derişim azaltılması durumunda sinyallerin düştüğü gözlendi. AAS cihazının üreticisi tarafından V elementinin analiz programında matriks

modifier belirlenmemiş fakat yapılan çalışmalarda modifier kullanımının V sinyallerini yükselttiği gözlendi.

IV.2.2. İndirgen Madde Denemesi

V^{5+} 'u indirgeyerek serbest halde kalması ve bileşik oluşturmaması amaçlanarak indirgen madde denemesi yapılmıştır. Kullanılması ve kullanılmaması durumlarında absorbanslarındaki değişim gözlenmiştir. İndirgen madde çeşidinin belirlenmesi, belirlenen maddenin hacim taraması ve derişim taraması yapılmıştır. İlk olarak askorbik asit ve Sodyum ditiyonit karşılaştırması yapılmıştır. 25 µL 50 ppb vanadyum standardı, 5 µL 1000 ppm Pd çözeltisi varlığında sinyaller alınmıştır. Sonuçlar Tablo IV.2 ' de verilmiştir.

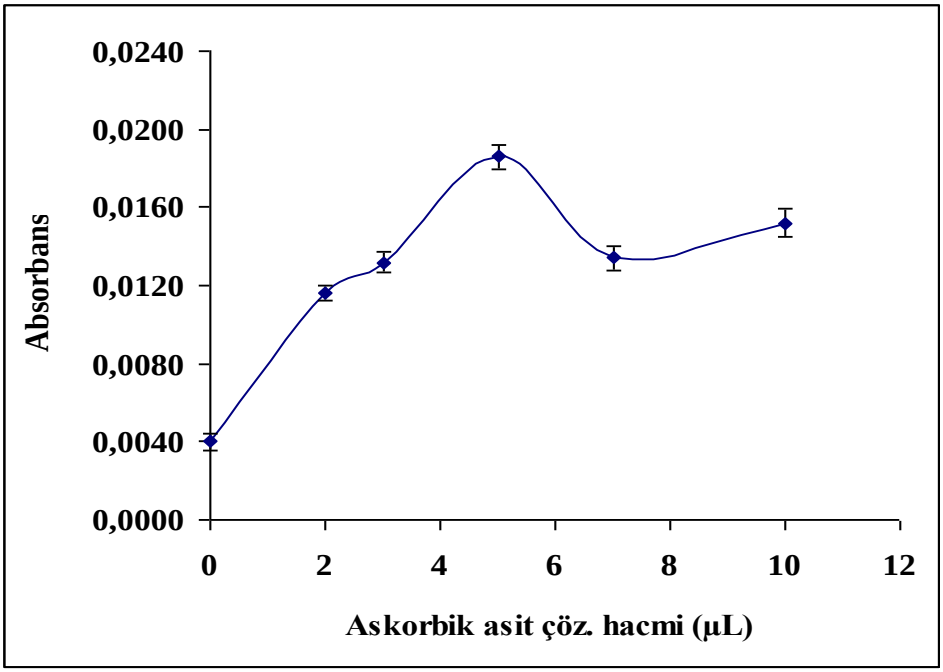
10 µL Sodyum Ditiyonit ve 10 µL askorbik asit varlığında vanadyum absorbansları şu şekildedir;

Tablo 4.2 Sodyum Ditiyonit ve Askorbik Asit Varlığında 50 ppb V Sinyallerindeki Değişim

	İndirgen madde Olmadan	Sodyum ditiyonit varlığında	Askorbik asit varlığında
V Absorbansı	0,028±0,002	0,036±0,003	0,046±0,003

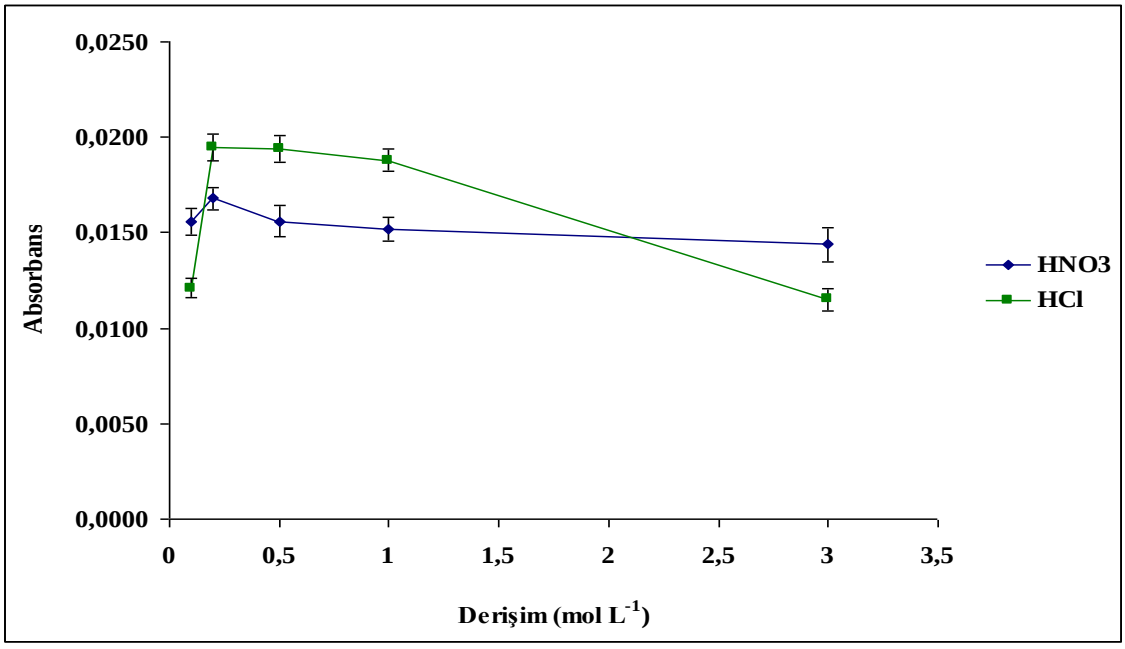
Tablo IV.2' de verilen sonuçlara göre askorbik asitli ortamda absorbansların daha yüksek olduğu görülmüş ve indirgen madde olarak askorbik asit seçilmiştir. 25 µL 50 ppb vanadyum standardından alınan absorbanslar yeterince belirgin olduğundan kullanılan kimyasal sarfiyatını azaltmak için vanadyum derişimi 10 ppb'ye hacmi ise 10 µL' ye düşürülmüştür. 10 ppb 10 µL V standardı ve 5 µL 1000 ppm Pd çözeltisi varlığında askorbik asitin hacim taraması yapılmış ve sonuçlar Şekil IV.2'de verilmiştir ve 5 µL askorbik asit hacmi optimum seçilmiştir.

Hem otomatik örnekleyicide analit kaybının engellenmesi hem de atomlaşma ortamının optimizasyonu için seyreltici denemesi yapılmıştır.



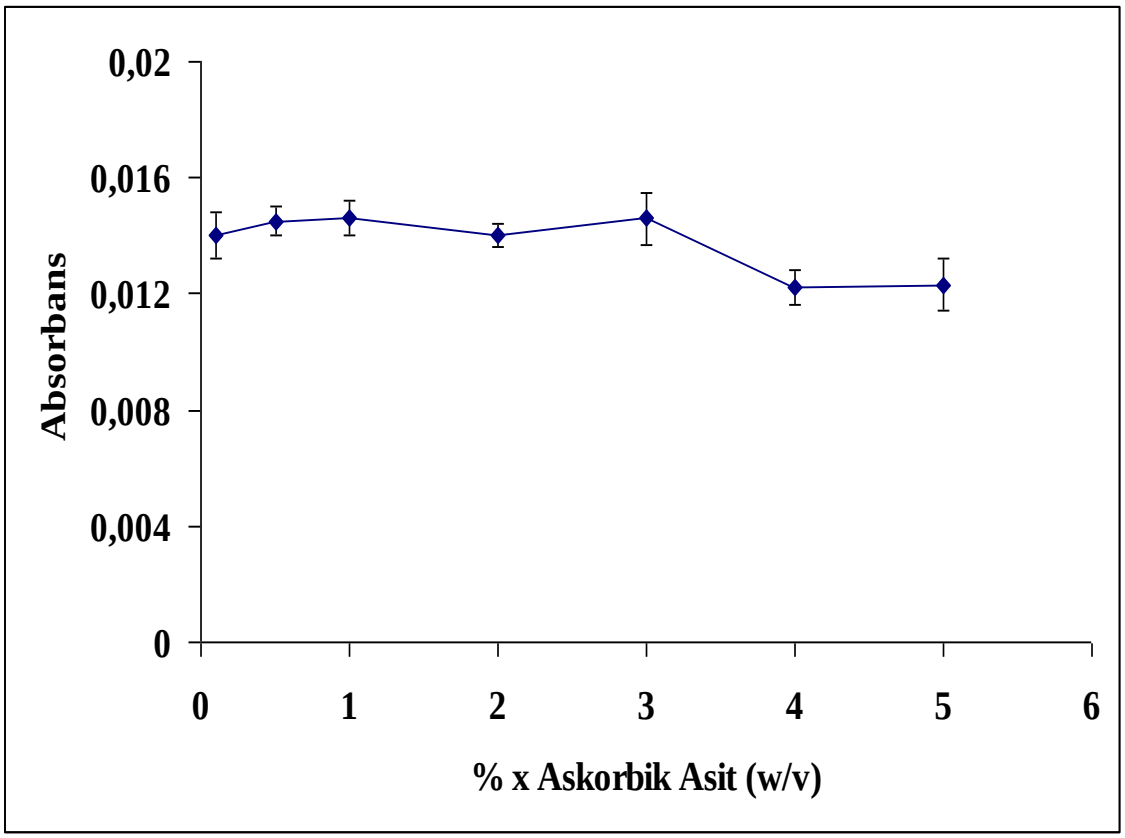
Şekil 4.2 Grafit Fırınlı AAS'de Askorbik Asitin V Absorbansına Etkisi

Seyreltici denemesi için 10 µL HCl ve 10 µL HNO_3 arasındaki absorbans farkları, 10 ppb 20 µL V standardı, 5 µL 1000 ppm Pd çözeltisi ve 5 µL askorbik asit varlığında ölçülmüş ve sonuçlar Şekil IV.3'de verilmiştir. 0,5 M HCl seyreltme çözeltisi olarak seçilmiştir.



Şekil 4.3 Grafit Fırınlı AAS'de HCl ve HNO_3' in V Absorbansına Etkisi

İndirgen madde ve hacmi belirlendikten sonra dilüent seçildi ve ardından indirgen madde derişim taraması yapıldı. 10 ppb 20 µL V standardı, 5 µL 1000 ppm Pd çözeltisi, 10 µL 0,5 M HCl varlığında 5 µL askorbik asitin değişen derişimlerinin V absorbanslarına etkisi ölçülmüş ve sonuçlar Şekil IV.4'de verilmiştir. Alınan sonuçlara göre % 0,5 askorbik asit indirgen madde derişimi olarak belirlenmiştir.

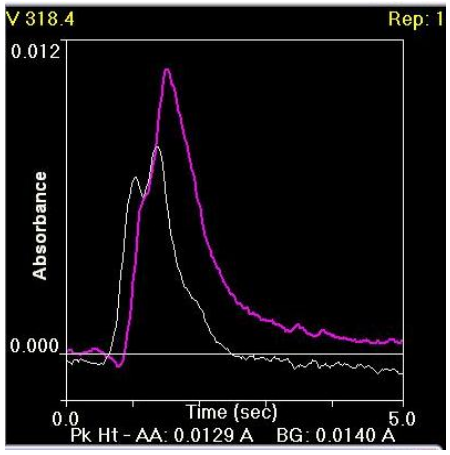


Şekil 4.4 Grafit Fırınlı AAS'de Askorbik Asit Derişiminin V Absorbansına Etkisi

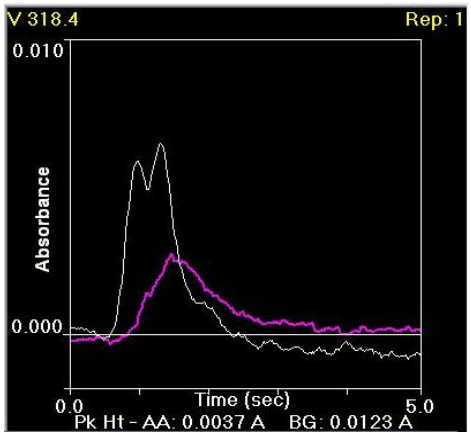
Yapılan çalışmalar sonucu belirlenen %0,5 askorbik asit varlığında V absorbansı optimumdur. Daha sonra %0,5 askorbik asit ile aynı konsantrasyonda çeşitli indirgen maddelerin denemeleri yapıldı. Optimum seçilen askorbik asitin aynı konsantrasyondaki diğer indirgen maddelerden farkları belirlendi. 10 ppb 20 µL V standardı, 5 µL 1000 ppm Pd çözeltisi, 10 µL 0,5 M HCl varlığında çeşitli indirgen maddelerin %0,5 derişiminde vanadyum absorbanslarına etkisi ve ayrıca aynı ortamda vanadyum olmadan absorbanslar ölçülerek indirgen maddelerin vanadyum absorbansına katkısının olup olmadığı (kör) belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo IV.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Grafit Fırınlı AAS'de Çeşitli İndirgen Maddelerin V Absorbansına Etkisi

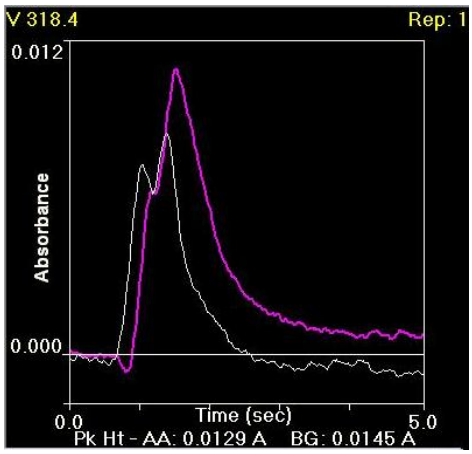
%0,5 İndirgen madde	Absorbans (V)
Askorbik Asit	0.0113±0,0003
Okzalik Asit	0.0038±0,0008
Hidroksilamin hidro klorür	0.0108±0,0003
Sitrik Asit	0.0114±0,0003
Formik Asit	0.0039±0,0005
Potasyum İyodür	0.0098±0,0005
Tiyoüre	0.0105±0,0007



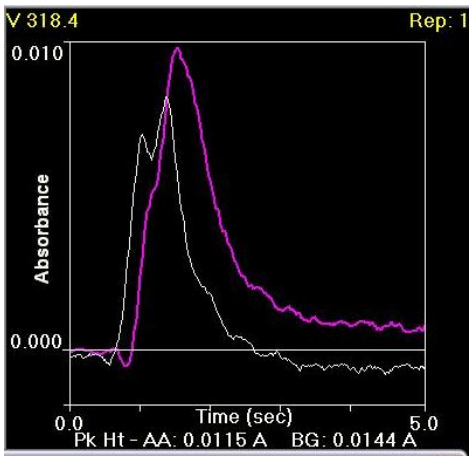
Şekil 4.5 Grafit Fırınlı AAS'de Askorbik Asit Varlığında V Piki



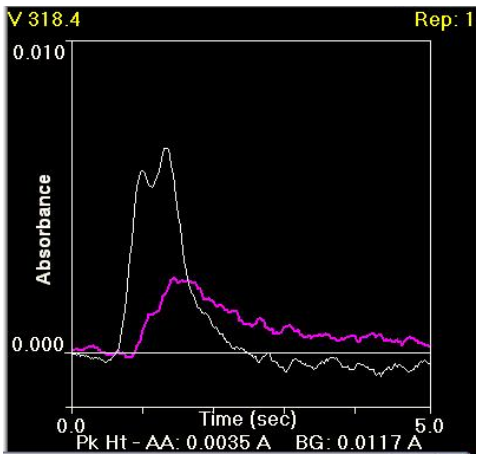
Şekil 4.6 Grafit Fırınlı AAS'de Okzalik Asit Varlığında V Piki



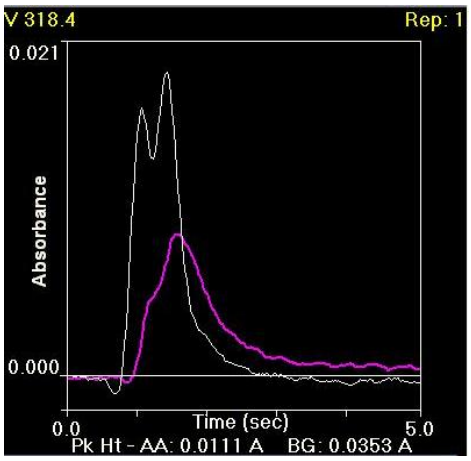
Şekil 4.7 Grafit Fırınlı AAS'de Hidroksil-amin Hidro klorür Varlığında V Piki



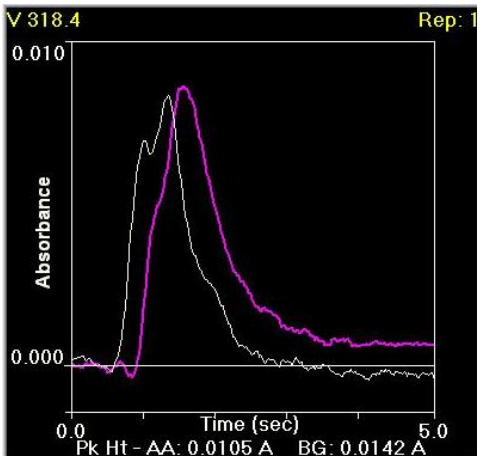
Şekil 4.8 Grafit Fırınlı AAS'de Sitrik Asit Varlığında V Piki



Şekil 4.9 Grafit Fırınlı AAS'de Formik Asit Varlığında V Piki



Şekil 4.10 Grafit Fırınlı AAS'de Potasyum İyodür Varlığında V Piki



Şekil 4.11 Grafit Fırınlı AAS'de Tiyoüre Varlığında V Piki

Yapılan çalışmada çeşitli indirgen maddeler denenmiş ve alınan sonuçlar ve pikler göz önüne alındığında hidroksilamin hidro klorür ve sitrik asit verimi de yüksek bulunmuştur, fakat aralarında büyük bir fark olmadığından dolayı %0,5 Askorbik asit optimum seçilmiştir.

IV.2.3. Girişim

Yöntemde kullanılacak örneklerde, bulunabilecek ve pozitif veya negatif girişim yapabilecek matriks katyonlarının, tolere edilebilir maksimum matriks etkisi çalışması yapılmıştır. Katyonların Cl^- tuzlarıyla yapılan çalışmalarda maksimum tolere edilebilir derişimleri ve bu miktarlarda elde edilen % geri kazanma değerleri belirlenmiştir.

Çalışmada Na^+, K^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının klorür tuzları kullanılmış ve vanadyum absorbansına etkileri belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo IV.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Grafit Fırınlı AAS'de V Analizi İçin Tolere Edilebilir Matriks İyonları ve Derişimleri

Matriks İyonu	Kaynak	Derişimi (mg/L)	% Geri Kazanma
Na^+	NaCl	1000	87±2
		500	98±2
		250	98±2
		100	97±2
K^+	KCl	1000	108±2
		500	103±2
		250	97±2
Ca^+	$CaCl_2.2H_2O$	1000	80±1
		500	99±1
		250	98±2
Mg^+	$MgCl_2.6H_2O$	1000	103±2
		500	98±2
		250	97±2

IV.2.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırının hesaplanması amacıyla 20 µL 0,5 M HCl, 10 µL % 0,5 askorbik asit ve 10 µL 1000 ppm Pd çözeltisi kullanılarak 21 kör sinyali alınmıştır. Bu sinyallerden standart sapma hesaplanarak bu standart sapmanın üç katı kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünerek gözlenebilme sınırı hesaplanmıştır.

20 µL 0,5 M HCl 10 µL % 0,5 askorbik asit, 10 µL 1000 ppm Pd

n = 21 S = 0,0002 3S = 0,0006

$0{,}0006 = 1{,}71x\ 10^{-4} + 1{,}166x\ 10^{-3}$

bağıntısı elde edilmiştir. Buradan ;

$x = LOD = 0{,}367 \approx 0{,}4\ \mu g/L$ olarak bulunmuştur

IV.3. SONUÇLAR

Kayseri ilinin farklı bölgelerinden ve Kayseri Yem Fabrikasından 2012 yılında alınan büyükbaş hayvan yemlerinin ortalama vanadyum (V) derişimleri ve standart sapma değerleri Tablo IV.11'de verilmektedir. Ayrıca uygulanan çözme tekniklerine göre standart referans maddenin % geri kazanımları Tablo IV.6'da verilmiştir. Alınan yem örnekleri ve analiz numaraları Tablo IV.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Kayseri İli farklı Bölgeleri ve Kayseri Yem Fabrikasından Alınan Yem Örnekleri (Y.T. -Yalama Taşı, SRM- Standart Referans Madde, DDGS Dried Distillers Grains with Solubles)

No	Örnek adı	No	Örnek adı
1	Çimen	13	Expert Y.T.
2	Saman	14	Mineral Y.T.
3	Sığır Besi Yemi	15	Selco Y.T.
4	Yonca	16	Calphos Y.T.
5	Mısır Kepeği	17	Ayçiçek Küspesi
6	Mısır Gluteni	18	Arpa
7	Pancar Küspesi	19	Mısır
8	Soya Küspesi Kayseri Yem	20	Soya Küspesi
9	Pamuk Küspesi	21	Düve Yemi
10	Buğday	22	DDGS
11	Buğday Kepeği	23	18 P Sığır Besi Yemi
12	Mısır Küspesi	SRM	Çalı Dalı

Tablo 4.6. Kayseri İli Farklı Bölgeleri ve Kayseri Yem Fabrikasından Alınan Yem Örneklerinin Vanadyum Derişimleri

ÖRNEK NO	YAŞ KÜLLEME V (ppb)	KURU KÜLLEME V (ppb)	MİKRO DALGA V (ppb)
1	1870 ± 130	2300 ± 160	1200 ± 80
2	140 ± 10	140 ± 10	280 ± 20
3	80 ± 5	120 ± 10	390 ± 30
4	1450 ± 100	1650 ± 115	1620 ± 110
5	120 ± 10	255 ± 20	290 ± 20
6	70 ± 5	95 ± 5	150 ± 10
7	1180 ±80	1255 ± 90	1540 ± 110
8	170 ± 10	910 ± 60	530 ± 40
9	60 ± 4	60 ± 4	160 ± 10
10	24 ± 2	20 ± 1	120 ± 10
11	30 ± 2	30 ± 2	50 ± 4
12	70 ± 5	70 ± 5	95 ± 5
13	GSA	GSA	100 ± 5
14	2470 ± 170	1770 ± 120	3520 ± 250
15	770 ± 50	180 ± 10	310 ± 20
16	930 ± 65	310 ± 20	340 ± 20
17	340 ± 20	470 ± 30	300 ± 20
18	40 ± 3	40 ± 3	80 ± 5
19	GSA	24 ± 2	20 ± 1
20	GSA	20 ± 1	20 ± 2
21	GSA	150 ± 10	220 ± 15
22	70 ± 5	80 ± 5	120 ± 10
23	90 ± 5	200 ± 10	160 ± 10
SRM	1120 ± 80 (%47±3)	1940 ± 140 (%81±6)	2390 ± 170 (%99,6±7)
SRM : 2400 ppb			

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada büyükbaş hayvan yemlerindeki vanadyumun, GFAAS ile direkt olarak kantitatif tayini ve farklı çözme tekniklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Buna bağlı olarak ilk önce vanadyum tayini için optimum grafit fırın programı belirlenmiştir. Daha sonra örneklerin içinde bulunabilecek diğer matriks bileşenleri ile vanadyumun bileşik oluşturmasını engellemek amacıyla indirgen madde çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada vanadyumu indirgeyerek oksit veya karbür bileşiklerini oluşturmaması amaçlanmıştır. Çeşitli indirgen maddeler denenmiş belirlenen maddede ise hacim ve derişim taramaları yapılmıştır. İndirgen madde kullanılmadığında sinyallerin düştüğü görülmüştür. Çalışılacak örneklerin içindeki matriks bileşenlerinin vanadyum absorbansına katkı ya da azaltma etkileri düşünülerek girişim çalışması yapılmıştır. Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının klor tuzları kullanılarak yapılan çalışmada olması gereken maksimum tuz derişimleri belirlenmiştir. Belirlenen derişimlerin üzerinde, vanadyum absorbanslarındaki değişimler gözlenmiştir. Daha sonra kullanılan yöntemde ve cihazda ölçülebilecek minimum analit derişimini belirlemek üzere gözlenebilme sınırı çalışması yapılmıştır. Gözlenebilme sınırı, bulunan değerin altındaki vanadyum absorbanslarının bu yöntemle ölçülemeyeceği anlamına gelmektedir.

Çalışmada Kayseri Yem Fabrikası ve Kayseri ili içinde farklı bölgelerden alınan büyükbaş hayvan yemi örnekleri üç farklı çözme yöntemi ile çözülmüş ve direkt olarak tayin edilmiştir. Yaş yakma yöntemi, kuru yakma yöntemi ve mikrodalga çözünürleştirme yöntemleriyle hazırlanan örnekler analiz edilmiş ve optimum çözünürleştirme yöntemi olarak mikrodalga ile çözme yöntemi seçilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda standart referans madde olarak kullanılan çalıdalı numunesindeki vanadyum konsantrasyonu mikrodalga yöntemi ile % 99 geri kazanım olarak ölçülmüştür. Büyükbaş hayvanlarda vanadyumun kemik gelişimi et ve süt verimi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Ayrıca toprakta belli bir konsantrasyon üzerinde toksik etki oluşturmaktadır, toprakta ekstrakte edilebilir vanadyum miktarı 0,5–1 ppm üzerinde toksik etki göstermektedir [31]. Bunun yanı sıra vanadyumun bazı bitki ve prosesler için mutlak gerekli olduğuda bilinmektedir [30]. Bu yüzden büyükbaş hayvan yemlerindeki vanadyumun miktarının belirlenmesi önemli görülmüş ve gerektiğinde vanadyum takviyesi veya kısıtlaması durumlarında hangi yemlerin tercih edileceğinin bilinmesi amacıyla çalışma yapılmış ve tamamlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Welz, B., Sperling, M. (1999), *"Atomic Absorption Spectrometry"*, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.

2. Ege, A. (2005). "Denizsuyu ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin $Al(OH)_3$ ile Birlikte Çöktürülerek Ayrılması ve FAAS ile Tayini", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

3. Walsh, A. (1955) *"*Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis*"*, *Spectrochim. Acta*, 7 :108-117.

4. Welz, B. (1985) *"Atomic Absorption Spectrometry"*, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim.

5. Alkemade, C.T.J.; Milatz, J.M.W., (1955) **"**Double Beam Method of Spectral Selection with Flames", *Appl. Sci. Res. Sect. B*, 4 **:**288-289.

6. Prichard, E.; MacKay M.; Points, J. (1996) **"***Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach"*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

7. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A., (1998).*"Principles of Instrumental Analysis"*, Sounders College Publishing, Philadephia.

8. Akman, S., (1980). "Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi", *Doktora Tezi,* Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

9. Lajunen, J.L.H.J., (1992), *"Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission"*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

10. Gündüz, T., (1990), *"İnstrumental Analiz"*, Bilge Yayıncılık, Ankara.

11. Yıldız, A.; Genç, Ö.; Bektaş, S., (1997),*"Enstrümental Analiz Yöntemleri",* Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

12. Harnly, J.M.; Smith, C.M.M.; Wiechems, D.N.; Ivaldi, J.C.; Lundberg, P.L.; Radziuk, B., (1997) , "Use of A Segmented Array Charge Coupled Device Detector for Continium Source Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace Atomization", *J. Anal. At. Spectrom.,* 12 ,:617-627.

13. Harnly, J.M., (1999) ,"The Future of Atomic Absorption Spectrometry: A Continuum Source with A Charge Coupled Array Dedectororbances", *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 ,:137-146.

14. Schuetz, M., (1997), "Investigations into The Effect of The Correction for Background Absorption in Continuum Souce Atomic Absorption", *Ph. D. Thesis,* Technical University of Berlin, Germany.

15. Baysal, A. (2005), "Slurry Tekniği ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

16. Braun, R.D., (1987),*"Introduction to Instrumental Analysis"*, McGra-Hill International Editions, Singapour.

17. Jackson, W.K., (1999), *"Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry"*, John Wiley&Sons, New York**.**

18. L'vov, B. V., (1984) , "The Investigation of Atomic Absorption Spectra Through Total Vaporization of The Sample in A Grafit Cuvette", *Spectrochim. Acta Part B,* 39,:149-157.

19. L'vov, B. V., (1961) , "Atomic Absorption Spectra by Complete Vaporization of A Substance in A Graphite Cells, *Spectrochim. Acta Part B*, 17,: 761-770.

20. Massman, H., (1968), "Comparation of Atomic Absorption and Atomic Flourescence in Graphite Cuvvettes", *Spectrochim. Acta Part B*, 23,: 215-226.

21. Woodriff, R.; Ramelov, G., (1968), "Atomic Absorption Spectroscopy with A High Temperature Furnace", *Spectrochim. Acta Part B*, 23,: 665-667.

22. Slavin, W.; Manning, D.C., (1981) , "The Stabilized Temperature Platform", At. *Spectrosc.*, 2,: 137-145.

23. Broekaert, J.A.C., (2002),*"Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas"*, Wiley-VCH, Weinheim.

24. Cullen, M., (2003),*"Atomic Spectroscopy In Elemental Analysis"*, CRC Pres, Boka Raton.

25. Yıldız, A.; Genç, Ö., (1993), *"Enstrümental Analiz Yöntemleri"*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye.

26. Skoog, D.A., (1985), *"Principles of Instrumental Analysis"*, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadephia.

27. Tokman, N., (2007), "Çeşitli Örneklerde Eser Element Analizinde Farklı Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

28. Tokman, N., (2007), "Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması", *Doktora Tezi,* İ.T.Ü., İstanbul, Türkiye.

29. Yıldız, N., (2001), "Toprak Kirletici Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler", Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg., Erzurum.

30. Bergmann W., 1992 ,''Nutritional Desorders of plants'', Gustav Fischer Verlag jena, Stuttgart, New York.

31. Haktanır, K. Ve S.Arcak, 1998, Çevre Kirliliği. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Toprak Bölümü, Ankara. Üniv. Yayın No: 1503: Ders Kitabı: 457, Ankara.

32. Akman, S., Demirata-Öztürk, B., Tokman, N., (2007) , "Atomic Absorption Spectroscopy", *Food Toxicants Analysis Techniques, Strategies and Developments,* Picó, Y., Ed.; Elsevier, Amsterdam, 17,: 367-354

33. Kebbekus, B.B, (2003), "Preparation of Samples for Metals Analysis", In *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, Somenath, M., John Wiley&Sons, New York**.**

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Fatih TORUNOĞLU
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 9 Nisan 1986, Kayseri
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 352 332 00 40
email: fatihtorunoglu38@gmail.com
Yazışma Adresi: Osman Kavuncu Mah. 1028 Sokak Sefa Apt. Kat:10/38 Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2013
Lisans	EÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2010
Lise	Aydınlıkevler Lisesi, Kayseri	2003

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2013 -	Safil Tıbbi Ürünler Uluslararsı Nak. San Tic. A.Ş.	Üretim Sorumlusu

YABANCI DİL

İngilizce