

ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ (AAS)

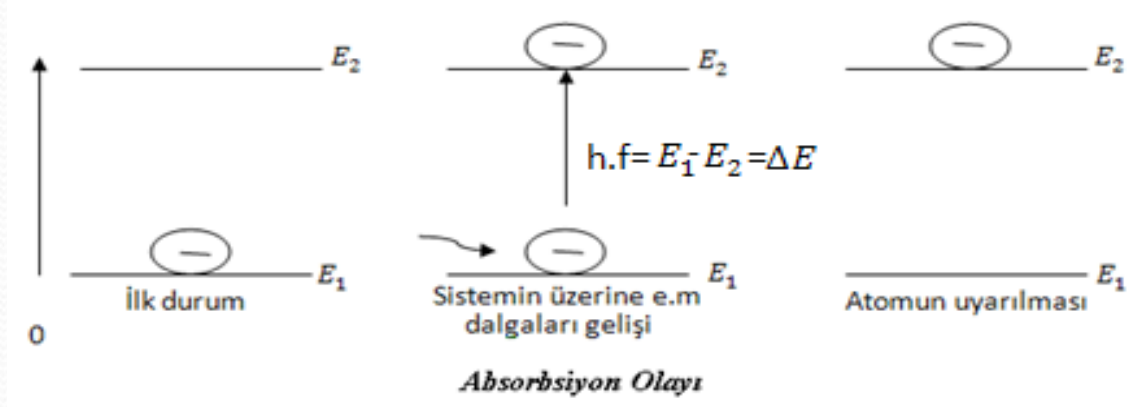
Dr. Öğr. Üyesi Akar Karakoç

ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRİSİ (AAS)

- AAS **element** (çoğu metal ve birkaç ametal) tayinine imkan veren analiz metodudur.
- Teknik ilk olarak 1955'te Walsh tarafından ortaya atıldı.
- Ticari olarak ilk AAS cihazı 1959'da takdim edildi.



Alan Walsh 1916-1998



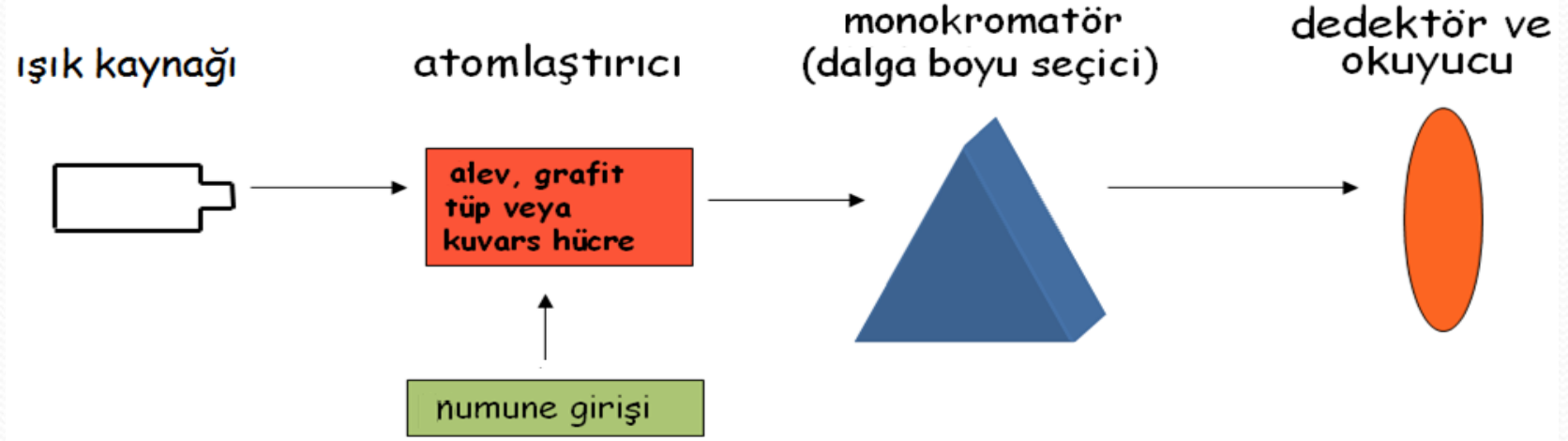
Temel halde atom $\longrightarrow$ Uyarılmış atom
 $A \longrightarrow A^*$

- Kararlı (temel) haldeki atomların enerji absorblaması sonucu temel halden uyarılmış hale geçmeleri söz konusudur. Temel haldeki atomlar, uyarılmış hale geçerken bir miktar enerji absorblar. **Absorblanan bu enerji ortamdaki element konsantrasyonu ile orantılıdır.**
- Temel halden uyarılmış hale geçiş sırasında, absorblanan enerjiyi ölçerek madde (**element**) konsantrasyonu hakkında bilgi veren cihazlara **atomik absorbsiyon cihazları** denir.

AAS, UV /VIS spektrofotometrisine benzemekle birlikte bazı farklılıkları vardır:

- En önemli fark analitin bir bileşik, kompleks veya molekül değil, gaz fazında bir atom (element) olmasıdır.
- Daha sensitiftir.
 - Bu cihazlar numune içinde seviyeleri oldukça düşük olan elementlerin [**ppm** (Parts per million, milyonda bir kısım) milyonda bir birime **ve ppb** (Parts per billion, milyarda bir kısım) **düzeylerde**] (Zn, Cu gibi eser elementler) miktarını belirlemek için kullanılır.
 - ppm $\rightarrow$ mg/L
 - ppb $\rightarrow$ μ g/L
- Cihazların dizaynı açısından da farklılıklar vardır:
 - Farklı özellikte ışık kaynağı kullanılır: Oyuk katot lambası (HCL) veya elektrotsuz deşarj lambalar (EDL) kullanılır.
 - Monokromatörün yeri farklıdır.
 - Okuma haznesi olan küvet veya mikroplate yerine atomlaştırıcı kısım vardır.

AAS'nin Şematik Gösterimi ve 5 Temel Bileşeni



1. Işık kaynağı (HCL, EDL)
2. Atomlaştırıcı
3. Monokromatör
4. Detektör
5. Okuyucu

Işık kaynağından çıkan ışık (**ölçülecek atoma özgü tek dalga boyu**), numuneden gelen, atomlaştırıcı içindeki atomlar tarafından absorbe edilir ve bir kısmı absorblanmadan geçer. Absorblanmadan geçen enerji, dedektöre ulaşır. Dedektöre ulaşan bu değer okuyucuda konsantrasyon olarak değerlendirilir.



IŞIK KAYNAKLARI

1. Oyuk Katot Lambaları (HCL, Hollow cathode Lamps)
 2. Elektrotsuz Deşarj Lambaları (EDL, Electrodeless Discharge Lamps)
- Enerji (ışık) kaynağı için **yaygın** olarak her elemente ait spesifik oyuk katot lambaları (**HCL**) kullanılır. Örneğin sodyum ile aynı dalga boylu ışın yayan katot lamba kullanılırsa ortamdaki sodyum konsantrasyonu, bakır ışınları yayan lambalar kullanılırsa bakır konsantrasyonu belirlenir.
 - Bazı elementler (uçucu elementler) için elektrotsuz deşarj lambaları (**EDL**) da kullanılmaktadır.

Oyuk Katot Lambaları (HCL, Hollow cathode Lamps)

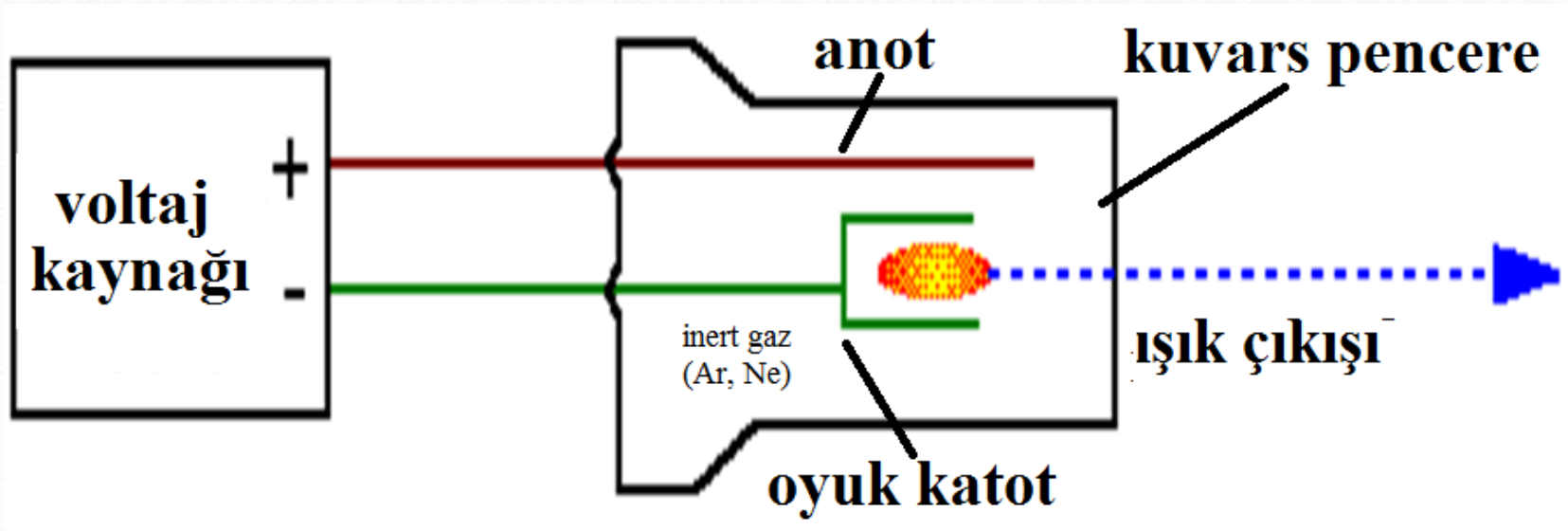


AAS ile bir çok elementin belirlenmesinde idealdir.

- Single-element HCL
- Multi-element HCL



Oyuk Katot Lambası



Elektrotsuz Deşarj Lambalar (EDL, Electrodeless Discharge Lamps)



Uçucu elementlerin [selenyum (Se), civa (Hg), Arsenik (As), tellür (Te), bizmut (Bi), vs.] tayini için ideal bir ışık kaynağıdır. HCL 'ye göre daha uzun ömürlüdür ve daha yoğun ışık sağlar. Dolayısıyla daha gelişmiş sensitivite ve daha düşük dedeksiyon limiti sağlar. İnert gaz atmosferi içeren bir kuvars ampul içinde element veya element tuzu bulunur.

Element Name	Element Symbol
Antimony	Sb
Arsenic	As
Bismuth	Bi
Cadmium	Cd
Cesium	Cs
Germanium	Ge
Lead	Pb
Mercury	Hg
Phosphorus	P
Rubidium	Rb
Selenium	Se
Tellurium	Te
Thallium	Tl
Tin	Sn
Zinc	Zn

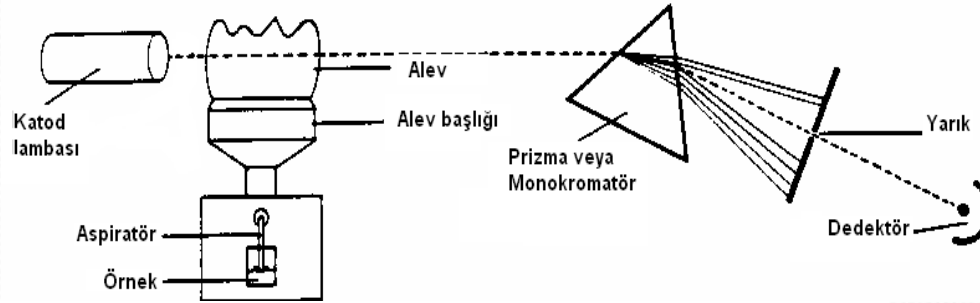
Atomlaştırıcı

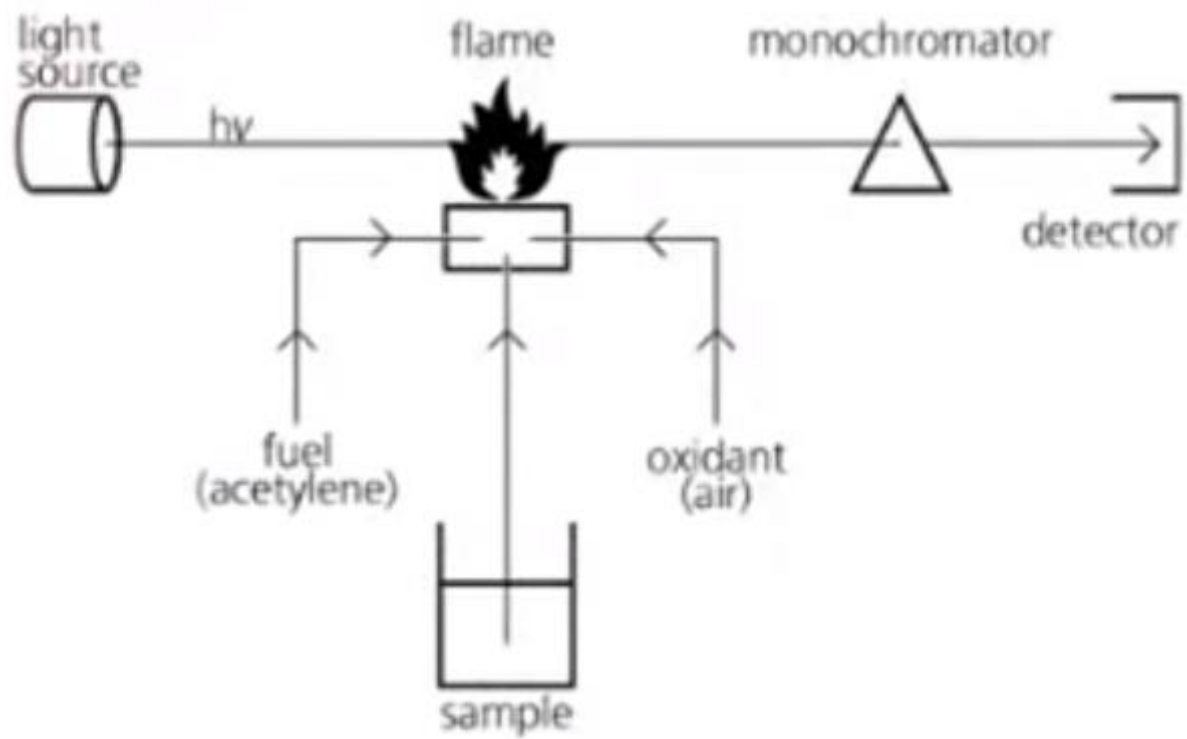
- Atomlaştırıcının farklılaşmasına göre atomik absorpsiyonda üç çeşit atomlaştırma tekniği olup buna bağlı olarak üç ölçüm tekniği karşımıza çıkar:
 1. **Alev ile atomlaştırma**(Alev atomik absorpsiyon spektrofotometrisi)
 2. **Elektrotermal (Grafit Fırında) atomlaştırma** (Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometrisi)
 3. **Hidrür yöntemi ile (kuvars hücrede) atomlaştırma** (Hidrür yöntemine dayalı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi)

Alev Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

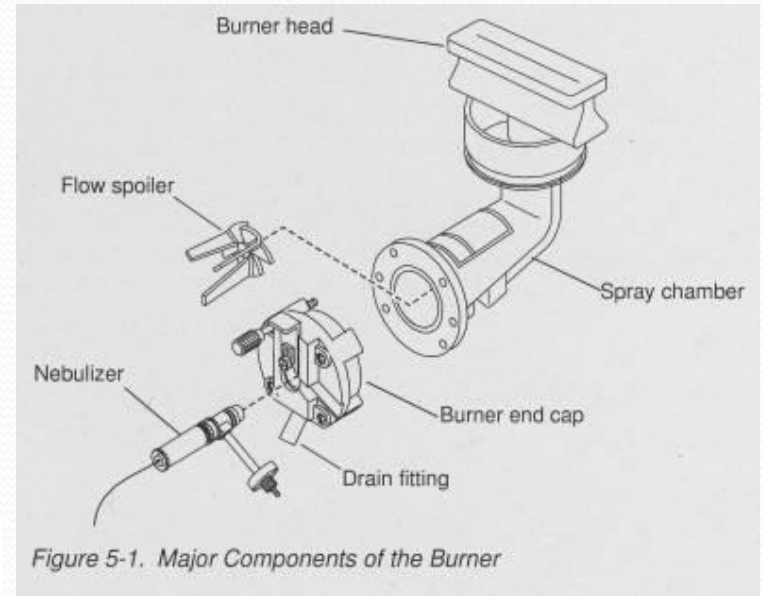
Alev Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

Alev atomik absorbsiyon spektrofotometresinin kısımları:





Alev Atomik Absorbsiyon



Çalışma çözeltisini gaz halindeki atomlara dönüştürme

Nebuliser --- çalışma çözeltisinden bir sis veya aerosol üretir



Buharlaştırma Odası --- İnce sisi yakıt gaz ve taşıyıcı gaz ile karıştırır.

Büyük sıvı damlacıkları gaz akımından düşerek atık kabına geçer.

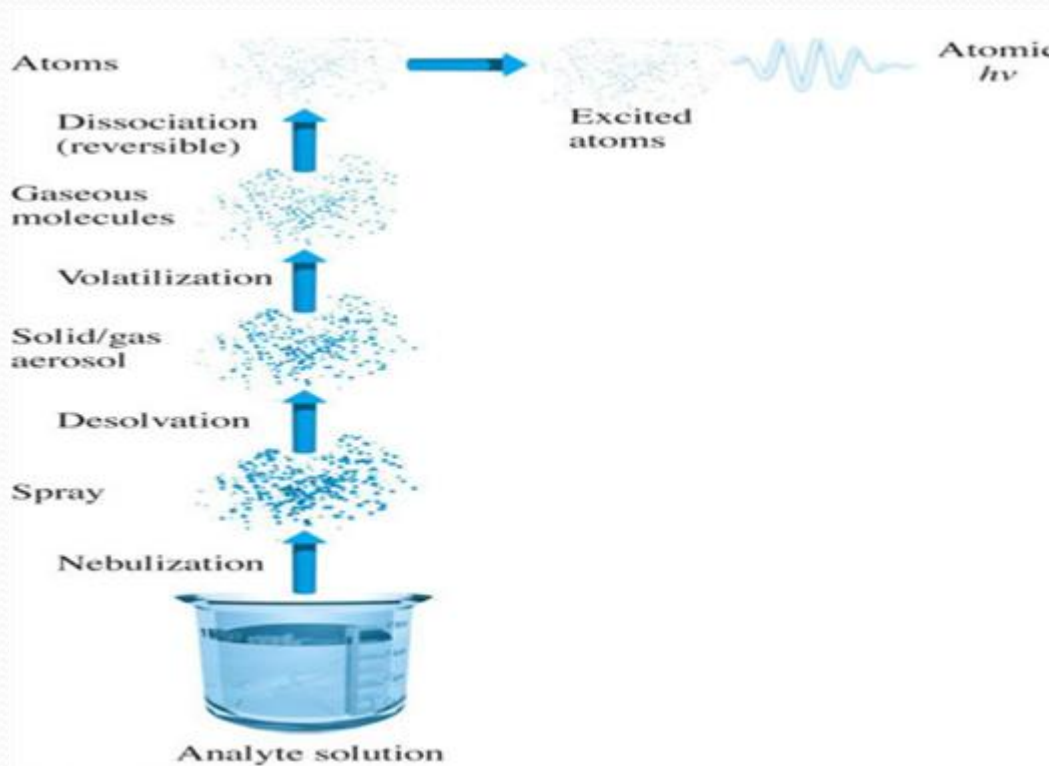


Yakma (burner) başlığı --- Karışım alevde yakılarak gaz fazında atomlar elde edilir. Alev yolu ~10–12 cm dir.

- Alev atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde serbest atomlar elde etmek için madde alevde ısıtılır.
- Bunun için çözelti özel bir düzenekte çok küçük kürecikler haline getirilerek alev içine püskürtülür.

Alev atomizasyon

Atomlaştırma esnasında meydana gelen olaylar



Alev spektrofotometresinde kullanılan yakıt ve oksidanlar

Yakıt	Oksidan	Sıcaklık °C
Doğal gaz	Hava	1700–1900
Doğal gaz	Oksijen	2700–2800
Hidrojen	Hava	2000–2100
Hidrojen	Oksijen	2550–2700
Asetilen	Hava	2100–2400
Asetilen	OKsijen	3050–3150
Asetilen	Nitröz oksit	2600–2800

Yakıt ve oksidan



✓ Hava – asetilen

✓ Nitröz oksit – asetilen

Alevle atomlaştırmanın dezavantajları



Numunenin sadece %5 – 15'i aleve ulaşır.



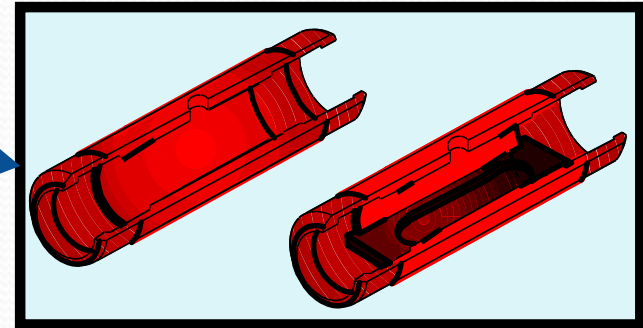
Güvenilir bir okuma yapmak için gerekli numune hacmi fazladır: 3 okuma yapılacaksa min hacim: 1.5 mL.



Vizkoz numunelerin bir çözücü ile dilüsyonunu gerektirir.

Elektrotermal Atomik Absorbsiyon (Grafit Fırın)

Elektrotermal (grafit fırında) atomlaştırma



Grafit fırın tekniği

İşleyiş



Grafit fırın tekniğinin avantajları ve dezavantajları

Avantajları

- Çok az miktarda numune gerektirir.
- Sensitivitesi yüksektir (ppb düzeyinde okuma, alevde ppm düzey).

Dezavantajları

- **Background (arkaplan) absorpsiyon etkileri vardır**
- **Küllendirme aşamasında analit kaybolabilir.**
- **Numune tamamıyla atomize olmayabilir.**
- **Analitik ranj (aralık) dardır.**

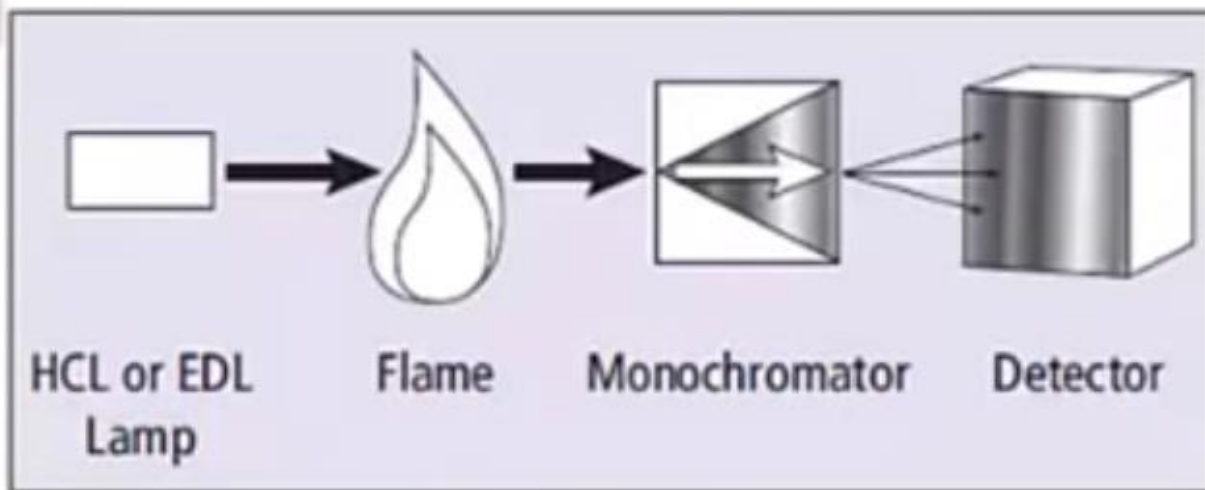
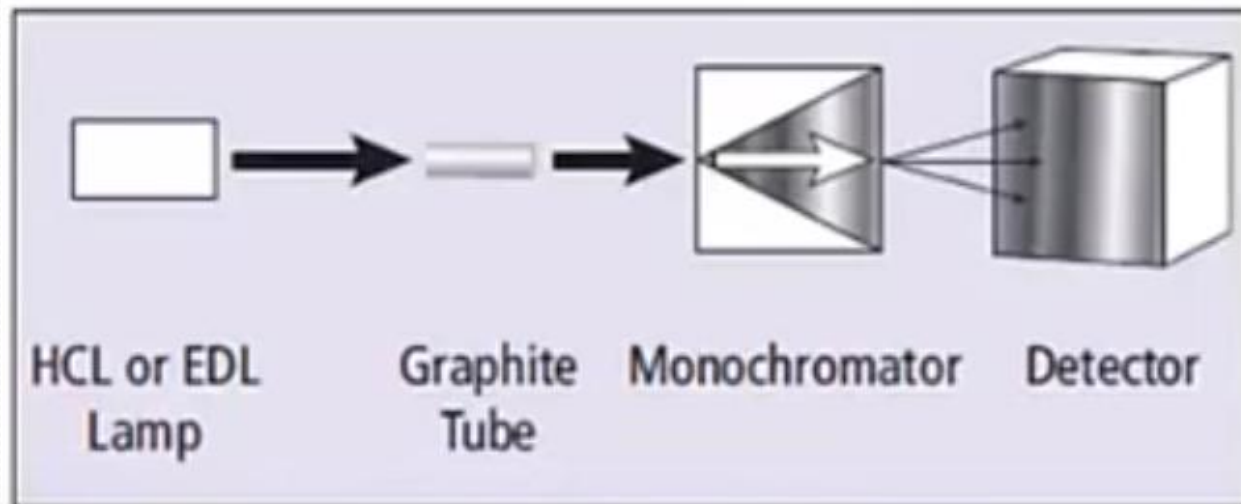


Figure 1. Simplified drawing of a Flame AA system.



Hidrür yöntemine dayalı atomik absorpsiyon (Kuvars hücre)

- Atomlaştırıcı kısım kuvars tüptür (kuvars hücredir).
- Grafit fırında olduğu gibi sensitif (hassas) bir metottur. Yani çok düşük konsantrasyonlarda(ppb düzeyde) bile ölçüm yapmak mümkündür.

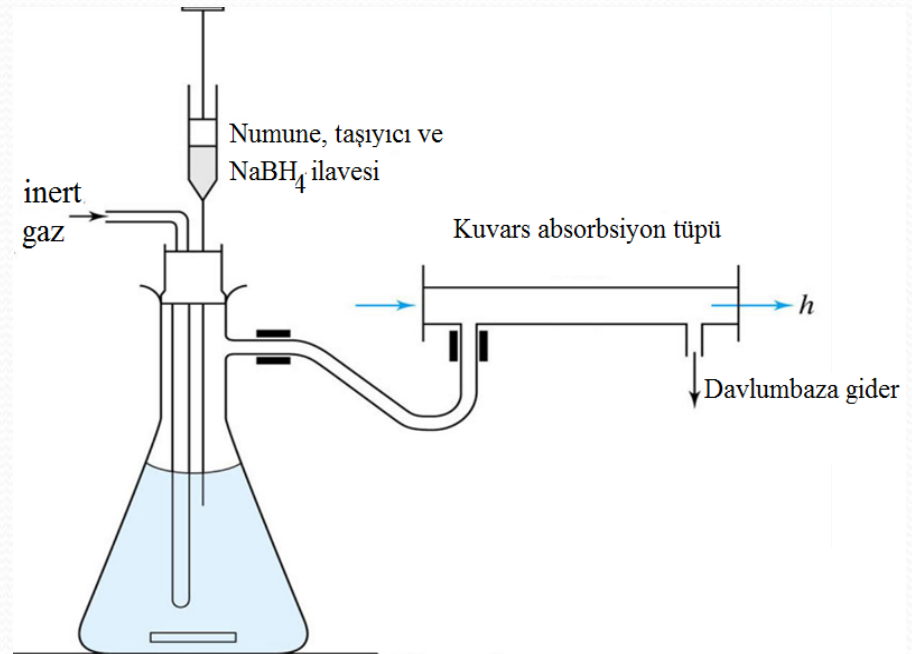
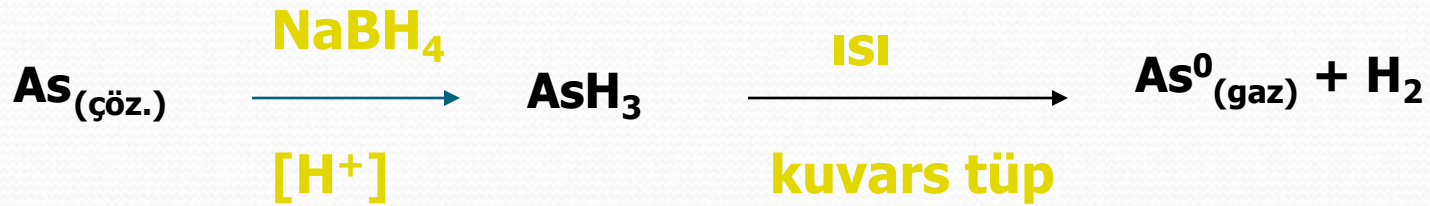
•**Hidrür sistemi**; İki kısımdan oluşur: Reaktiflerin ve numunelerin karıştırılmasını ve iletimini sağlayan **peristaltik pompa** ile **gaz-sıvı ayırıcı**. Gaz-sıvı ayırıcıda meydana gelen reaksiyon sonucu **hidrür formuna dönüşmüş olan metaller** ve hidrojen, taşıyıcı argon gazı ile atomlaştırıcı kısımda bulunan kuvars absorbsiyon hücresine taşınır.

HİDRÜR YÖNTEMİNİN PRENSİBİ (ESASI)

- Hidrür sistemli atomik absorbsiyon spektrofotometresi düşük miktardaki Civa(Hg), selenyum(Se), arsenik(As), Antimon (Sb), tellür (Te) **gibi hidrürleri oluşturulabilen elementlerin** belirlenmesinde oldukça hassas bir yöntemdir.
- Hidrür buharı oluşturma yöntemiyle elementler hidrür formlarına dönüştürülür. Sodyumborahidrür reaktifi (NaBH_4) asit solüsyonu içerisinde ilgili elementle ile birleştiğinde bu element uçucu hidrürüne dönüşür. Hidrür buharı yanma başlığı üzerine yerleştirilmiş özel kuvars hücre içine gönderilir (Ar ve oluşan H_2 ile taşınır). Işık kaynağından gelen ışığın bir kısmı hücredeki atomlar (ısı ile ayrılan) tarafından absorbe edilir. Absorblanmayan ışık dedektör tarafından değerlendirilir. Absorbe edilen ışık miktarı elementin konsantrasyonuyla orantılıdır.

Hidrür üretme tekniği

arsenik (As), antimon (Sb) and selenyum (Se) için



AAS ile ölçüm

- Öncelikle, analizini yapacağımız element için cihazımızın bilgisayarında metot tanımlanır. Bu elementin farklı konsantrasyonlarda çözeltileri (standart) hazırlanır. Daha sonra cihazımıza elemente uygun lamba yerleştirilir. EDL, lamba kullanılacaksa lamba ısıtılır.
- Öncelikle kör ile cihaz sıfırlanır. Standart çözeltiler okunarak standart grafik elde edilir. Cihazın verdiği r kare değeri 1'e yakın olmalıdır. Kontrol okutulur. Kontrolün değeri istenen aralıktaysa grafik kaydedilir (Değilse: Gerekirse yeniden standart çözeltiler hazırlanarak bu işlemler tekrar edilir).
- Analizi yapılacak numune cihaza verilir, standart grafiğe karşı elde edilen konsantrasyon değeri kaydedilir.

