

**SULU ORTAMLARDA BULUNAN ZEHİRLİ
ELEMENTLERİN TAYİNİ İÇİN BİR HİDRÜR
OLUŞTURMALI LAZER PLAZMA
SPEKTROSKOPİSİNİN, (HG-LIBS), TASARIM
KURULUM VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI**

Proje No: 109T327

Doç. Dr. Şerife Yalçın

**İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
(İYTE)**

Kasım 2012

İZMİR



Tübitak tarafından desteklenen 109T327 nolu “*SULU ORTAMLARDA BULUNAN ZEHİRLİ ELEMENTLERİN TAYİNİ İÇİN BİR HİDRÜR OLUŞTURMALI LAZER PLAZMA SPEKTROSKOPİSİNİN, (HG-LIBS), TASARIM KURULUM VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI* “ başlıklı bu çalışmada, çevresel sulardaki zehirli elementlerin tayininde kullanılmak üzere bir LIBS sisteminin laboratuvar koşullarında tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sistem, lazer kaynağı, hidrür oluşturma ünitesi, örnek/plazma hücresi ve bir dedektör ünitesinden oluşmaktadır. Hidrür oluşturma ünitesinde üretilen hidrür bileşikleri taşıyıcı gaz yardımı ile örnek hücresine taşındıktan sonra, lazer pulsu ile etkileşiminden oluşan plazma emisyonu uygun optik malzemeler ile toplanarak, zaman ayarlı, detektör içeren bir spektrometre ile analiz edilmektedir.

Proje ekibi, proje kapsamında yapmış olduğu çalışmalarla projenin tamamlanmasında emeği geçen yüksek lisans öğrencilerine, maddi ve lojistik desteklerinden dolayı İYTE'ye, maddi ve bilimsel katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür eder.

KISALTMALAR

λ	Dalga boyu
μs	Mikrosaniye
CCD	Yük eşleşmeli dedektör
D	Çap genişliği
F	Odak uzaklığı
ICCD	Şiddetlendirilmiş yük eşleşmeli dedektör
LE	Lazer enerjisi
LIBS	Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi
mJ	Milijoule
Nd:YAG	Neodymium-Yttrium Aluminum Garnet
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye
Td	Dedektör geciktirme süresi
Tg	Dedektör veri toplama aralığı
HG	Hidrür Üretimi
GLS	Gaz-sıvı ayırıcı
PMT	Fotokatlandırıcı tüp
Ne	Elektron yoğunluğu
T	Sıcaklık
MDU	Membran kurutucu ünitesi



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER	1
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	4
2.1. Deneysel Düzenek	4
2.1.1. Lazer Işık Kaynağı	4
2.1.2. Hidrür Oluşturma Sistemi	5
2.1.3. Örnek/Plazma Hücresi.....	6
2.1.4. Spektral Tayin Ünitesi.....	7
2.2. Kimyasal Malzemeler ve Standard Çözeltiler	8
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	9
3.1. LIBS Sinyal Optimizasyon Çalışmaları.....	9
3.1.1. Taşıyıcı Gaz Cinsinin Sinyal Şiddetine Etkisi	9
3.1.2. Membran Kurutucunun Sinyal Şiddeti Üzerine Etkisi.....	11
3.1.3. Enstrümantal Parametrelerin Optimizasyonu.....	12
3.1.3.1. Dedektör Geciktirme Süresi ve Veri Toplama Aralığının Optimizasyonu .	12
3.1.3.2. Lazer Puls Enerjisi.....	15
3.1.4. Kimyasal Parametrelerin Optimizasyonu.....	17
3.1.4.1. Ön-indirgen madde, L-Sistein, Derişiminin Sb Sinyaline Etkisi	17
3.1.4.2. Yükseltgen madde, K ₃ [Fe(CN) ₆], Derişiminin Pb Sinyaline Etkisi	18



3.1.4.3. HCl ve NaBH ₄ Derişiminin HG-LIBS Sinyaline Etkisi.....	20
3.1.4.4. Örnek Akış hızı ve Taşıyıcı Gaz Hızının HG-LIBS Sinyaline Etkisi	23
3.2. Optimum Koşullarda Gözlenen LIBS Spektrumları.....	27
3.2.1. Kalay, Arsenik, Antimon, Kurşun ve Germanyum için Tipik LIBS Spektrumları	27
3.2.2. Selenyum (Se) ve Bizmut (Bi) ve Tellür (Te) için Sinyal Gözlenmesi Çalışmaları	30
3.2.2.1. Selenyum(Se) için Sinyal Gözlenmesi Çalışmaları.....	30
3.2.2.2. Bizmut (Bi) için Sinyal Gözlenmesi Çalışmaları	30
3.3. Kalibrasyon Grafikleri ve Gözlenebilirlik Sınırının Belirlenmesi.....	32
3.4. Hidrür Plazmaların Fiziksel Parametrelerinin İrdelenmesi.....	35
3.4.1. Kalay Hidrür Plazmaların Azot ve Argon Ortamında Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları.....	37
3.4.2. Germanyum Hidrür Plazmaların Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları	42
3.4.2.1. Saf Argon ve Azot Gazı Varlığındaki Germanyum Hidrür Plazmaların Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları	42
3.4.2.2. Argon ve Azot Gaz Karışımlarındaki Germanyum Hidrür Plazmaların Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları	45
3.5. Gerçek Su Örneklerinde Uygulanabilirlik	50
3.6. Multielement Analiz Çalışmaları.....	51
3.7. Elementler Arası Girişim Çalışmaları.....	56
3.7.1. Argon Atmosferi Altında Elementler Arası Girişim Çalışmaları.....	56
3.7.2. Azot Atmosferi Altında Elementler Arası Girişim Çalışmaları.....	58
3.8. Fotokatlandırıcı Tüp Detektör ile Yapılan Çalışmalar.....	59
4. SONUÇ.....	64
5. REFERANSLAR.....	66
6. EKLER	70



TABLO LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1. Membran kurutucu varlığında ve yokluğunda elde edilen S/N ve %RSD değerleri.	12
Tablo 2. Argon ve azot gazı altında HG-LIBS sistemi için optimum koşullar.	27
Tablo 3. Değişik dedektör geciktirme sürelerinde argon gazı varlığında elde edilen sıcaklık değerleri.	44
Tablo 4. 265.1 nm’ deki Ge(I) emisyon çizgisine ait S/N oranlarının dengede olan argon yüzdesi ile değişimi	46
Tablo 5. Gerçek sularda elde edilmiş geri kazanım yüzdeleri.....	50



ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Deneysel HG-LIBS düzeneği.....	4
Şekil 2. Hidrür oluşturma sistemi.....	5
Şekil 3. (a) 6 kollu cam hücre (b) dikdörtgen Teflon hücre ve (c) 5 kollu Teflon hücre.	7
Şekil 4. Beş kollu teflon hücrenin düzenek içersindeki yerini gösteren fotoğraflar.....	7
Şekil 5. Azot ve argon varlığında Sn(I) 284.0 nm, As(I) 278.0 nm, Sb(I) 259.8 nm, Pb(I) 405.8 nm ve Ge(I) 265.1 nm sinyalinin değişimi.....	10
Şekil 6. Membran kurutucunun varlığında artan kalay sinyali.....	11
Şekil 7. Detektör geciktirme süresinin, t_d , (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	13
Şekil 8. Detektör veri toplama aralığının, t_g , (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	15
Şekil 9. Lazer puls enerjisinin (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	16
Şekil 10. (a) Ön-indirgen varlığında ve (b) değişik ön-indirgen derişimlerinde Sb sinyalinin değişimi.....	18
Şekil 11. Yükseltgen madde derişiminin HG-LIBS Pb sinyaline etkisi.....	19
Şekil 12. Hidroklorik asit derişiminin (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	20
Şekil 13. Sodyum borhidrür derişiminin (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	23
Şekil 14. Örnek akış hızının (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	24



Şekil 15. Taşıyıcı gaz akış hızının (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.....	26
Şekil 16. a) Kalay, b) arsenik ve c) antimon hidrür plazmadan elde edilen tipik LIBS spektrumu..	28
Şekil 17. a) Kurşun ve b) germanyum hidrür plazmadan elde edilen tipik LIBS spektrumu ..	29
Şekil 18. Değişik katkı maddelerinin Bi HG-LIBS sinyaline etkisi.....	31
Şekil 19. Bi elementinin HG-LIBS analizi için örnek verme sırası	32
Şekil 20. a) Sn(I) 284.0 nm, b) As(I) 278.0 nm, c) Sb(I) 259.8 nm, d) Pb(I) 405.8 nm ve e) Ge(I) 265.1 nm emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri.	33
Şekil 21. Sn (I) 284.0 nm çizgisinin (a) Gauss (b) Lorentz ve (c) Voigt eğri modellerine uyumluluğu.	38
Şekil 22. (a) Argon (b) Azot altındaki kalay hidrür plazmaların sıcaklık hesaplamalarında kullanılan tipik bir Boltzmann grafiği. Td: 1.0 μ s, Tg: 20 μ s.....	38
Şekil 23. Kalay emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen, azot ve argon ortamındaki plazma sıcaklığının zamansal değişimi	39
Şekil 24. a) Argon emisyon çizgilerinden elde edilen ve kalay hidrür plazmaların sıcaklık hesaplamalarında kullanılan tipik bir Boltzmann grafiği b) argon emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen kalay hidrür plazma sıcaklığının zamansal değişimi.	40
Şekil 25. 656.3 nm' deki H α Stark genişlemesinin zamana bağlı değişimi.	41
Şekil 26. H α çizgi profilinin Stark genişlemesine dayalı olarak hesaplanmış elektron yoğunluğunun argon ve azot varlığında zamana bağlı değişimi.	41
Şekil 27. (a) Saf argon (b) saf azot altındaki germanyum hidrür plazmaların sıcaklık hesaplamalarında kullanılan tipik bir Boltzmann grafiği.	42
Şekil 28. Germanyum emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen, azot ve argon ortamındaki plazma sıcaklığının zamansal değişimi	43
Şekil 29. H α çizgi profilinin Stark genişlemesine dayalı olarak hesaplanmış saf argon ve azot varlığıdaki germanum hidrür plazmaların elektron yoğunluğunun zamana bağlı değişimi.....	44
Şekil 30. 265.1 nm' deki Ge(I) emisyon çizgisinin azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi.....	45
Şekil 31. Germanyum hidrür plazma sıcaklığının azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi.....	46

Şekil 32. Germanyum hidrür varlığında ve yokluğunda plazma tarafından absorplanan enerji miktarının argon yüzdesi ile değişimi.	47
Şekil 33. H α emisyon çizgi şiddetinin azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi ..	48
Şekil 34. Germanyum hidrür plazma elektron yoğunluğunu azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi.	48
Şekil 35. Saf argon ve germanyum hidrür varlığındaki 696.54 nm' deki Ar(I) emisyon spektrumu	49
Şekil 36. Sn, As ve Ge multielement ve tekli çözeltilerine ait emisyon spektrumları	52
Şekil 37. a) As 228.0 ve 236.0 nm, b) 263.0 ve 267.0 nm c) 282.3 ve 285.0 nm arası spektral bölgelerin büyütülmüş gösterimleri.	53
Şekil 38. Sn, As, Sb ve Ge multielement ve tekli çözeltilerine ait emisyon spektrumları ..	55
Şekil 39. 258.5 ve 260.5 nm arası spektral bölgenin büyütülmüş gösterimi.	56
Şekil 40. Argon atmosferi altında, değişik derişimlerdeki As ³⁺ (a), Sb ³⁺ (b), Se (c) ve Te (d) çözeltilerinin Sn sinyali üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 41. Azot atmosferi altında, değişik derişimlerdeki As ³⁺ (a), Sb ³⁺ (b), Se (c) ve Te (d) çözeltilerinin Sn sinyali üzerindeki etkisi.....	58
Şekil 42. Monokromatör ve fotokatlandırıcı tüp içeren HG-LIBS sisteminin şematik gösterimi.	59
Şekil 43. Osiloskop yardımıyla kaydedilmiş tipik bir lazer tetik ve PMT sinyali.	60
Şekil 44. PMT sinyalinin ışık şiddeti ile değişimi.....	60
Şekil 45. PMT sinyalinin lazer enerjisi ile değişimi.....	61
Şekil 46. PMT sinyalinin dedektör kazanımı ile değişimi	61
Şekil 47. PMT sinyalinin çıkış slit genişliği ile değişimi.	62
Şekil 48. Değişik derişimlerdeki germanyum çözeltileri varlığındaki PMT sinyalinin değişimi.....	63

Bu çalışmada kalay, arsenik, kurşun, antimon, ve kalay gibi toksik ve çevresel önem taşıyan elementlerin tayini için bir ***Hidrür Oluşturmalı-Lazer Plazma Spektroskopi, (HG-LIBS)***, sisteminin tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sistem lazer kaynağı, hidrür oluşturma ünitesi, örnek/plazma hücresi ve dedektörden oluşmaktadır. Hidrür oluşturma ünitesi, peristaltik pompa, gaz-sıvı ayırıcı ve membran kurutucu parçalarından oluşturulmuştur. LIBS emisyon sinyalini optimize etmek amacı ile lazer enerjisi, dedektör zamanlama parametreleri gibi bazı enstrümental parametreler incelenmiştir. Bunun yanı sıra hidrür bileşiklerinin oluşumunu ve plazma hücresine etkin bir şekilde taşınmasını etkileyen asit ve indirgen derişimi ve hızı, taşıyıcı gaz çeşidi ve hızı, ön-indirgen/yükseltgen madde varlığı gibi bazı kimyasal koşullar da sistematik bir şekilde incelenmiştir.

Optimum koşullar altında Sn, As, Sb, Pb ve Ge için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve gözlenebilirlik sınırları sırasıyla 0.3 mg/L, 1.1 mg/L, 1.0 mg/L, 1.3 mg/L ve 0.2 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışılan koşullarda, Se ve Te elementlerinden HG-LIBS sinyali gözlenememiştir. Metodun gerçek sularda uygulanabilirliği referans nehir suyu, içme suyu ve çeşme suyu kullanılarak dışarıdan katım yöntemiyle test edilmiştir. Ayrıca HG-LIBS sisteminin multielement analiz çalışmaları için uygunluğu araştırılmıştır.

Arsenik, antimon, tellür ve selenyum gibi hidrür oluşturan diğer elementlerin azot ve argon atmosferi altında oluşturulan kalay hidrür plazma sinyaline girişim etkileri de (interference) incelenmiştir. Ayrıca azot ve argon atmosferi altında kalay ve germanyum hidrür plazmaların sıcaklık ve elektron yoğunluğu gibi bazı fiziksel parametreleri irdelenmiştir. Germanyum plazmanın fiziksel parametrelerindeki değişim değişik oranlarda karıştırılan azot ve argon gazları varlığında irdelenmiş ve germanyum sinyalinin argon varlığında artış göstermesinin sebepleri tartışılmıştır.

Bu proje ile, HG-LIBS sisteminin çevresel öneme sahip toksik elementlerden doğan kirliliğin yerinde izlenmesi için taşınabilir LIBS sensörleri geliştirilmesine uygunluğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: LIBS, hidrür sistemi, elektron sıcaklığı, elektron yoğunluğu, toksik element, kirlilik takibi



ABSTRACT

In this study, design, construction and optimization of a continuous flow *hydride generation laser-induced breakdown spectroscopic system, HG-LIBS*, for the determination of toxic and environmentally important elements: arsenic, lead, antimony, tin, germanium, selenium, bismuth and tellurium is proposed. HG-LIBS consisted four main parts: laser source, hydride generation unit, sample/plasma cell and a detection unit. Hydride generation unit composed of a peristaltic pump, gas-liquid separator and a membrane drying unit. In order optimize LIBS emission signal instrumental parameters such as laser energy and detector gating parameters were investigated. Some chemical parameters such as acid/reductant concentration and flow rate, carrier gas type and flow rate, presence of pre-reducing/oxidizing agent that effect hydride generation efficiency and transportation of hydrides were also studied.

Under optimized conditions calibration graphs of Sn, As, Sb, Pb and Ge were constructed and their detection limit were evaluated. The applicability of the HG-LIBS system for the determination of As, Sb, Pb and Ge in aqueous environments has also been tested on several real water samples including tap water, drinking water and reference river water standard. Possibility of performing multielement analysis was investigated using Mechelle/ICCD detection.

The interference effect of some hydride forming elements such as arsenic, antimony, selenium and tellurium on Sn signal was also investigated under nitrogen and argon environment.

Temperature and electron density values of tin and germanium hydride plasma were determined under argon environment. Electron temperatures were calculated by making use of neutral atomic lines in the Boltzmann equation. Plasma electron density was evaluated from the Stark-broadened line shapes of H α line at 656.3 nm. In order to investigate the main cause of increase in germanium signal under argon environment, physical plasma parameters were evaluated in argon and nitrogen gas mixtures.

With this project, the applicability of the HG-LIBS system for on-line monitoring of environmental pollutants has been shown.

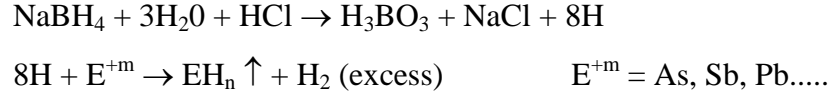
Keywords: *LIBS, hydride generation system, electron temperature, electron density, toxic element, on-line monitoring.*

1. GİRİŞ ve GENEL BİLGİLER

Lazer Plazma Spektroskopisi (LIBS) (RADZIEMSKI, 1989; MIZIOLEK, 2006; CREMERS, 2006), nanosaniye ile femtosaniye mertebesinde atım süreli, yüksek şiddette ($>1-10 \text{ MWatt/cm}^2$) puls laser kaynağının lens yardımı ile, analiz edilecek örnek üzerinde odaklanması sonucu oluşan plazmada uyarılmış halde bulunan iyon ve atomların temel enerji seviyelerine dönmeleri sonucunda açığa çıkan emisyonların bir spektrograf ile tayin edilerek, maddenin elemental kompozisyonunun kantitatif ve kalitatif olarak belirlendiği bir atomik emisyon spektrometri tekniğidir. LIBS'i diğer atomik spektrometrik tekniklere (AAS, AES, ICP-AES/MS) avantajlı kılan en önemli özelliği örnek hazırlama işlemlerinin yok veya minimum seviyede olmasıdır. Dolayısı ile örnek hazırlamadan doğacak kirlilikler, kayıplar ve masraflar en aza indirgenmiş durumdadır. Bu yöntem kullanarak örneklerin cinsi ve türünde hiçbir sınırlama olmadan, gerekli optiksel donanımlar ile katı, sıvı, gaz, aerosol, iletken, yarı iletken bütün maddelerin kimyasal analizi her ortamda yapılabilir.

LIBS'in katı örneklerin analizine nazaran sulu çözeltilerin direkt analizinde kullanımı, analiz sırasında yaşanan zorluklar (örneğin sıçraması, hava kabarcığı oluşması ve şok dalga (shock wave) oluşumu gibi) nedeniyle oldukça azdır. Bu zorlukların bir kısmını engellemek için sıvı yüzeyinde plazma oluşumu, damlacık oluşumu, akan sıvılar üzerinde plazma oluşumu ve iki lazer pulsu kullanarak plazma oluşumu (double pulse LIBS) gibi metotlar kullanılmıştır. LIBS ile sıvı analizlerine bir başka yaklaşım ise uygun nebulizasyon teknikleri ile aerosol oluşturmaktır (YALÇIN, 1995; CARRRANZA, 2001; MARTIN, 2000; HAHN, 2000; ARAS, 2012). Pnömatik, ultrasonik ve elektrosprey nebulizasyon teknikleri ile mikrometre ya da nanometre boyutunda elde edilen aerosol parçacıkları düşük ppm (mg/L) den yüksek ppb ($\mu\text{g/L}$) seviyeleri arasında değişen tayin limitleri ile analiz edilirler. LIBS'in sıvı analizlerde kullanımının yaygınlaştırılması, tayin edilebilme sınırı, tekrarlanabilirlik ve doğruluk gibi analitik figürlerin laboratuvar koşullarında çalışılıp iyileştirilmesinin yanında yeni analiz teknik ve metotların geliştirilmesi ve uygulanması ile gerçekleştirilebilir.

Hidrür oluşturma metodu, (DEDINA, 1995) atomik spektroskopide yaygın bir şekilde kullanılan, kimyasal bir proses olup, tayin edilmek istenen element asit ortamında sodyum borhidrür (NaBH_4) gibi kuvvetli bir indirgen yardımıyla sıvı matrixten ayrılıp uçucu hidrür bileşiklerine çevirilir. Hidrür oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir



Hidrür oluşturma yöntemiyle uçucu hidrürleri elde edilen As, Sb, Se, Bi, Ge, Te, Sn, Pb gibi zehirli elementlerin HG-AAS, HG-AFS, HG-ICP-OES, HG-ICP-MS, gibi atomik spektroskopik yöntemlerle tayinine ilişkin oldukça fazla sayıda çalışma mevcuttur (ERDEM, 2004; CANKUR, 2002; ROJAS, 2003; CHEN, 2002; HOSICK, 2002). Ancak literatürde HG yöntemi ile oluşturulan metal hidrürlerin lazer oluşturmali plazma spektroskopisi ile tayinine yönelik ciddi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bilgimiz dahilinde hidrür oluşturmali LIBS konusunda sadece 4 çalışma mevcuttur (SINGH, 1996; KUNATI, 2008; CHARI, 2008; SIMEONSSON, 2011).

Birinci çalışma 1996 yılında Singh ve arkadaşları (SINGH, 1996) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, kalay ve arsenik hidrür bileşiklerinin helyum ve azot gibi farklı gaz ve basınçlardaki LIBS spektrumlarının zamana bağlı değişimi irdelenmiştir. Çalışma sonucunda azot ortamında kalay ve arsenik emisyonunun zamana bağlı olarak üstel olarak azaldığı, helyum varlığında ise logaritmik olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada hidrür oluşturan elementlerin tayinine yönelik kantitatif bir çalışma yapılmamış olup sadece ortamdaki temel gazın LIBS sinyaline etkisi araştırılmıştır.

İkinci çalışma Youngstown State Üniversitesinde gerçekleştirilen bir yüksek lisans tez çalışmasıdır (KUNATI, 2008). Bu çalışmada hidrür oluşturmali LIBS tekniği kullanılarak arsenik, tellür ve kalayın standard örnekler üzerinde tayin limitleri belirlenmiş ve sonuçlar HG-LIF, HG-ICP-AES teknikleri ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. LIBS ile elde edilen sonuçlarda çalışılan elementler için gözlenebilirlik sınırı, (LOD), 1.0 mg/L seviyesinde saptanmıştır. Aynı üniversitede gerçekleştirilen diğer bir tez kapsamında antimon ve selenyum için LOD değeri hesaplanmış ve sonuçlar HG-LIF, HG-ICP-AES teknikleri ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır (CHARI, 2008). Chari, antimon için LOD değerini 1.6 mg/L ve Se için 1.0 mg/L olarak vermektedir. Her iki çalışmadan da elde edilmiş basılı bir yayın henüz yoktur. Ölçümler tamamen standart örnekler üzerinde gerçekleştirilmiş olup gerçek örneklerin analizine yönelik veya optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmemiştir.

Aynı grup 2011 yılında, saf argon ve argon/hidrojen karışımlarında, arsin (AsH_3), stibin (SbH_3) ve selenyum hidrür (H_2Se) plazmaların spektroskopik karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma yayınlamıştır (SIMEONSSON, 2011). Çalışma herhangi bir enstrümental



veya kimyasal optimizasyon içermemekle beraber arsenik, antimon ve selenyum için LOD değerleri sırasıyla 0.7, 0.2 ve 0.6 mg/L olarak verilmiştir. Çalışmalar PMT dedektör ve boxcar entegratör ile gerçekleştirilmiştir.

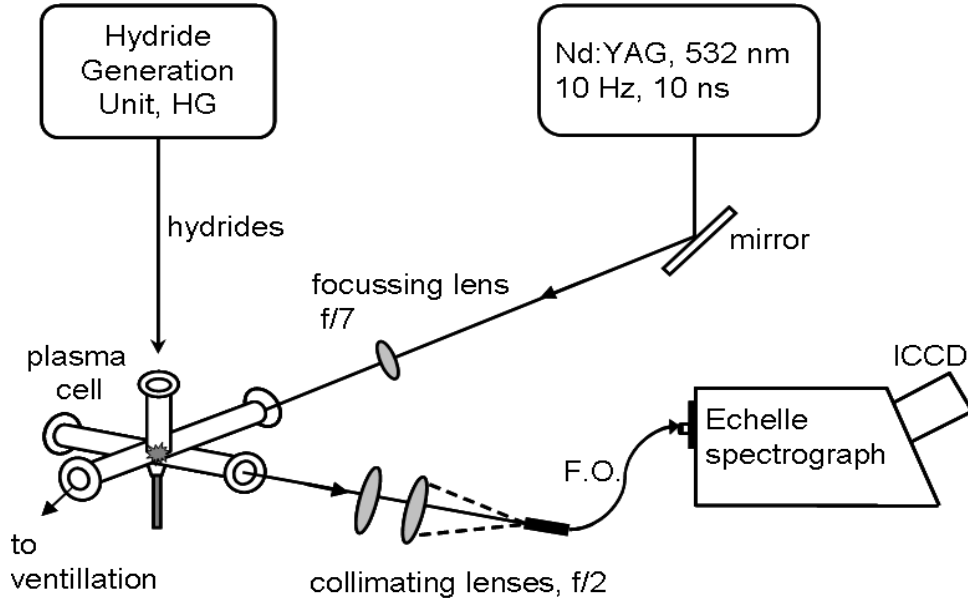
Bu projede zehirli ve çevresel öneme sahip, uçucu hidrürler oluşturabilen As, Sb, Pb.. vb gibi zehirli elementlerin analizi için HG-LIBS sisteminin tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sistem lazer kaynağı, hidrür oluşturma ünitesi, örnek/plazma ünitesi ve spektrograftan oluşmaktadır. Plazma oluşumu için Nd:YAG lazeri kullanılmış, örnek/plazma hücresi teflon malzemeden imal edilmiştir. Hidrür oluşturma ünitesi gaz-sıvı ayırıcısı (GLS), örnek ve indirgen çözeltilerini GLS' ye göndermek için peristaltik pompadan oluşmaktadır. Hidrürlerin örnek hücresine taşınması akış hızı ayarlı taşıyıcı gaz yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen hidrür bileşikleri membran kurutucudan geçirilerek örnek ünitesine verilip orada plazma oluşumu sağlanmıştır. Plazma emisyonunu uygun optik parçalar yardımıyla toplanıp Eşel tip monokromatöre entegre CCD detektör içeren zaman ayarlı bir spektrometre ile analiz edilmiştir. HG-LIBS ile kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyum analizi için enstrumental ve kimyasal parametreler optimize edilmiş ve bu elementlerin gözlenebilirlik sınırları belirlenmiştir. Ayrıca metodun gerçek sulara uygulanabilirliği araştırılmıştır. Kalay ve germanyum plazmaların elektron sıcaklığı, elektron yoğunluğu gibi fiziksel parametrelerinin lazer enerjisi, geciktirme süresi ve veri toplama aralığı gibi parametrelere olan bağlılığı irdelenmiştir.

Bu proje kapsamında atomik spektroskopide oldukça yaygın olarak kullanılan bir örnek verme metodu olan hidrür oluşturma tekniğinin sıvı analizlerinde ve özellikle uçucu hidrürler oluşturabilen As, Sb, Pb... vb. gibi toksik elementlerin LIBS ile analizleri konusunda bir doktora öğrencisi yetiştirilmiştir. Çalışmalarımızdan bir doktora tez çalışması üretilmiş, elde edilen bulgular 4 ayrı konferansta sözlü ve poster bildirisi olarak sunulmuş, A-sınıfı dergilerde 1-adet yayınlanmış (ÜNAL ve YALÇIN, 2010), bir adet kabul edilmiş (ÜNAL ve YALÇIN, Analytica Chimica Acta) makalemiz bulunmaktadır.

2. GEREÇ ve YÖNTEM

2.1. Deneysel Düzenek

Çevresel örneklerdeki hidrür oluşturan elementlerin analizi için kurulan (HG-LIBS) sisteminin deneysel düzeneği Şekil 1. de verilmiştir. Düzenek lazer kaynağı, hidrür oluşturma ünitesi, örnek/plazma hücresi ve spektral tayin ünitesi olmak üzere dört ana kısımdan oluşmaktadır. Hidrür sisteminde oluşturulan uçucu hidrürler itici gaz yoluyla örnek hücresine taşınıp orada lazer ışığı ile plazma oluşumu sağlanır. Oluşan plazmadan açığa çıkan optiksel emisyonlar toplayıcı optikler ve fiber optik yardımı ile eşel spektrograf ve ICCD detektör üzerine yönlendirilip tayin edilir. Her bir parçanın ayrıntıları aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 1. Deneysel HG-LIBS düzeneği.

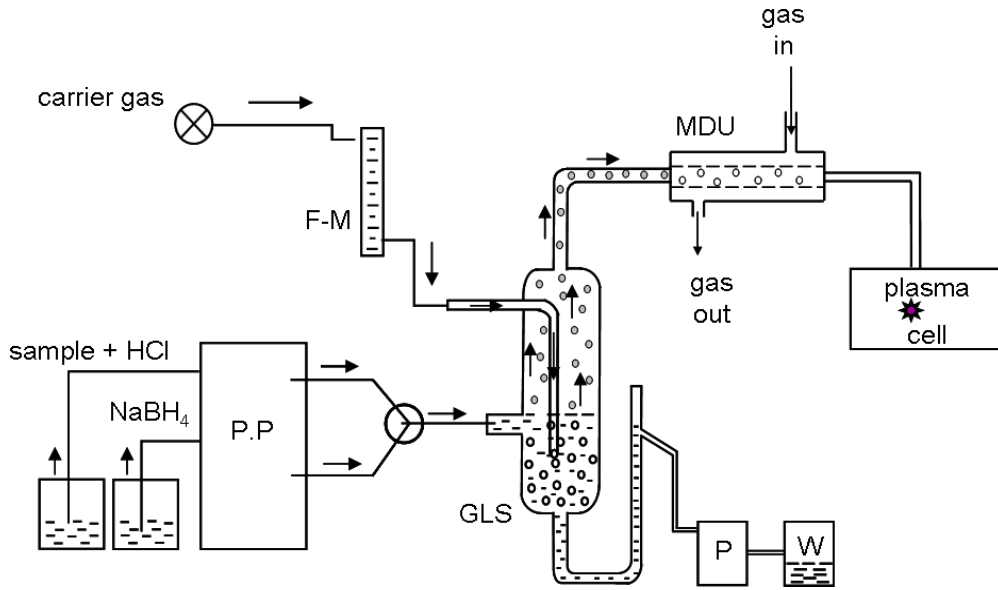
2.1.1. Lazer Işık Kaynağı

Plazma oluşturmada, 10 ns atım süreli, 10 Hz frekans ile çalışan 532 nm dalga boyundaki Nd:YAG (*Spectra Physics, LAB 170-10*) lazeri kullanılmıştır. Lazerin 50-200 mJ/puls arasında değişen enerjisi (*Ophir Nova II*) enerji/güç ölçer ile ölçülmüştür. Lazer ışığı 17.5 cm odak uzaklığına sahip plano konveks lens yardımıyla örnek hücresine odaklanmıştır. Burada lazer ışığının hidrür oluşturma ünitesinden taşıyıcı gaz yardımı ile taşınan hidrürlerle etkileşmesi sonucu plazma oluşumu sağlanır.

2.1.2. Hidrür Oluşturma Sistemi

Şekil 2. de gösterilen sürekli akış hidrür sisteminde, (CF-HG), asitli örnek ve indirgen NaBH_4 çözeltisi, akış hızı ayarlanabilir 4 kanallı bir peristaltik pompa (*Longer Precision*) yardımı ile hidrür oluşum reaksiyonunun başladığı 3 yollu PTFE parçaya (*Supelco*) gönderilir. Karışım daha sonra U-tipi gaz-sıvı ayırıcısına (GLS) taşınır. Gaz sıvı ayırıcı içindeki atık çözelti ikinci bir peristaltik pompa (*Ismatec, Germany*) yardımıyla atığa gönderilirken oluşan uçucu hidrürler yüksek saflıktaki taşıyıcı gaz (% 99.99 azot veya argon) yardımı ile sıvısından ayrılarak membran kurutucuya (*Perma Pure, MD050*) taşınır. Taşıyıcı ve kurutucu gazların akış hızları (*Cole Parmer*) akış ölçer ile ayarlanmıştır. Uçucu hidrürler membran kurutucunun (MDU) içerisinden geçerken, aynı zamanda membranın dış çeperinden daha düşük akış hızında kuru ve inert bir gaz geçirilir. Uçucu hidrürlerin içeriğinde bulunan nem bu iki gaz arasındaki basınç farklılığı ile suya seçici membrandan dışarı doğru çıkarken, hidrürlerin suyundan ayrılması ve kurutulması işlemi gerçekleşmiş olur. Kuru hidrürler teflon bir boru yardımı ile plazma/örnek hücrelerine taşınır.

Asidik örnek/analit, indirgen ve atık çözeltileri için sırasıyla 0.85 mm iç çaplı silikon, 1.42 ve 1.85 mm iç çaplı Tygon (*Cole Parmer, Germany*) hortumlar kullanılmıştır. Membran kurutucu ve 5 kollu hücrenin bağlantısı için 4 mm iç çapına sahip 80 mm'lik Teflon hortum kullanılmıştır. Kurutucu kullanılmadığı durumlarda GLS ile örnek hücresi 450 mm uzunluğundaki Teflon hortum yardımıyla bağlanmıştır.

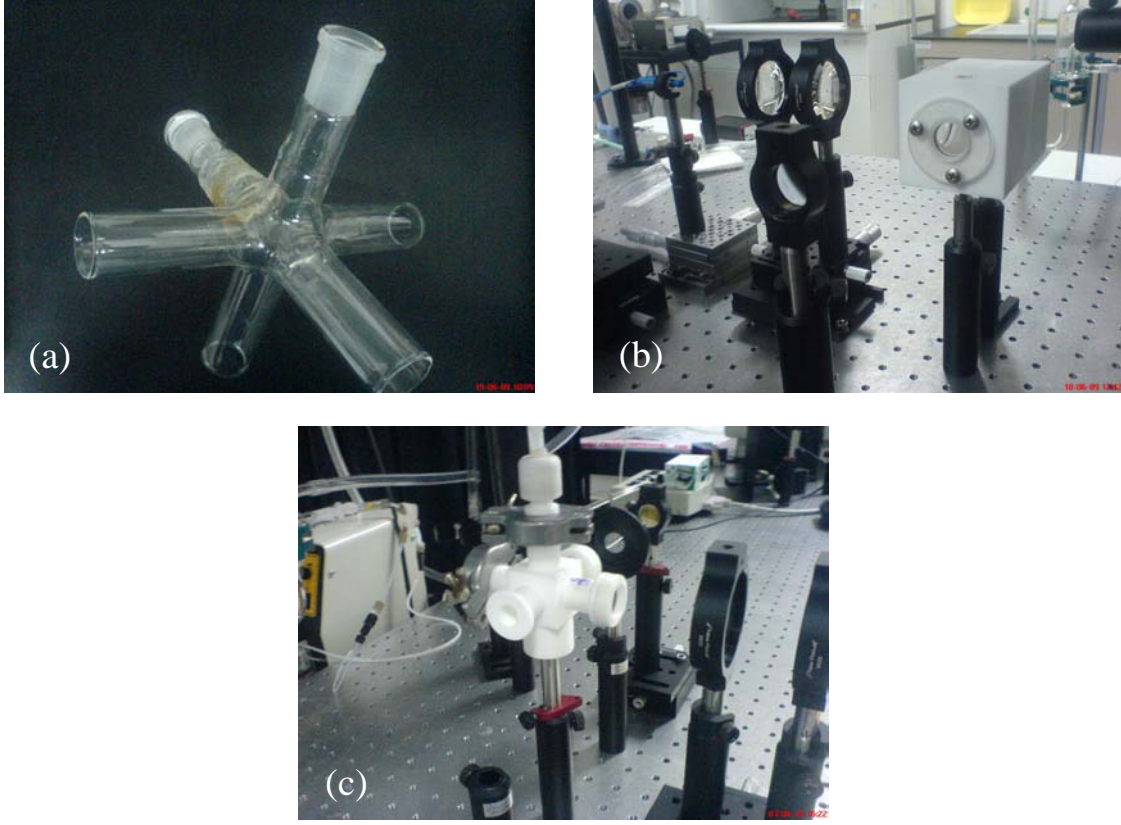


Şekil 2. Hidrür oluşturma sistemi. P.P: peristaltik pompa, F-M: gaz akış ölçer, MDU: membran kurutucu ünitesi, GLS: gaz-sıvı ayırıcısı, P:pompa, W:atık

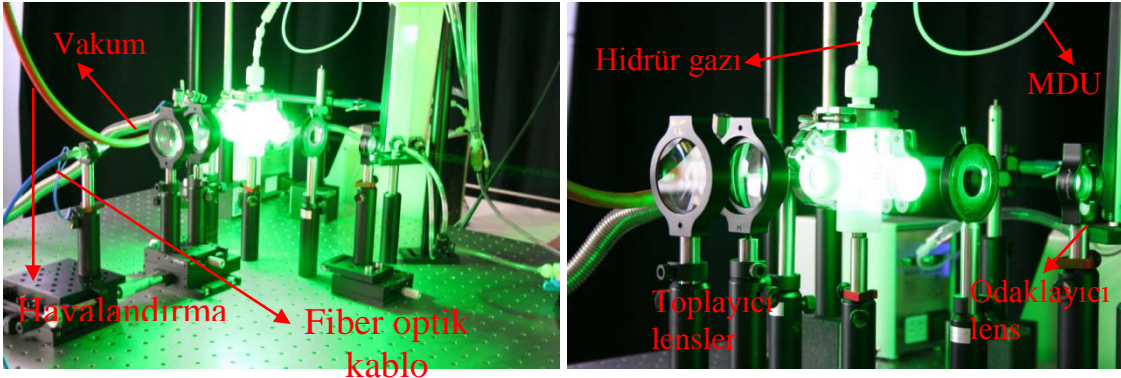
2.1.3. Örnek/Plazma Hücresi

HG-LIBS sistemi kurulumu sırasında en kritik parçanın örnek/plazma hücresi olduğu söylenebilir. Proje kapsamında bir kaç örnek hücresi tasarlanıp imal ettirilmiştir. Bunlardan ilki her biri 1 inç çapına sahip 6 kollu cam hücredir. (Şekil 3.a). Hidrürler üst koldan verilirken plazma emisyonu lazer ışığına dik bir diğer koldan toplanmıştır. Diğer bütün kollar açık bırakılıp toksik hidrür gazlarını uzaklaştırmak için HG-LIBS sisteminin üst kısmına bir havalandırma sistemi kurulmuştur. Bütün kolların havaya açık olduğu göz önünde bulundurulduğunda hidrürlerin hava ile seyrelmesi nedeniyle bu örnek hücresi ile herhangi bir hidrür sinyali gözlenememiştir. Kollar kapatıldığı zaman hidrür basamağında oluşan hidrojen gazının hücre içerisinde hidrojen alevi oluşturduğu gözlenmiştir. Bu tasarımdan vazgeçilip ikinci olarak, dikdörtgenler prizması şeklinde kapalı bir teflon hücre imal ettirilmiştir (Şekil 3.b). Bu hücrenin ardışık iki yan yüzüne, lazer ışığının örnek hücresine girişi ve oluşan plazmanın emisyonunun toplanması için, açılan çapı 1 inç'lik pencereler 1-mm kalınlığında quartz ile kapatılmıştır. GLS'de üretilen hidrürler örnek hücresine üst yüzüne yerleştirilen teflon bir boru yardımıyla taşınırken, hücrenin bir diğer yan yüzünde bir hortum yardımıyla havalandırmaya verilmiştir. Bu örnek hücresi ile hidrür sinyali görülebilmıştır ancak şekil itibarı ile içeride yoğunlaşan hidrür gazını atmada sorun yaşanmakta, bu da oluşan plazmanın hareketliliğini artırıp plazmanın stabilitesini bozmaktadır. Dolayısı ile tekrarlanabilir sinyal elde etmede zorluk çekilmiştir. Sistem vakum pompasına bağlanmaya çalışılmış ise de düzenli bir örnek akışı sağlanamamıştır.

Son olarak Şekil 3.c' deki gibi 5 kollu teflon mini hücre tasarlanmıştır. Hücrenin kollarının iç çapı 1 cm, birkoldan diğer kola olan uzaklık 5 cm dir. Birbirine dik 2 koldan birisi lazer ışınının gelişi, diğeri plazma emisyonunu toplamak amacı ile quartz pencerelerle kapatılmıştır. Üst kol örnek girişi için kullanılırken, diğer yan kol vakum pompasına bağlanmıştır. Bu kol ile vakum pompası arasında T bağlantı kurulup havalandırma sistemine bağlanmıştır. Burada vakum pompası kullanılmasının nedeni düzenli örnek ve hidrür akışını sağlayabilmektir. Kalan son bir kol gerektiğinde sistemin basıncını ölçmek amaçlı vakum ölçere bağlanmak üzere kapalı tutulmaktadır. Sistem sürekli akış halinde olduğundan ölçülen basınç atmosferik basınç civarındadır. Bu hücre kullanılarak yapılan çalışmalar sırasında çekilen fotoğraflar Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 3. (a) 6 kollu cam hücre (b) dikdörtgen Teflon hücre ve (c) 5 kollu Teflon hücre.



Şekil 4. Beş kollu teflon hücrenin düzenek içerisindeki yerini gösteren fotoğraflar.

2.1.4. Spektral Tayin Ünitesi

Hidrür bileşiklerinden oluşan plazmadan açığa çıkan optiksel emisyonlar Şekil 1. de gösterildiği gibi, lazer ışığına göre 90° açı ile, 2 adet 5 cm çap ve 10 cm odak uzaklığına sahip lensler yardımı ile toplanıp 600 mikron çaplı bir fiber optik kablonun (*Ocean Optics*, $600\mu\text{m}$) ucuna odaklanmaktadır. Fiber kablonun diğer ucu Eşel spektrografa (*ME5000*, *Andor Inc.* $f=195\text{ mm}$), entegre edilmiş zaman ayarlı şiddetlendirilmiş CCD dedektöre (*iStar DH734*, *Andor Inc.*) bağlanarak plazmanın kalitatif ve kantitatif tayini yapılır. Spektrograf 200-850 nm spektral aralıklı olup, 0.08 nm ayırım gücüne sahip UV-Vis.

bölge aralığında çoklu element analizlerine olanak sağlamaktadır. Tüm çalışmalarda detektör voltajı ile ilişkilendirilebilecek olan detektör kazanımı (gain) 100 olarak tutulmuştur.

ICCD dedektörünün spektral kalibrasyonu kesikli ışık kaynağı olan Hg-Ar lambası (*HG-1, Mercury Argon Calibration Source, Ocean Optics*), ışın şiddeti kalibrasyonu ise NIST sertifikalı döteryum-tungsten halojen lamba (*D2-Tungsten Lamp, DHCal-2000, Ocean Optics*) ile yapılmıştır.

2.2. Kimyasal Malzemeler ve Standard Çözeltiler

Standard Sn, As, Sb, Pb, Ge, Se, Bi ve Te çözeltileri HCl veya HNO₃ içerisindeki 1000 mg/L 'lik stok çözeltilerinden seyreltilmek sureti ile hazırlanmıştır. Çalışma standartları ve gerçek su örnekleri derişik HCl (37%, (Riedel-de Haën) ile asitlendirilerek hazırlanmıştır. Sodyum bor hidrür çözeltileri, uygun miktarlardaki NaBH₄ (*Sigma-Aldrich*) katısını suda çözündürmek sureti ile hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin dayanıklılığını arttırmak için, indirgen çözeltileri kalay ve antimon analizlerinde %1.0'lik, germanyum ve arsenik analizlerinde %0.2' lik, kurşun analizlerinde ise %0.1'lik NaOH (*Riedel-de Haën*) varlığında hazırlanmış olup herhangi bir süzme işleminden geçirilmemişlerdir. Aksi belirtilmedikçe asidik örnekler ve indirgen çözeltilerinin akış hızları sırasıyla 2.5 mL/min ve 5.0 mL/min olarak ayarlanmıştır. Antimon analizi için L-sistein (*Aldrich*) ön-indirgen madde olarak, kurşun analizi için ise potasyum hekzasiyanoferrat(III), K₃[Fe(CN)₆] (*Sigma-Aldrich*) yükseltgen madde olarak kullanılmıştır. Potasyum hekzasiyanoferrat(III), hidroklorik asit varlığında oldukça zehirli bir gaz olan HCN oluşturduğundan bu madde ile çalışılırken oldukça dikkatli olmak gerekir. Bu nedenle örnek hücresinin bütün kolları kapatılmış ve üst kısmına havalandırma sistemi kurulmuştur.

Spike deneylerinde referans standart nehir suyu, (*River Water Reference Material for trace metals, SLRS-4, Canada, Ottawa*) kullanılmıştır. Referans nehir suyu örneğinde adı geçen 22 metal içersinde tayin edilebilir derişimlerde hidrür oluşturan element bulunmadığı belirtilmektedir. Çeşme suyu olarak İzmir-Urla belediye suyu, kaynak suyu olarak (Pınar) Aydın, şişe suyu kullanılmıştır. Gerçek sular seyreltilmeden kullanılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Hidrür oluşturan bileşiklerin HG-LIBS ile analizlerinde her bir element için maksimum sinyalin elde edildiği taşıyıcı gaz çeşidinin yanında, lazer enerjisi, detektör geciktirme süresi (delay time, t_d), detektör veri toplama aralığı (gate time, t_g) ve detektör voltajı (detector gain) gibi enstrümental parametreler ile indirgen/yükseltgen derişimleri ve akış hızları gibi kimyasal faktörlerin optimize edilmesi gerekmektedir.

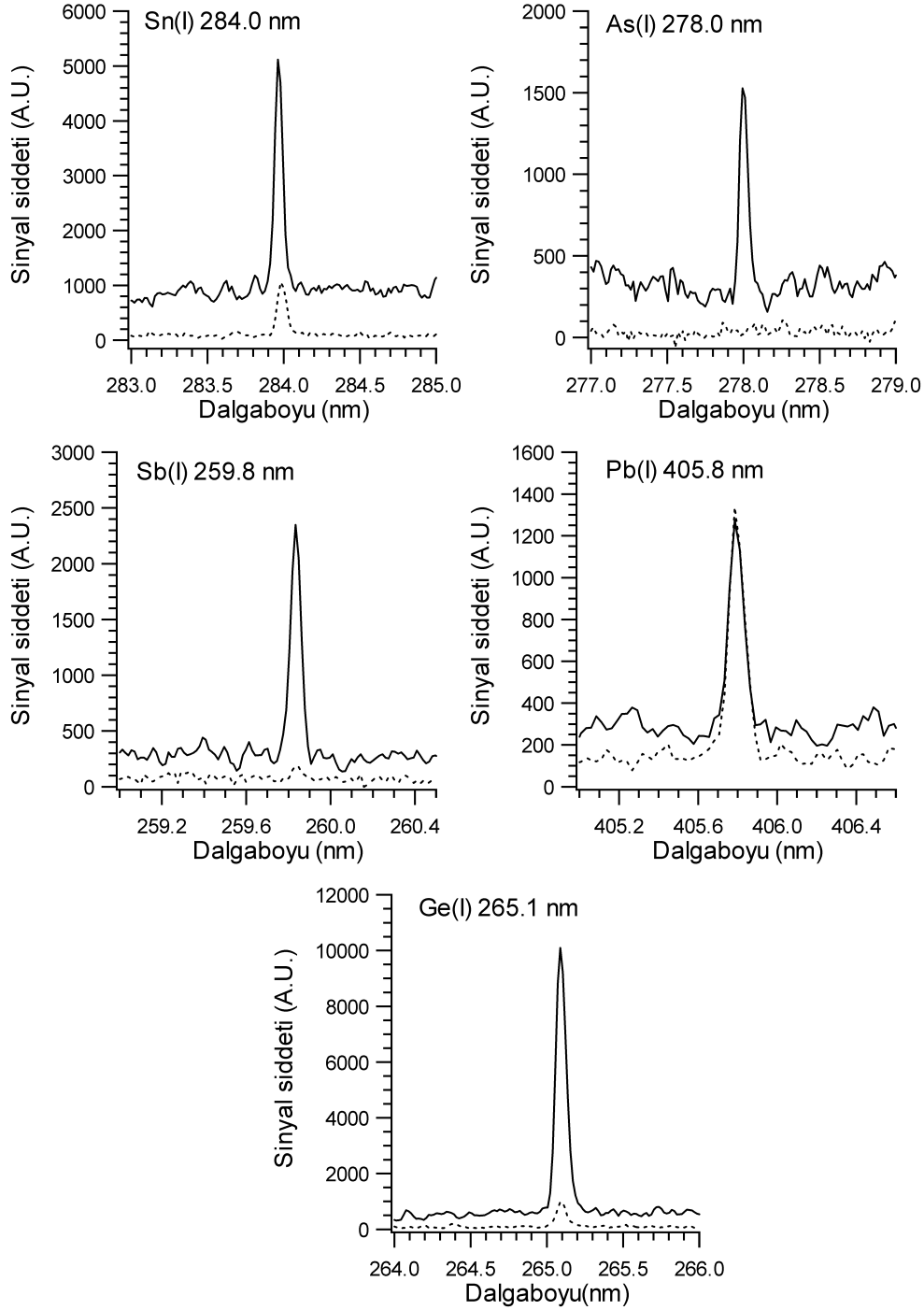
3.1. LIBS Sinyal Optimizasyon Çalışmaları

3.1.1. Taşıyıcı Gaz Cinsinin Sinyal Şiddetine Etkisi

Lazer plazmaların değişik gaz varlığında sinyal şiddetinde göreceli artışlar ve azalmalar gösterdiği değişik gruplar tarafından gözlenmiştir (SINGH, 2006; AGUILERIA, 1999). Değişik gaz ortamında oluşan plazmaların elektron yoğunluğu ve sıcaklık gibi fiziksel parametrelerinin değişik olması sebebi ile plazma emisyon şiddetinde de farklılıklar olacaktır. Bu konu ile ilgili detaylı çalışmalarımız ileriki kısımlarda tartışılacak olup burada sadece argon ve azot gibi iki değişik taşıyıcı gaz çeşidinin sulu ortamlardaki kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyum'un HG-LIBS şiddetine etkisi sunulacaktır. Bu amaçla stannan (SnH_4), arsin (AsH_3), stibin (SbH_3), plumban (PbH_4) ve german (GeH_4) bileşikleri yüksek saflıktaki argon veya azot itici gaz yardımıyla gaz sıvı ayırıcısından taşınarak plazma hücresine gönderilmiştir. Aynı deneysel düzenek ve aynı kimyasal koşullarda 5 değişik element için argon ve azot varlığında elde edilmiş LIBS sinyalleri Şekil 5'teki gibidir. Düz çizgi argon varlığındaki sinyali, kesikli çizgi ise azot varlığındaki sinyali göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 278.0 nm'deki arsenik sinyali sadece argon gazı varlığında saptanabilirken, kalay 284.0 nm, antimon 259.8 nm, kurşun 405.8 nm ve germanyum 265.1 nm sinyali her iki gaz varlığında da gözlenebilmektedir. Argon varlığında azota kıyasla Sn sinyalinin şiddeti artmakla beraber zemin sinyali de artmıştır. Kurşun sinyal şiddeti gaz cinsine bağlı olmaksızın aynı düzeyde kalırken antimon ve germanyum sinyali argon gazı varlığında ciddi bir artış göstermektedir. Bu durum kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyumun gözlenebilen atomik veya iyonik diğer emisyon çizgileri için de geçerlidir.

Bu gözlemlere dayanarak, optimizasyon çalışmaları arsenik, germanyum ve antimon için argon gazı altında, kurşun için ise azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Kalay için her

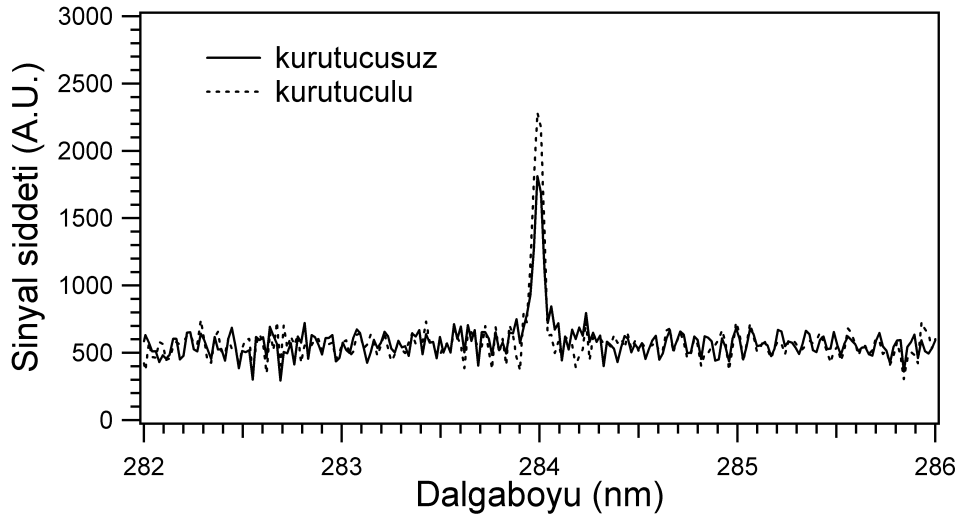
iki gaz varlığında da optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve her iki gaz varlığında elde edilen gözlenebilme sınırları karşılaştırılmıştır.



Şekil 5. Azot ve argon varlığında Sn(I) 284.0 nm, As(I) 278.0 nm, Sb(I) 259.8 nm, Pb(I) 405.8 nm ve Ge(I) 265.1 nm sinyalinin değişimi. (Düz çizgi argon varlığındaki sinyali, kesikli çizgi azot varlığındaki sinyali göstermektedir.)

3.1.2. Membran Kurutucunun Sinyal Şiddeti Üzerine Etkisi

Hidrür bileşiklerinin kurutulmasının ölçüm hassasiyetini arttırdığı bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışmada Nafion membran kurutucu kullanılmıştır. Membran kurutucu, sadece suya seçici membran içerdiğinden, akış yönüne ters olarak verilen gaz yardımı ile hidrür bileşikleri suyundan ayrılıp kuru olarak örnek/plazma hücresine yönlendirilmektedir. Şekil 6. membran kurutucu varlığında ve yokluğunda kalaya ait sinyal değişimini göstermektedir. Kesikli çizgi kurutucu kullanılarak elde edilen spektrumu düz çizgi ise membran kullanılmadan elde edilen spektrumu ifade etmektedir. Beklendiği gibi gaz fazındaki analitlerin suyundan ayrılıp kurutulması, örnek/plazma hücresinin odak hacminde bulunan analit sayısını arttıracığından oluşan plazmadan açığa çıkan emisyonların şiddetini de arttırmıştır. Bu sinyale ait zemin ve analitin sinyal/gürültü (S/N) oranı ve %RSD'si Tablo 1'de özetlenmiştir. Buna göre membran kurutucu varlığında analitin %RSD' si %50 civarında azalırken zemin sinyalinin %RSD'si önemli miktarda değişmemiştir. Dolayısı ile membran varlığında analitin sinyal/gürültü oranı (S/N) %30 arttığı görülmektedir. Burada sinyal, zemin düzeltilmesi yapılmış 284.0 nm altında kalan pik alanını ve gürültü ise zemin sinyali şiddetinin standard sapmasının üç katını ifade etmektedir.



Şekil 6. Membran kurutucunun varlığında artan kalay sinyali. Düz ve kesikli çizgi sırasıyla kurutucu yokluğundaki ve varlığındaki sinyali göstermektedir. (Spektra 2.0 mg/L Sn çözeltisi, azot gazı ve 150 mJ laser enerjisi kullanılarak elde edilmiştir.)

Tablo 1. Membran kurutucu varlığında ve yokluğunda elde edilen S/N ve %RSD değerleri.

	S/N	% RSD	
		Zemin	Sinyal
Kurutucu yokken	24.37	22.98	43.29
Kurutucu varken	31.61	24.38	19.24
Artış	30 %		

3.1.3. Enstrümental Parametrelerin Optimizasyonu

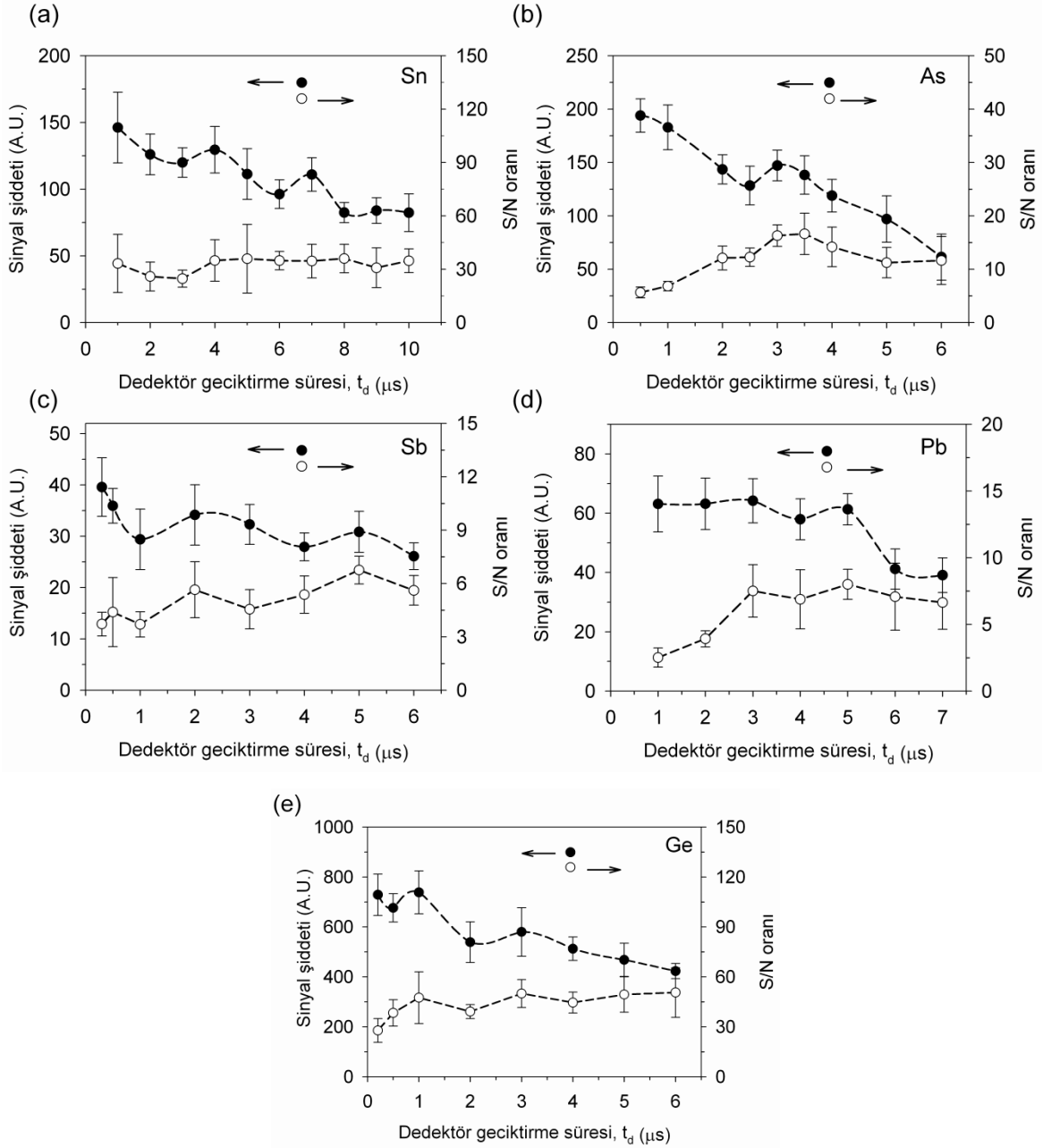
Plazmadan açığa çıkan emisyon sinyalinin optimum olduğu lazer enerjisi, detektör geciktirme süresi (delay time, t_d), detektör veri toplama aralığı (gate time, t_g) ve detektör voltajı (detector gain) gibi enstrümental parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Detektörün yüksek voltajlarda doygunluğa (saturation) uğramaması için detektör voltajı 100 ayarında tutulmuştur.

Daha önce bahsedildiği gibi HG-LIBS sistemi ile arsenik, antimon, ve germanyum için optimizasyon çalışmaları argon gazı varlığında kurşun için azot gazı altında ve kalay için ise her iki gaz varlığında da gerçekleştirilmiştir. Kalayın argon gazı altındaki optimizasyon çalışmalarının sonuçları diğer elementlerle beraber ayrıntılı olarak verilecek olup, azot gazı varlığında gerçekleştirilen benzer çalışmalar ilgili bölümlerde tablo içinde sunulmaktadır.

3.1.3.1. Dedektör Geciktirme Süresi ve Veri Toplama Aralığının Optimizasyonu

Lazer pulsu ile oluşan plazma lazer pulsunun sönümünü takiben zamana bağlı olarak değişik evreler içermektedir. İyonik ve nötral emisyonlardan değişik zamanlarda sinyal gözlenir. Kantitatif analizlerde sinyalin maksimum olduğu en uygun zamanda ölçüm yapılması gereklidir. Plazmanın erken zamanlarında yüksek elektron yoğunluğundan dolayı zemin emisyonu da yüksektir. Bu erken zamanlarda zemin emisyonu yanında iyonik türler baskın iken daha geç zamanlarda nötral(atomik) emisyonlar gözlenir. Plazmanın değişik evrelerini inceleyebilmek için zamansal çözünürlük çalışmaları önemlidir. Bu çalışma kapsamında hidrür oluşturan her bir element için emisyon şiddetinin en yüksek olduğu dedektör geciktirme süreleri (t_d) ve veri toplama aralığı (t_g) araştırılmıştır. Bu amaçla plazma emisyonu lazer pulsu gönderildikten sonra değişik zaman dilimlerinde toplanmış ve her bir element için sinyal şiddetinin dedektör geciktirme süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 7’de gösterilmektedir. Şekil aynı zamanda dedektör geciktirme süresinin sinyal/gürültü oranına etkisini de içermektedir. S/N oranları sağ-y-ekseninde gösterilmiştir.



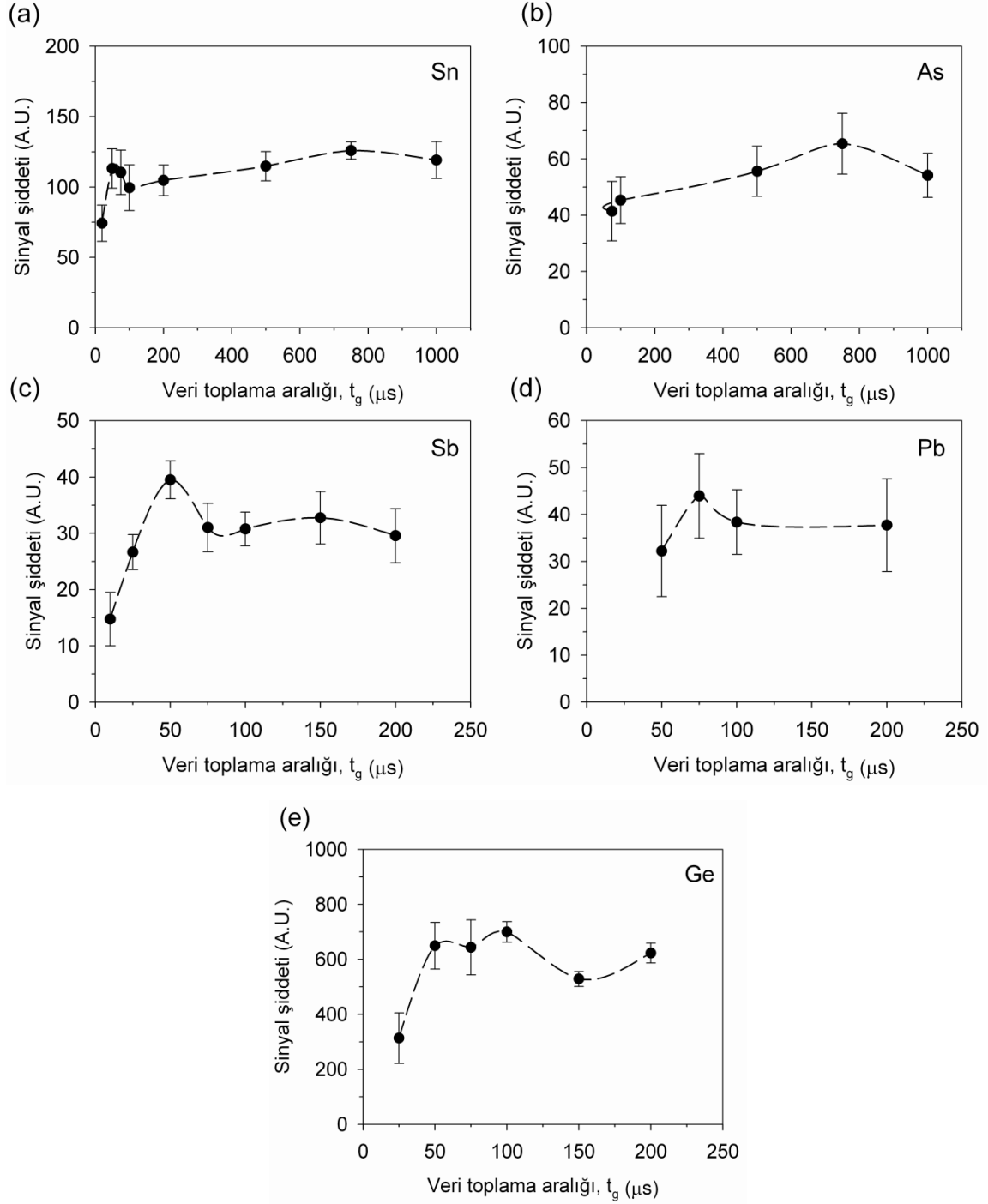
Şekil 7. Detektör geciktirme süresinin, t_d , (a) 284.0 nm’deki Sn(I), (b) 278.0 nm’deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm’deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm’deki Ge(I)sinyaline etkisi.

Sn(I) 284.0 nm nötral emisyon şiddetinin zamana bağlı değişimi Şekil 7.a’ da verilmiştir. Dedektör geciktirme süresi arttıkça Sn sinyali azalmaktadır. Sn için optimum değer $4.0\mu s$ olarak belirlenmiştir. Şekil.7.b’ den görülebileceği gibi arsenik sinyali $0.5\mu s$ ’den $6.0\mu s$ ’ye $d\ddot{g}iştik\ddot{c}e$ göreceli LIBS sinyali azalmasına karşın, sinyal/gürültü oranı

(S/N ratio) 0.5 mikrossaniyeden 3.0 mikrosaniyeye kadar artmakta daha geç zamanlarda ise S/N oranı azalmaya başlamaktadır. Bu sebeple optimum t_d değeri olarak 3.0 μ s kullanılmıştır. Sb sinyalinin zamana bağlı değişimini incelemek amacı ile 100.0 mg/L Sb(III)'ün % 2.0'lik HCl içindeki çözeltisi, %1 indirgen (NaBH_4) ile reaksiyona sokulup elde edilen SbH_3 (stibin) plazma emisyonu değişik dedektör geciktirme sürelerinde toplanmıştır. Antimon sinyal şiddetinin t_d ' ye bağlı değişimi Şekil 7.c' deki gibidir. Optimal geciktirme süresi olarak, zemin seviyesinin 0.2 ve 0.5 μ s' ye göre daha az olduğu 2.0 μ s'lik t_d değeri belirlenmiştir. Dedektör geciktirme süresi 2 μ s'den 5 μ s'ye geç ıkarıldığı zaman kurşun sinyali önemli bir değişiklik göstermezken, 6 ve 10 μ s'deki sürelerde sinyal azalmaktadır (Şekil 7.d) Daha düşük dedektör geciktirme sürelerine göre, sinyal/gürültü oranının daha yüksek olduğu 5 μ s Pb için optimal t_d olarak belirlenmiştir. Ge sinyali genel olarak 0.2 μ s'den 6.0 μ s'ye azalmakla beraber sinyal/gürültü oranı (S/N) 0.2 μ s'den 1.0 μ s'ye artıp daha geç zamanlarda S/N oranı değişmeden sabit kalmıştır. Bu nedenle Ge için optimal dedektör geciktirme süresi 1.0 μ s olarak belirlenmiştir.

Her bir element için optimum veri toplama aralığının belirlenmesi çalışmalarında optimum dedektör geciktirme süreleri kullanılmıştır. Detektör veri toplama aralığının, t_g , sırası ile 284.0 nm'deki Sn(I), 278.0 nm'deki As(I), 259.8 nm deki Sb(I), 405.8 nm'deki Pb(I) ve 265.1 nm'deki Ge(I)sinyal şiddetine etkisi Şekil 8.(a-e) de gösterilmektedir.

Detektör veri toplama aralığının Sn sinyal şiddeti üzerine etkisini araştırmak amacı ile plazma emisyon sinyali 75 μ s ile 1000 μ s'lik veri toplama süreleri arasında kaydedilmiş ve elde edilen grafik Şekil 8.a'da verilmiştir. Buna göre optimum t_g değeri 100 μ s olarak belirlenmiştir. Arsenik sinyalinin maksimum olduğu 100 μ s'lik veri toplama aralığı optimum değer olarak bulunmuştur (Şekil 8.b). Sb sinyalinin maksimum olduğu dedektör veri toplama süresini belirlemek için ise t_d değeri (2.0 μ s) sabit tutularak, 10 μ s ile 200 μ s arasında değişen veri toplama zamanları çalışılmıştır. Şekil 8.c den görüleceği gibi sinyal şiddeti 10 μ s'den 50 μ s 'ye keskin biçimde artmakta bu noktadan sonra sinyal şiddetinde çarpıcı bir değişim gözlenmemektedir. Bu nedenle Sb çalışmalarında optimum t_g süresi 50 μ s olarak kullanılmıştır. Kurşun için çalışılan veri aralıklarında sinyal şiddetindeki değişim önemli bir değişiklik göstermediğinden 100 μ s'lik değer optimum değer olarak belirlenmiştir (Şekil 8.d). Germanyum için veri toplama süresi, t_g , 25 ile 200 μ s aras tarandığında en yüksek sinyal şiddetinin 100 μ s ile elde edildiği saptanmıştır (Şekil 8.e).

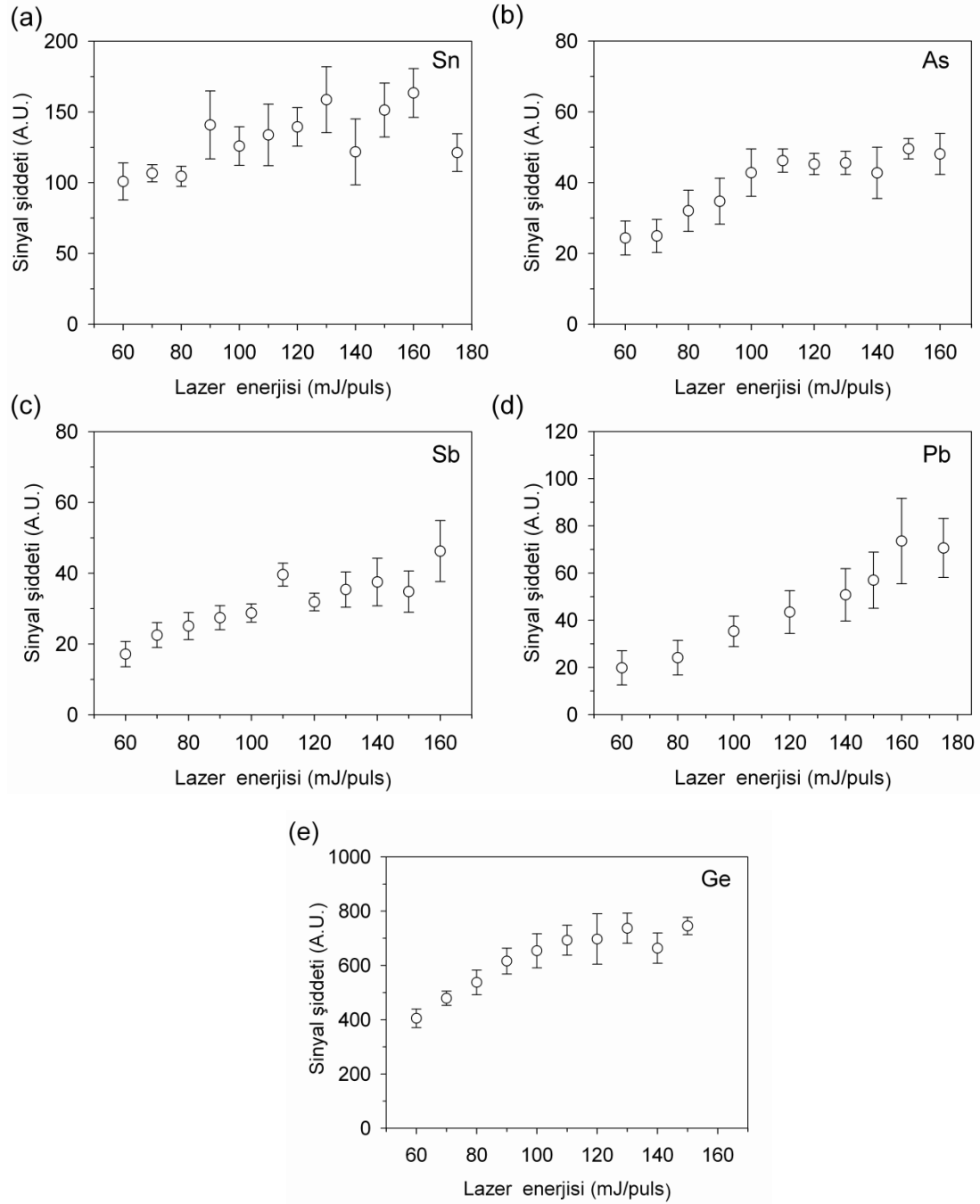


Şekil 8. Detektör veri toplama aralığının, t_g , (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.

3.1.3.2. Lazer Puls Enerjisi

Lazer plazmalarda, lazer puls enerjisinin şiddeti oluşan plazmanın boyutu ve emisyon şiddeti ile direk ilişkili olduğundan optimizasyonu büyük önem taşır. Her bir element için optimum lazer enerjisinin belirlenmesi amacıyla, optimum gecikme süresi ve

veri toplama aralığında, değişen lazer puls enerjisine bağlı olarak değişen emisyon sinyalleri irdelenmiştir. Her bir elemente ait sinyal şiddetinin lazer enerjisine göre değişimi Şekil 9. da verilmiştir.



Şekil 9. Lazer puls enerjisinin (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm'deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I) sinyallerine etkisi

284.0 nm'deki Sn(I) sinyali genelde lazer enerjisinin artışı ile paralel bir artış göstermektedir (Şekil 9.a). Ancak 60 – 80 mJ arasındaki lazer enerjilerinde sinyal şiddeti önemli bir değişiklik göstermezken, 80 mJ'den 90 mJ'e sinyal şiddeti % 40 artırmaktadır.

Bu davranış kalay hidrür gazından plazma oluşumu için gerekli eşik enerjisinin (threshold) 60 mJ civarında olduğunu göstermektedir. 90 – 130 mJ lazer enerjileri arasında sinyal şiddeti artmaya devam etmiştir. 130–160 mJ arasında sinyalde fazla bir değişim olmaması sebebi ile kalay ile yapılan çalışmalar 130 mJ/puls lazer enerjisinde gerçekleştirilmiştir. 140 ve 180 mJ enerjilerde gözlenen düşük sinyal lazer pulsunun bir vuruştan diğerine olan değişiminden kaynaklanmış olabilir.

As, Sb ve Ge için plazma emisyon şiddetinin 100 mJ lazer enerjisinden sonra lineerlikten sapma gösterdiği gözlenmektedir. Plazma perdelenmesi olarak adlandırılabilir olan bu durum, lazer plazmalarda yüksek lazer enerjilerinde oldukça sık gözlenen bir durumdur. Arsenik ve germanyum analizleri 130 mJ, antimon ise 160 mJ lazer puls enerjisinde gerçekleştirilmiştir.

Lazer enerjisinin Pb sinyali üzerindeki etkisi Şekil 9.d'deki gibidir. Lazer enerjisinin 60 mJ den 160 mJ'e artırılması kurşunun sinyalinin şiddetini de arttırmıştır. Pb için 150 mJ/puls lazer enerjisi optimum enerji olarak seçilmiştir.

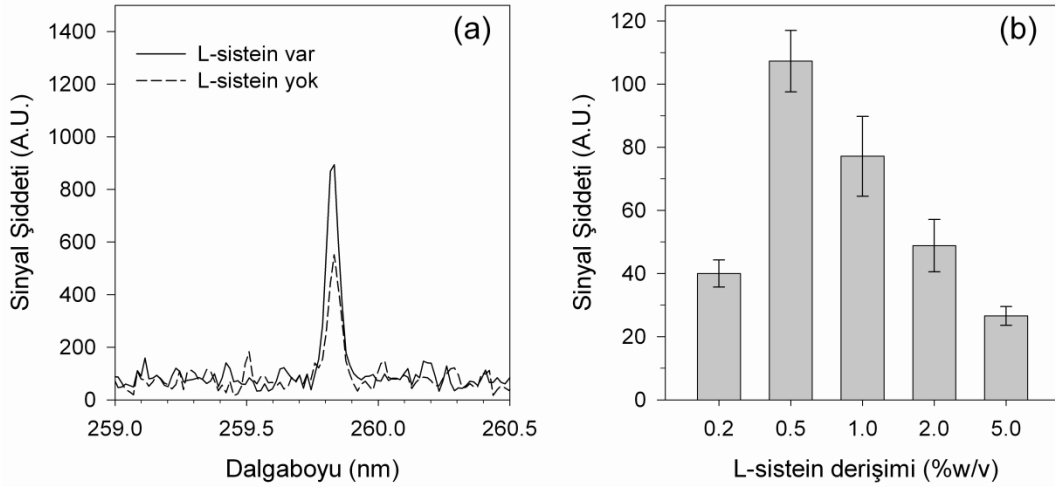
3.1.4. Kimyasal Parametrelerin Optimizasyonu

Plazmadan açığa çıkan emisyon sinyalinin maksimize edilmesi için enstrümental parametrelerin yanı sıra, örnek verme tekniği olarak Hidrür üretim parametrelerinin optimizasyonu da oldukça önemlidir. Kimyasal Parametreler olarak adlandırılabilir olan bu parametreler, Ön-indirgen/ yükseltgen madde derişimi, asit ve indirgen derişimi, örnek ve taşıyıcı gaz akış hızı gibi parametreleri içermektedir. Bu proje kapsamında kimyasal parametrelerin her bir element sinyal şiddetine etkisi sistematik bir şekilde çalışılmıştır.

3.1.4.1. Ön-indirgen madde, L-Sistein, Derişiminin Sb Sinyaline Etkisi

Sb için enstrümental parametrelerin optimizasyonu düşük sinyal şiddeti sebebi ile 100 mg/L gibi yüksek Sb çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Antimonun sulu çözeltilerinde +3 den +5'e yükseltgenme ihtimali yüzünden, sinyal şiddetini artırmak için antimon çözeltileri ön-indirgen varlığında hazırlanıp sinyal hassasiyetinin artıp artmayacağı incelenmiştir. Hidrür yöntemi ile antimon analizinde en çok kullanılan ön-indirgen maddeler, KI, KI + askorbik asit, tiyoüre, tiyoüre + askorbik asit, L-sistein ve L-sistein'dir (MOREDA-PINEIRO, 2001; CAVA-MONTESINOS, 2003; KRATZER, 2009; MATUSIEWICZ, 2006; FENG, 1998; FENG, 1999; D'ULIVO, 1995). Her ne kadar ön-indirgen madde kullanılmasının nedeni Sb(V)'i Sb(III)' e indirgemek olsa da, D'Ulivo ve

arkadaşları (D'ULIVO, 1995) değişik mineral asitlerin varlığında, L-sistein kullanıldığı zaman antimon sinyalinde önemli bir artış gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, %2.0 (w/v) L-sistein ve %2.0 (v/v) HCl içeren ön-indirgen varlığında ve yokluğunda elde edilen antimon sinyalleri Şekil 10.(a)da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, Sb sinyali L-sistein varlığında yaklaşık iki kat artmıştır. Literatürde antimon analizi için kullanılan L-sistein'in derişimi %0.3 ile %2.0 (w/v) arasında değişmektedir. Optimum L-sistein derişiminin bulunması amacı ile, 100 mg/L Sb çözeltileri %0.2 ile %5.0 aralığında değişen L-sistein içinde hazırlanıp sinyal değişimine bakılmıştır. Sb çözeltileri aynı zamanda %2.0'lik HCl asit içermektedir. İndirgen madde olarak %1.0'lik NaOH içindeki %1.0'lik NaBH₄ çözeltisi kullanılmıştır. L-sistein derişiminin %0.2'den %0.5'e artırılması Sb sinyalini 2.5 kat arttırmıştır (Şekil 10.b). %1.0 ile %5.0'lik derişim aralığında ise sinyal şiddetinde azalma görülmektedir. Böylece optimal değer olarak %0.5'lik L-sistein çözeltisi seçilmiştir.

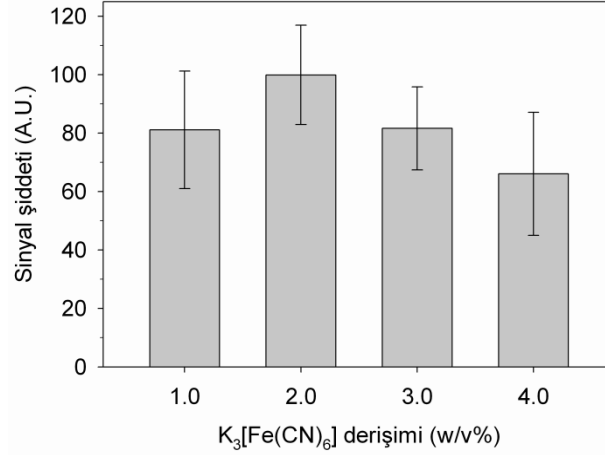


Şekil 10. (a) Ön-indirgen varlığında ve (b) değişik ön-indirgen derişimlerinde Sb sinyalinin değişimi. 100.0 mg/L Sb³⁺ %2.0' lik HCl içinde, %1.0 NaBH₄ %1.0' lik NaOH içine, td: 2 µs, tg:50 µs, taşıyıcı gaz hızı: 160 mL/dak, LE: 100 mJ/puls.

3.1.4.2. Yükseltgen madde, K₃[Fe(CN)₆], Derişiminin Pb Sinyaline Etkisi

Hidrür oluşturma yöntemi ile kurşun (Pb) tayininde, oluşan uçucu kurşun hidrür bileşiğinin düşük verim ve düşük kararlılığa sahip olması nedeniyle problemlili olduğu bilinmektedir (DEDINA, 1995). Fakat asidik ortamda K₃Fe(CN)₆ gibi bir yükseltgen madde varlığında reaksiyon hızının ve sinyal hassasiyetinin arttığı literatürde bazı gruplar tarafından gösterilmiştir (TYSON, 2000; D'ULIVO, 2008). Kurşunun gözlenebilirlik seviyesini iyileştirmek adına bu çalışmada da kurşun K₃[Fe(CN)₆] varlığında

gerçekleştirilmiştir. Yükseltgen madde derişiminin kurşun sinyaline olan etkisini araştırmak amacı ile %2.0' hidroklorik asit içeren 20.0 mg/L Pb çözeltileri %1.0, %2.0%, %3.0 ve %4.0' lük (w/v) potasyum ferrosiyanyür varlığında hazırlanmıştır. Şekil 11. de görüldüğü gibi en şiddetli kurşun sinyali %2.0' lik $K_3[Fe(CN)_6]$ ile elde edilmiştir.



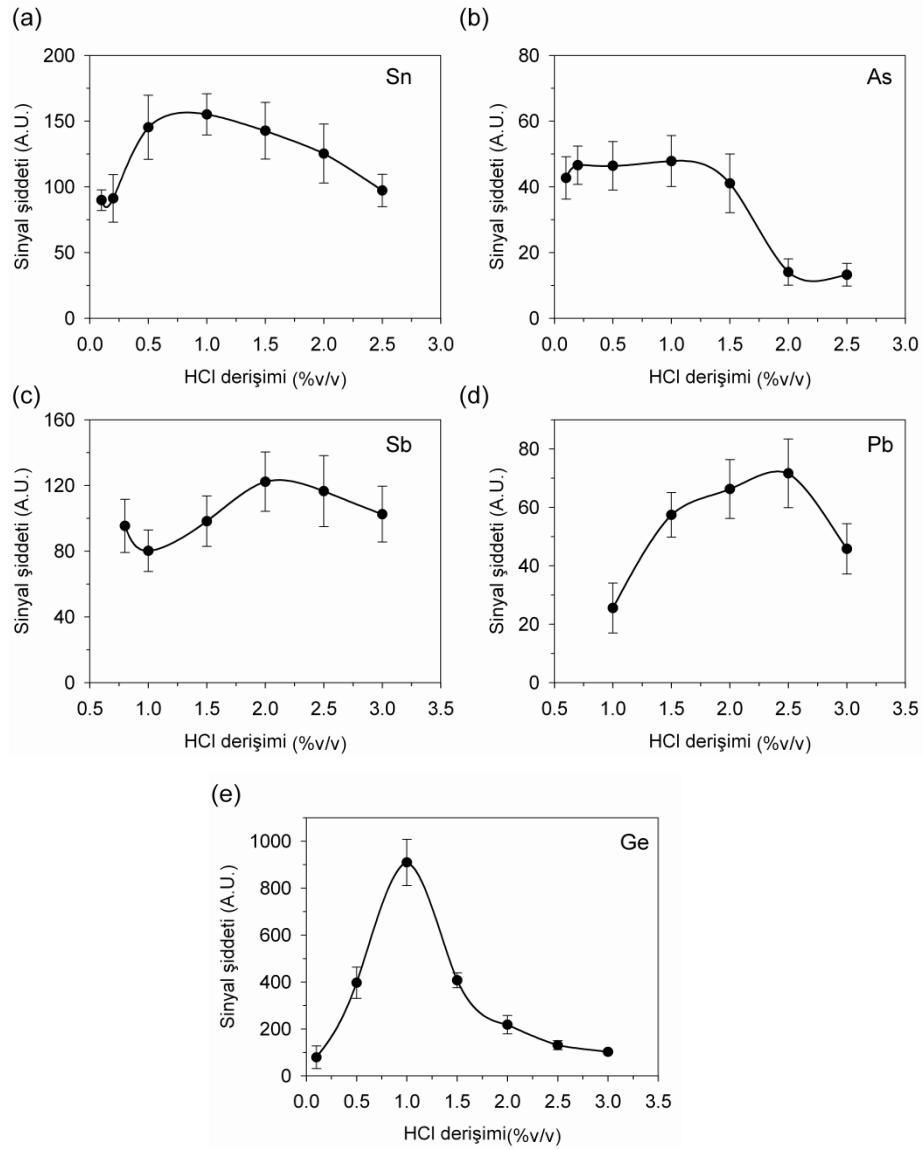
Şekil 11. Yükseltgen madde derişiminin HG-LIBS Pb sinyaline etkisi. (20 mg/L Pb %2.5' luk HCl ve %2.0' lik $K_3[Fe(CN)_6]$ içinde, % 1.0 $NaBH_4$, LE: 150 mJ/puls, td: 5 μs , tg: 100 μs , taşıyıcı gaz: 155 mL/dak)

Ancak, HG-LIBS yöntemi ile kurşun analizinde bir takım zorluklarla karşılaşılmıştır. PbH_4 üretimi sırasında, asitli örnek ile indirgen ($NaBH_4$) arasında çok şiddetli bir tepkime gerçekleştiğinden (DEDINA, 1995), tepkime sonucunda köpüklenme ve bunun sonucunda çok fazla aerosol oluşumu gerçekleşmektedir. Oluşan aerosoller gaz sıvı ayırıcısı (GLS) duvarında ve gaz sıvı ayırıcısı ile membran kurutucu arasındaki teflon borunun çeperlerinde birikmektedir. Bu da PbH_4 ' ün çeperlerde tutunmasına neden olduğundan zamanla kurşun sinyalini azaltarak tekrarlanabilir sonuç elde etmeyi zorlaştırmaktadır. Sinyal azalmasının önüne geçmek için Şekil 2' de görülen taşıyıcı gaz ile GLS içine giren bağlantı, GLS içindeki çözelti seviyesinin üstünde tutularak sinyal toplanmıştır. Bu şekilde çözelti içinde kabarcık oluşumu engellenerek daha fazla aerosol birikmesinin önüne geçilmiştir.

Gözlemlenen diğeri bir nokta, $K_3[Fe(CN)_6]$ varlığında uzun süre çalışıldığı zaman GLS duvarlarında ve bahsi geçen teflon boru yüzeyinde siyah bir çökelti birikmesidir. Bunun yanı sıra atık pompa hortumları ise Prusya mavisi adı verilen mavi renkli bir kompleks ile kaplandığı görülmüştür. Literatürde başka gruplar tarafından da gözlemlenen (BRINDLE, 1998) bu kaplama ($Fe_7(CN)_{18}$) olarak değerlendirilmektedir.

3.1.4.3. HCl ve NaBH₄ Derişiminin HG-LIBS Sinyaline Etkisi

Hidrür sistemlerinde kullanılan asit cinsi ve derişimi hidrür oluşumunda oldukça etkilidir. Nitrik asit, sülfürik asit, asetik asit, tartarik asit ve hidroflorik asit gibi asitler kullanılmakla beraber, en yaygın olarak kullanılanı hidroklorik asittir. Bu çalışmada, HCl derişiminin her bir element için LIBS sinyal şiddetine etkisini araştırmak amacı ile değişik derişimlerde HCl çözeltileri ile hidrür oluşumu sağlanmış ve sinyal derişimi incelenmiştir. Hidroklorik asit derişiminin sırası ile Sn, As, Sb, Pb ve Ge sinyaline olan etkisi Şekil 12 (a-e) de verilmektedir.



Şekil 12. Hidroklorik asit derişiminin (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.

HCl' in kalay sinyaline etkisini araştırmak için, 5.0 mg/L Sn çözeltisi %0.1 ile %2.5 (v/v) aralığında derişen derişimlerdeki HCl içinde hazırlanmıştır. Bu çözeltiler %1.0'lik

NaBH₄ ile muamele edilip hidrür oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen LIBS sinyali ile HCl derişiminin değişimi Şekil 12 a. daki gibidir. HCl derişiminin %0.2'den %1.0'e artması Sn sinyalinin %60 kadar arttırmaktadır. %1.0'likten daha yüksek derişimlerdeki asit varlığı ise Sn sinyalinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümler %1'lik HCl ile gerçekleştirilmiştir.

Arsenik için asit optimizasyon çalışmaları için 20.0 mg/L As çözeltisi %0.1 ile %2.5 (v/v) hidroklorik asit varlığında hazırlanmıştır ve %2'lik NaBH₄ çözeltisi ile reaksiyona sokulmuştur. Üretilen arsin gazı ile oluşturulan plazma emisyon şiddetinin asit derişimine göre değişimi Şekil 12. b'de verilmiştir. HCl derişimini %0.2'den %1.0'e artması As sinyalinin önemli bir şekilde değiştirmezken daha yüksek asit derişimlerinde sinyal azalmaktadır. Böylece optimum değer %1'lik HCl çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Sb LIBS sinyalinin HCl asit derişimine göre değişimi Şekil 12.c. daki gibidir. Sb sinyali %0.5'lik L-sistein içindeki 40.0 mg/L Sb ile elde edilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi asit derişiminin %1.0' den %2.0'ye çıkarılması Sb sinyalinin arttırırken bu derişimden sonra sinyal azalmaktadır. Bundan sonraki çalışmalar %2.0'lik HCl içinde hazırlanan antimon çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Asit derişiminin Pb LIBS sinyaline etkisini araştırmak amacı ile %1.0 - %3.0 (v/v) derişim aralığında hazırlanan HCl çözeltileri ile hidrür oluşumu sağlanmıştır. Bu ölçümlerde %1.0 (w/v)' lik NaBH₄ çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 12.d. de görüldüğü üzere sinyal şiddeti, %2.5' e kadar artan asit derişimi ile artmakta ancak %3.0' lük HCl ile sinyal şiddeti azalmaktadır. Bu nedenle optimal asit konsantrasyonu kurşun için %2.5 olarak belirlenmiştir.

Asit derişiminin %0.2' den %1.0'e çıkarılması ile germanyum sinyali şiddetli bir şekilde artarken, %1.0' den %1.5'e kadar sinyal şiddetli bir düşüş gösterip %3.0'e kadar yavaşça azalmaya devam etmiştir (Şekil 12.e.). Böylece %1.0'lik hidroklorik asit, germanyum için optimal asit derişimi olarak saptanmıştır.

Hidrür oluşum verimini etkileyen diğer bir kimyasal parametre indirgen çözeltisinin derişimidir. Sodyum bor hidrür derişiminin hidrürlerden elde edilen LIBS sinyaline etkisini araştırmak için değişik derişimlerdeki indirgen çözeltileri NaOH varlığında hazırlanmış ve hidrür oluşturan element içeren çözelti ile beraber gaz-sıvı ayırıcısına gönderilip hidrür oluşumu sağlanmıştır. Üretilen hidrürden elde edilen LIBS sinyali indirgen derişiminin değişimine göre kaydedilmiştir. NaBH₄ derişiminin sırası ile Sn, As, Sb, Pb ve Ge sinyaline olan etkisi Şekil 12 (a-e) de verilmektedir.

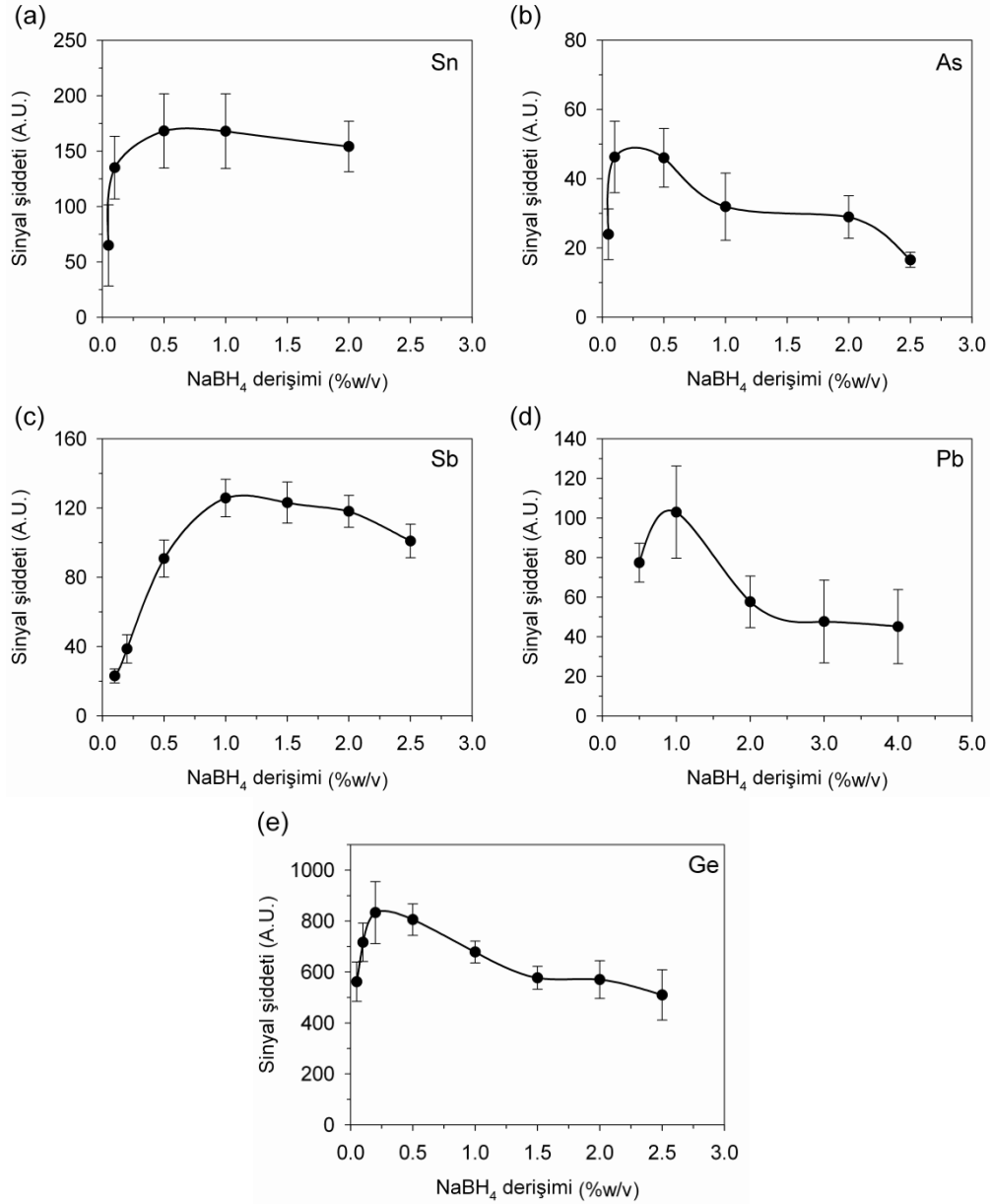
%0.05–%2.5 (w/v) aralığında değişen derişimlerdeki NaBH_4 çözeltileri kullanılarak elde edilen kalay sinyalinin değişimi Şekil 13.a. daki gibidir. İndirgen derişimi %0.05'ten %0.5'e çıkarıldığı zaman LIBS sinyali yaklaşık 3 kat artmakta, bu noktadan sonra ise kalay sinyalinde de fazla bir değişim gözlenmemektedir. Optimum indirgen konsantrasyonu olarak % 1.0'lik NaBH_4 kullanılmıştır.

Arsenik sinyalinin indirgen derişimi ile değişimini içeren grafik Şekil 13'b de verilmiştir. Buna göre NaBH_4 derişiminin %0.05' ten %0.5' e arttırılması As sinyalini iki kat arttırmaktadır. Daha derişik çözeltilerde ise sinyalde azalma gözlenmiştir. Bu nedenle arsenik ile ilgili geri kalan çalışmalar %0.5'lik NaBH_4 çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

Sb için %0.1 - %2.5 (w/v) aralığında değişen derişimlerdeki NaBH_4 çözeltileri %1.0 NaOH içinde hazırlanıp gaz sıvı ayırıcısına gönderilmiştir. %2.0 asit ve %0.5 L-sistein içinde hazırlanmış 40.0 mg/L Sb çözeltisi de GLS' ye verilip stibin gazı oluşturulmuştur. Üretilen stibin, argon gazı ile teflon hücreye taşınıp orda plazma oluşumu sağlanmıştır. Sb'nin 259.8 nm dalga boyundaki emisyon çizgisinin NaBH_4 derişimine bağlı değişimi Şekli 13.c'de verilmiştir. Buna göre, indirgen konsantrasyonunun %0.1 den %1.0'e kadar olan değişiminde HG-LIBS Sb sinyali keskin bir şekilde artmasına karşın, %1.0'den sonra sinyal yavaşça azalmaya başlamaktadır. Antimon ile ilgili çalışmalarda optimal indirgen derişimi olarak %1.0 NaBH_4 kullanılmıştır.

İndirgen derişiminin kurşun sinyaline etkisinin incelenmesi amacı ile % 0.5 - %4.0 (w/v) derişim aralığında 5 değişik NaBH_4 çözeltisi, dayanıklılığının sağlanması amacı ile %0.1' lik NaOH çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Daha yüksek NaOH çözeltisi kullanıldığı zaman GLS' deki çözeltilerin bulanıklaştığı ve bir süre sonra siyah çökelti oluştuğu gözlemlenmiştir. İndirgen derişiminin %0.5' ten %1.0' e artışı ile sinyal artmakta, daha yüksek değerlerde ise sinyal şiddetli bir şekilde düştükten sonra sabit kalmaktadır. (Şekil 13.c) Buna göre optimal indirgen derişimi %1.0 olarak saptanmıştır.

Ge 265.1 nm emisyonunun NaBH_4 derişimi ile değişimi Şekli 13-d'de verilmiştir. Buna göre, indirgen derişiminin %0.05 ten %0.2' ye kadar olan değişiminde Ge sinyali artmasına karşın, %0.2'den sonra sinyal yavaşça azalmaya başlamaktadır. Ge çalışmalarında optimal indirgen derişimi olarak %0.2 NaBH_4 kullanılmıştır.



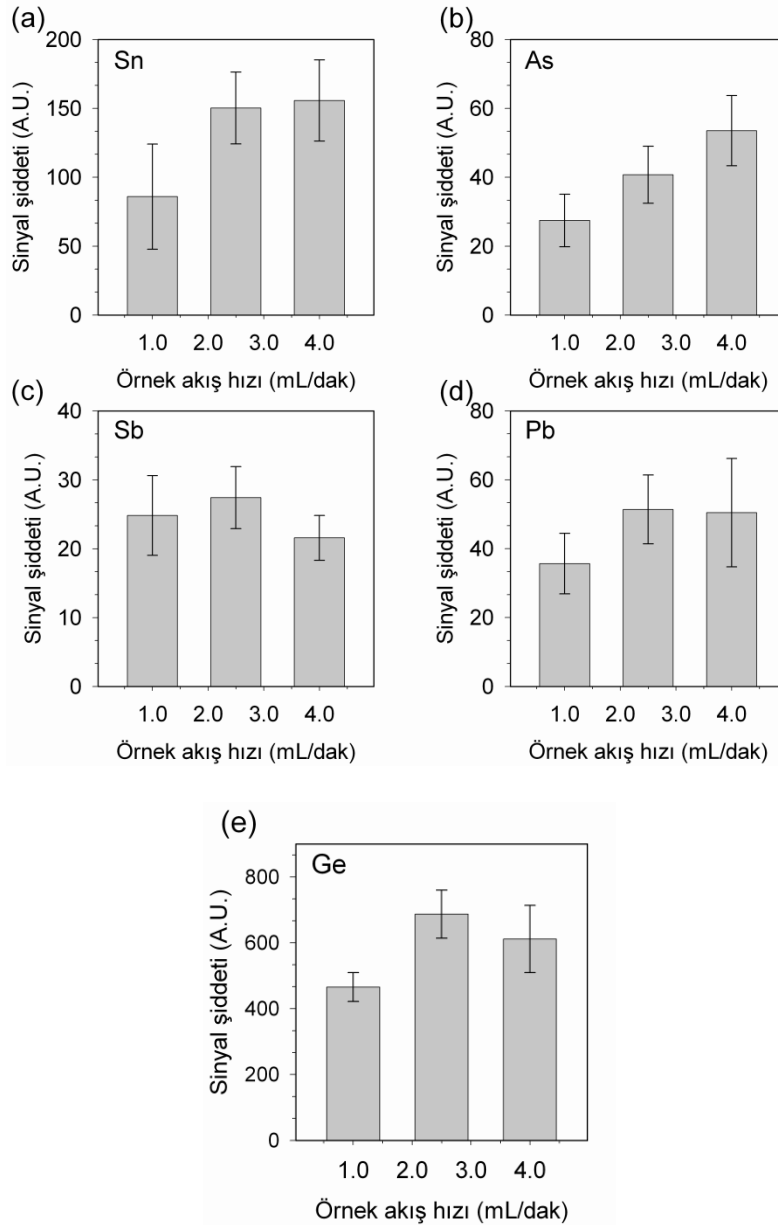
Şekil 13. Sodyum borhidrür derişiminin (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.

3.1.4.4. Örnek Akış hızı ve Taşıyıcı Gaz Hızının HG-LIBS Sinyaline Etkisi

Örnek, asit ve indirgen gaz-sıvı ayırıcısına sürekli akış modunda peristaltik bir pompa yardımı ile verilmektedir. Örneğin ve reaktantların akış hızlarının ayarlanması etkin bir hidrür sisteminin oluşturulması için gereklidir.

Asitli örnek çözeltisinin indirgen çözeltisine oranı uygun çaptaki peristaltik pompa hortumları kullanılmak sureti ile 1:2 oranında tutulmuştur. Pompa hızı ayarlanarak istenilen örnek akış hızı elde edilmiştir. Örnek akış hızı dakikada 1.0, 2.5 ve 4.0 mL olmak

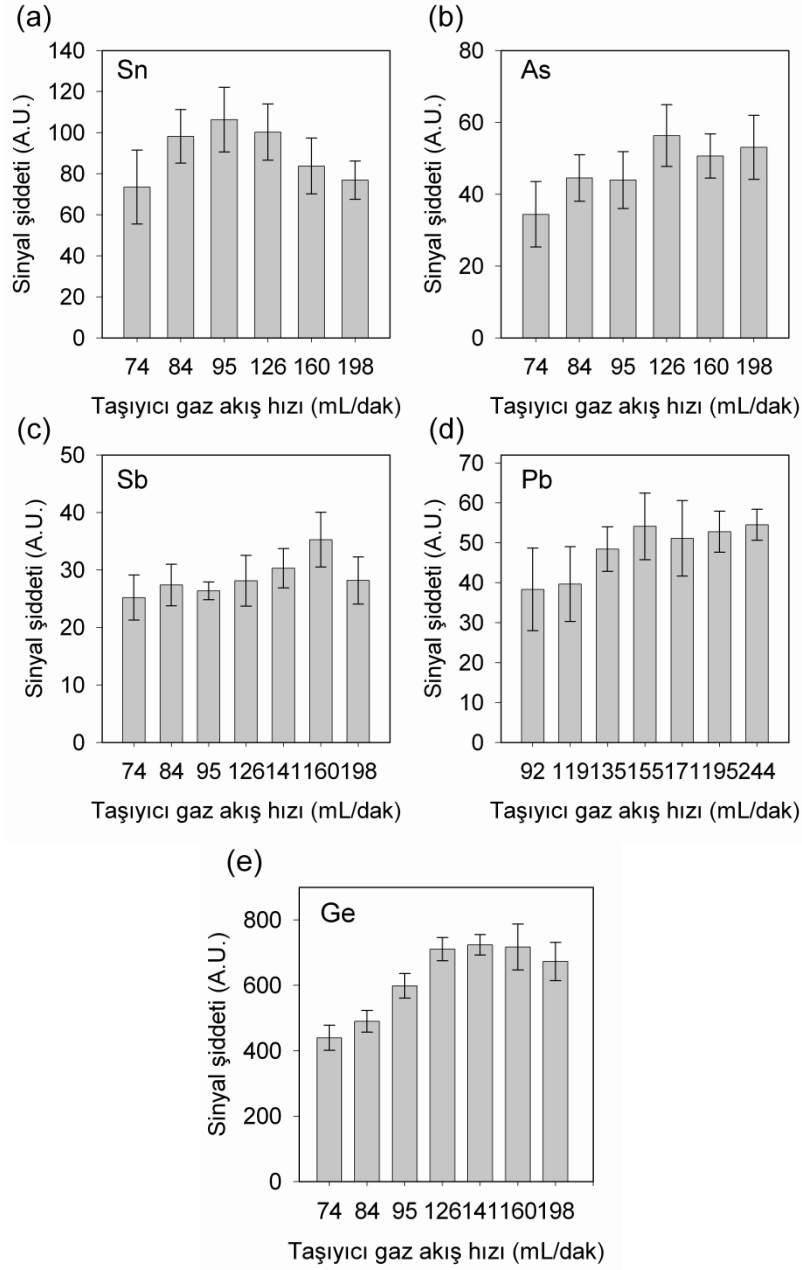
üzere üç değişik hızda tutularak kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyum sinyal değişimi incelenmiştir. Elde edilen grafik Şekil 14(a-e) deki gibidir. Kalay, kurşun ve germanyum sinyal şiddeti örnek akış hızı 1.0 mL/dak' dan 2.5 mL/dak' ya arttıkça artmakla beraber 4.0 mL/dak akış hızına geçildiğinde sinyal şiddetinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Arsenik sinyalinin şiddeti örnek akış hızı ile paralel arttığı gözlenmiştir. Son olarak antimon için ise değişen örnek akış hızı ile beraber sinyalde çok önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle fazla örnek ve indirgen sarfiyatını engellemek için dört element için de optimum örnek akış hızı dakikada 2.5 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 14. Örnek akış hızının (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm'deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.



Hidrür bileşikleri uçucu olmalarına rağmen bu bileşiklerin gaz sıvı ayırıcısından örnek hücrelerine, etkin ve verimli bir şekilde ulaşabilmeleri için taşıyıcı gaza ihtiyaç duyulmaktadır. Taşıyıcı gaz çeşidinin yanı sıra taşıyıcı gaz hızı da sinyal hassasiyetini etkileyen faktörler arasındadır. Daha önceki bölümde (3.1.1.) tartışıldığı gibi kalay hidrür, arsenik hidrür, antimon hidrür ve germanyum hidrür bileşiklerinin taşınması argon gazı, kurşun hidrür için ise azot gazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz hızı etkisini araştırmak amacı ile her bir elementten optimum koşullarda elde edilmiş emisyon şiddeti değişik gaz hızlarında kaydedilmiştir. Sn, As, Sb, Pb ve Ge için elde edilen grafik, Şekil 15(a-e) te verilmiştir. Maksimum sinyal kalay, arsenik, antimon ve germanyum için sırasıyla 95.4, 126 mL/dak, 160 mL/dak ve 126 mL/dak argon ile elde edilmiştir. Kurşun için ise maksimum sinyal dakikada 155 mL akış hızındaki azot gazı ile elde edilmiştir.



Şekil 15. Taşıyıcı gaz akış hızının (a) 284.0 nm'deki Sn(I), (b) 278.0 nm'deki As(I) (c) 259.8 nm deki Sb(I) (d) 405.8 nm'deki Pb(I) ve (e) 265.1 nm'deki Ge(I)sinyaline etkisi.

HG-LIBS sistemi ile sinyal gözlenebilen kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyum elementleri için gerçekleştirilen enstrümental ve kimyasal parametrelerin optimizasyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo 2' de özetlenmektedir.

Tablo 2. Argon ve azot gazı altında HG-LIBS sistemi için optimum koşullar.

	Sn		As	Sb	Pb	Ge
Gaz çeşidi	N ₂	Ar	Ar	Ar	N ₂	Ar
Spektral çizgi, nm	284.0	284.0	278.0	259.8	405.8	265.1
Lazer enerjisi, mJ/puls	150	130	130	160	150	130
Td, µs	10.0	4.0	3.0	2.0	5.0	1.0
Tg, µs	3000	750	750	50	100	100
NaBH ₄ derişimi, % (w/v)	2.0	1.0	0.5	1.0	1.0	0.2
NaBH ₄ akış hızı, mL/dak	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
HCl derişimi, % (v/v)	1.0	1.0	1.0	2.0	2.5	1.0
Örnek akış hızı	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ön-indirgen/Yükseltgen derişimi, % (w/v)	-	-	-	0.5 [†]	2.0 [‡]	-
Taşıyıcı gaz hızı, mL/dak	155	95.4	126	160	155	126

[†] L-sistein ön-indirgen olarak kullanılmıştır.

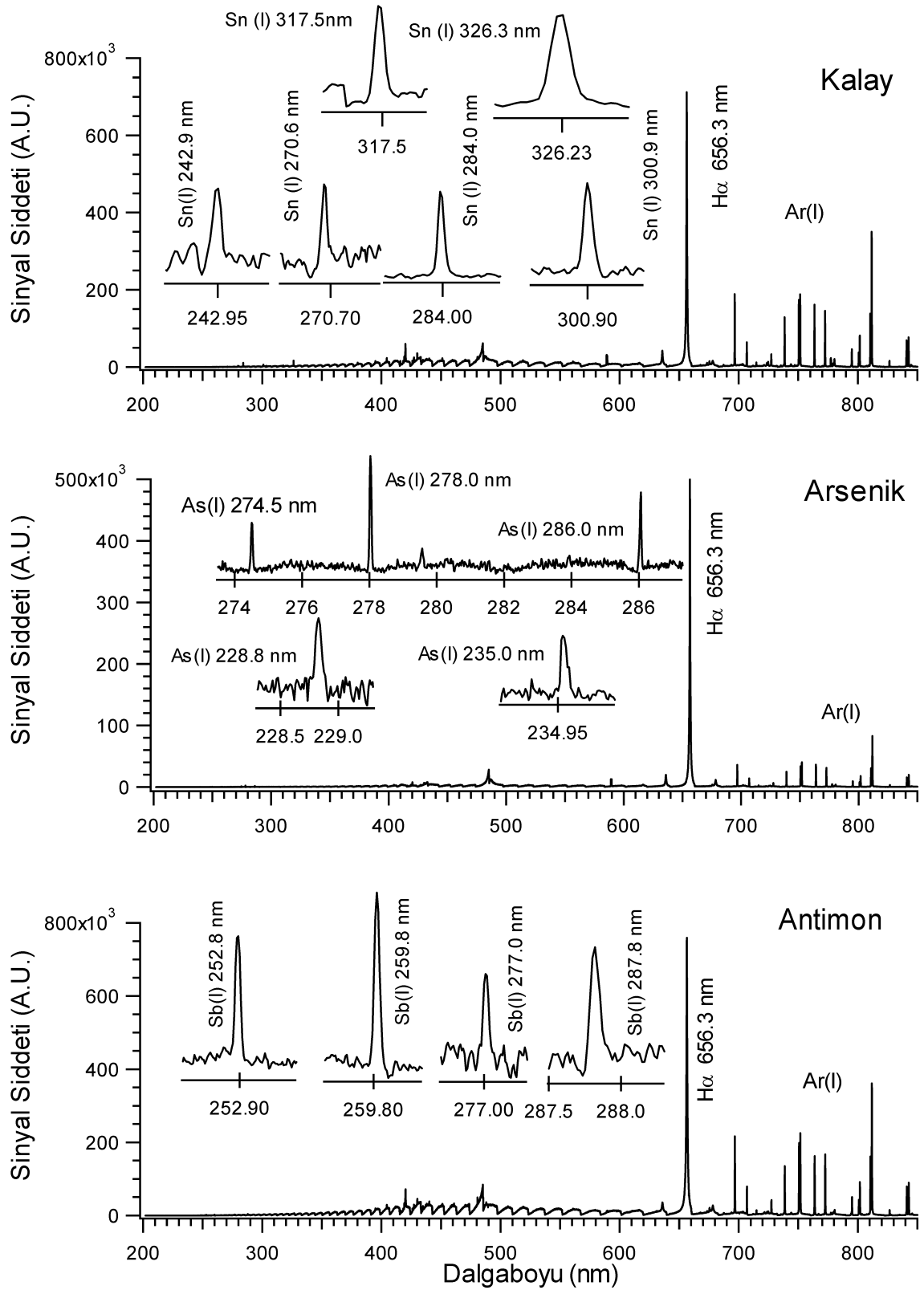
[‡] K₃[Fe(CN)₆] yükseltgen olarak kullanılmıştır.

3.2. Optimum Koşullarda Gözlenen LIBS Spektrumları

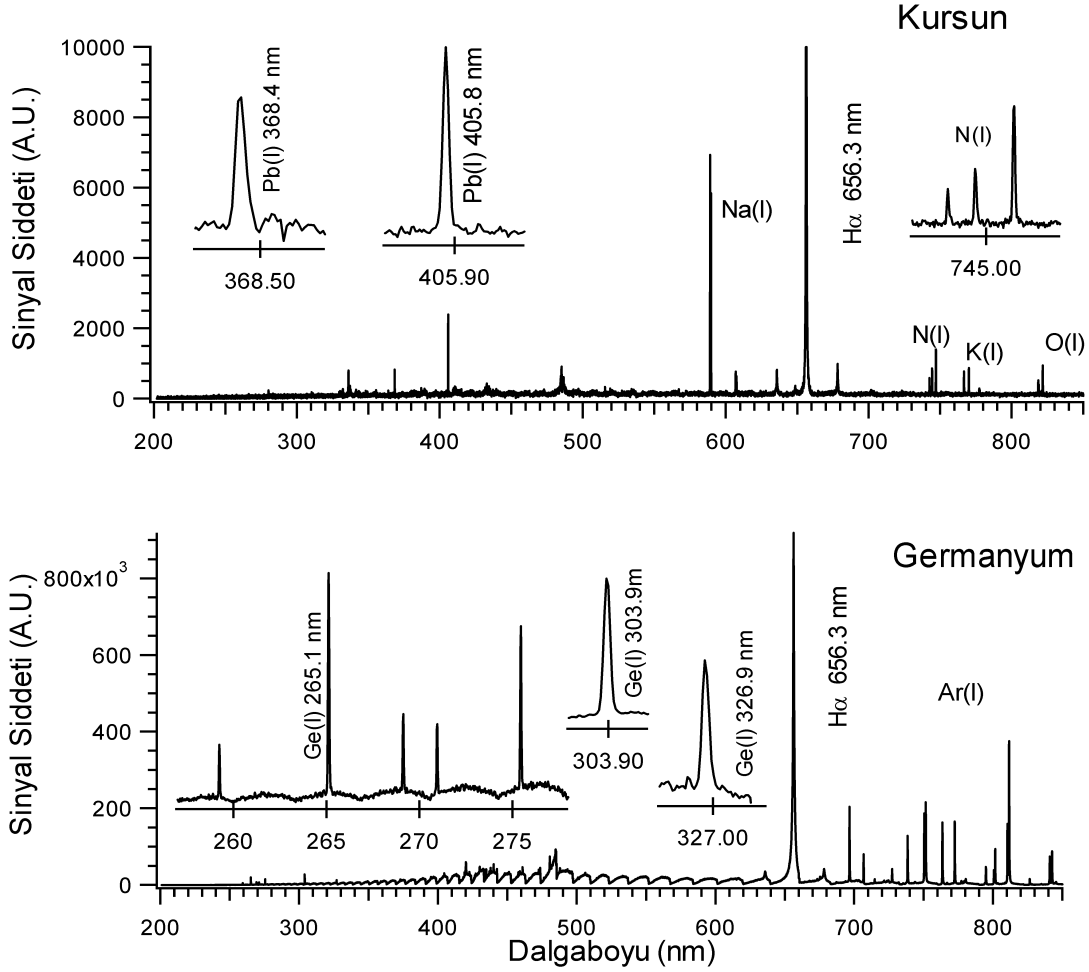
Bu proje kapsamında tasarlanıp kurulan HG-LIBS sistemi ile periyodik cetvelde hidrür oluşturabilen elementlerden (As, Se, Pb, Sb, Bi, Sn, Ge, Te) beş tanesi ile (Sn, As, Sb, Pb, Ge) ile oluşturulan hidrürlerden LIBS sinyali gözlenebilmiş, nitel ve nical analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Kalay, Arsenik, Antimon, Kurşun ve Germanyum için Tipik LIBS Spektrumları

HG-LIBS sistemi kullanılarak optimum koşullar altında elde edilmiş tipik LIBS spektrumları kalay, arsenik ve antimon için Şekil 16' da, kurşun ve germanyum için ise Şekil 17'de verilmiştir.



Şekil 16. a) Kalay, b) arsenik ve c) antimon hidrür plazmadan elde edilen tipik LIBS spektrumu. (Spektrumlar 20.0 mg/L Sn, 40.0 mg/L As ve 50.0 mg/L Sb çözeltilerinden elde edilmiştir.



Şekil 17. a) Kurşun ve b) germanyum hidrür plazmadan elde edilen tipik LIBS spektrumu. (Spektrumlar 50.0 mg/L Pb ve Ge çözeltilerinden elde edilmiştir.)

Her bir elemente ait atomik emisyon çizgileri ilgili spektrumlar içinde büyütülerek verilmiştir. Her iki şekilden de görülebileceği gibi her bir element için birden fazla atomik çizgi gözlenmesine karşılık iyonik çizgiler gözlenmemiştir. Bunun sebebi oldukça geniş bir veri toplama aralığı ile çalışılmasına bağlanabilir. Plazmanın geç evrelerinde iyon-elektron etkileşimi sonucu iyonik çizgilerin gözlenme yüzdesi düşer. Bütün spektrumlarda 656.3 nm' deki H α emisyon çizgisi dominant bir şekilde gözlenirken itici gaz olarak kullanılan argon ve azot'a has atomik çizgiler de rahatlıkla gözlenir.

3.2.2. Selenyum (Se) ve Bizmut (Bi) ve Tellür (Te) için Sinyal Gözlenmesi Çalışmaları

Bu proje kapsamında Sn, As, Sb, Pb, Ge elementleri dışında Te, Se ve Bi gibi hidrür oluşturan diğer elementlerden de argon ve azot varlığında sinyal gözleme çalışmaları yapılmıştır ancak analitik bir sinyal gözlenememiştir.

3.2.2.1. Selenyum(Se) için Sinyal Gözlenmesi Çalışmaları

HG-LIBS sisteminde Se sinyalinin gözlenmesi için çok geniş asit (HCl derişimi %1.0 ile %5.0) ve indirgen (NaBH_4 %0.1 ve %1.0) derişim aralıkları denenmiş, NaBH_4 çözeltisini kararlı halde tutabilmek amacı ile eklenen NaOH çözeltisi ise %0, %0.1 ve %1.0 aralığında taranmıştır. Çalışılan değişik kimyasal koşullar altında herhangi bir sinyal gözlenememiştir. Ayrıca, örnek ve indirgen arasındaki reaksiyonun tam tamamlanmadığı düşüncesi ile, gaz-sıvı ayırıcısının önüne bir reaksiyon bobini (reaction coil) eklenmesi de herhangi bir sonuç vermemiştir.

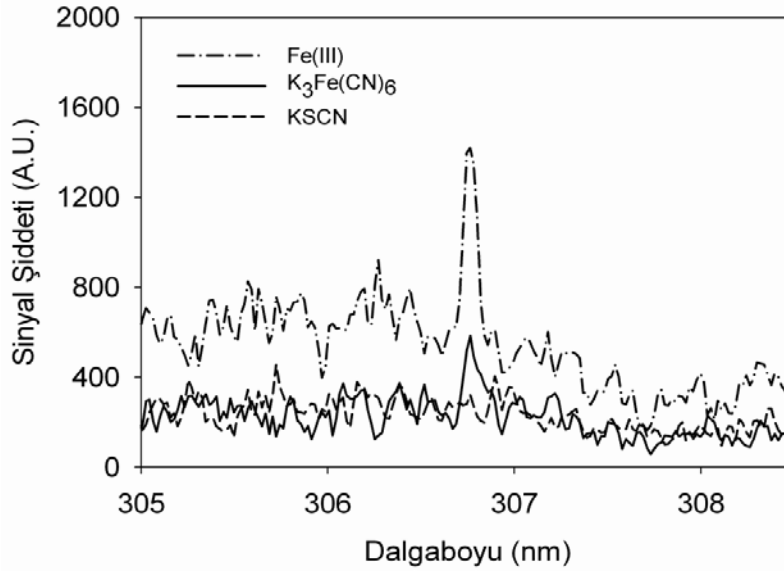
Selenyum hidrür (H_2Se) bileşiminin kısmen suda çözünebilen bir bileşik olduğu gerçeği (DEDINA, 1995) ile oluşan selenyum hidrür (H_2Se) bileşiminin membran kurutucu (MDU) içinden geçip plazma hücresine taşınırken, membran kurutucudan (MDU) su ile beraber dışarı atılıyor olması ihtimaline karşı MDU devreden çıkarılıp onun yerine teflon bağlantı kullanılmış ancak sinyal gözlenememiştir.

3.2.2.2. Bizmut (Bi) için Sinyal Gözlenmesi Çalışmaları

Bizmut hidrür sinyali gözlenmesinde de sorunlar yaşanmıştır. Hidroklorik asit veya nitrik asit içinde bizmut çözeltisi NaBH_4 ile muamele edildiğinde GLS içinde iri parçalar halinde siyah bir çökelti gözlenmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalarda da gözlenen bu durum çökeltinin metalik bizmut (Bi^0) olduğu şeklinde yorumlanmıştır (D'ULIVO, 2006; D'ULIVO, 2007). D'Ulivo ve arkadaşları tarafından, yüksek derişimlerde (5-10 mg/L) bizmut çözeltisi ile çalışıldığında, 1-5 mM aralığındaki derişimlerde eklenen KMnO_4 veya $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gibi katkı maddelerinin varlığında Bi^0 oluşumunun önlendiği ve buna paralel olarak sinyal şiddetinde önemli derecede artış olduğu ifade edilmiştir (D'ULIVO, 2006). Aynı grup bir diğer çalışmasında Fe(III), KMnO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Mo(VI) ve KSCN gibi katkı maddelerinin sinyal şiddetini artırmasının nedenini araştırmış ve sonuç olarak bu katkı maddelerinin hidrür oluşum reaksiyonu sırasında bazı ara ürünler oluşturarak metalik bizmut oluşumunu engellediğini ifade etmişlerdir (D'ULIVO, 2007). Bu nedenle bu

çalışmada da bizmut çözeltisi (20.0 mg/L Bi, HCl veya HNO₃ içinde), Fe(III), KSCN veya K₃Fe(CN)₆ varlığında hazırlanmış, her üç katkı maddesi ile metalik bizmut oluşumunun engellendiği görülmüştür. Adı geçen bu üç maddenin varlığında bizmuta ait 306.7 nm'deki HG-LIBS sinyali Şekil 18' deki gibidir. Sinyal %2'lik HCl içeren 20.0 mg/L Bi ve %0.25'lik NaBH₄ (%0.1 NaOH içinde) çözeltileri ve argon taşıyıcı gaz kullanılarak elde edilmiştir.

Çalışılan koşullarda KSCN varlığında Bi sinyali gözlenemezken Fe(III) ve K₃Fe(CN)₆ varlığında sinyal gözlenmektedir. Fe(III) varlığında, potasyum ferrosiyanyür'e göre Bi sinyalinin şiddeti artmakla beraber zemin seviyesinde de artış saptanmıştır. Ancak hem Fe(III) hem de K₃Fe(CN)₆ varlığında gözlenen bu sinyallerin tekrarlanabilirliği oldukça düşüktür. Arka arkaya alınan 10 veri irdelendiği zaman sinyalin zaman zaman arttığı kimi zamansa hiç gözlenemediği saptanmıştır. Bu artış ve azalışın sistematik olmadığı söylenebilir. Tekrarlanabilir Bi sinyali elde etmek için Bi çözeltisi hidroklorik asit yerine nitrik asitte de hazırlanmış fakat benzer sonuç elde edilmiştir. İndirgen derişiminin %0.25 ve %5.0 aralığındaki değişimi ile sinyalde değişiklik (iyileşme) gözlenememiştir.

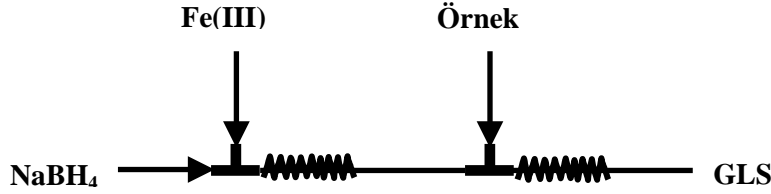


Şekil 18. Değişik katkı maddelerinin Bi HG-LIBS sinyaline etkisi. 20.0 mg/L Bi %2'lik HCl içinde. 0.01 M Fe(III), 0.8% K₃Fe(CN)₆, 0.01M KSCN, %0.25 NaBH₄ %0.1'lik NaOH içinde, LE: 100 mJ/atım, td: 2 µs, tg: 100 µs, taşıyıcı gaz hızı 218 mL/dak argon.

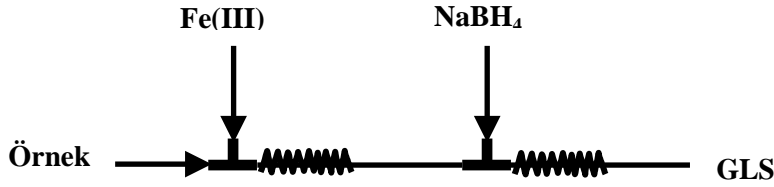
Şu ana kadar bahsettiğimiz bizmut ile yaptığımız çalışmalarda katkı maddeleri direkt asitli bizmut çözeltisi içinde hazırlanmış, bu çözelti ile NaBH₄ çözeltisi Şekil 2' de görüldüğü gibi pompanın iki ayrı kolundan verilip birbiri ile karışması sağlanmıştır. Yukarıda adı geçen makalede (D'ULIVO, 2007) katkı maddesinin varlığının yanı sıra, eklenme sırasının da sinyal hassasiyetinin artırılmasında önemli olduğu vurgulanmaktadır.

Bu nedenle en etkili katkı maddesi olan Fe(III)'ün ekleme sırasının tekrarlanabilir sinyal elde etmenin üzerine etkisini araştırmak için katkı maddesi değişen sıra ile verilmiştir. Bu amaçla peristaltik pompaya bir kol daha eklenip örnek sırası Şekil 19'da açıklandığı gibi düzenlenmiştir.

1:



2:



Şekil 19. Bi elementinin HG-LIBS analizi için örnek verme sırası. Bi: 20.0 mg/L (0.82M HCl içinde), Fe(III): 4×10^{-3} M (0.82M HCl içinde), NaBH₄: %0.8 (% 0.4'lük NaOH içinde).

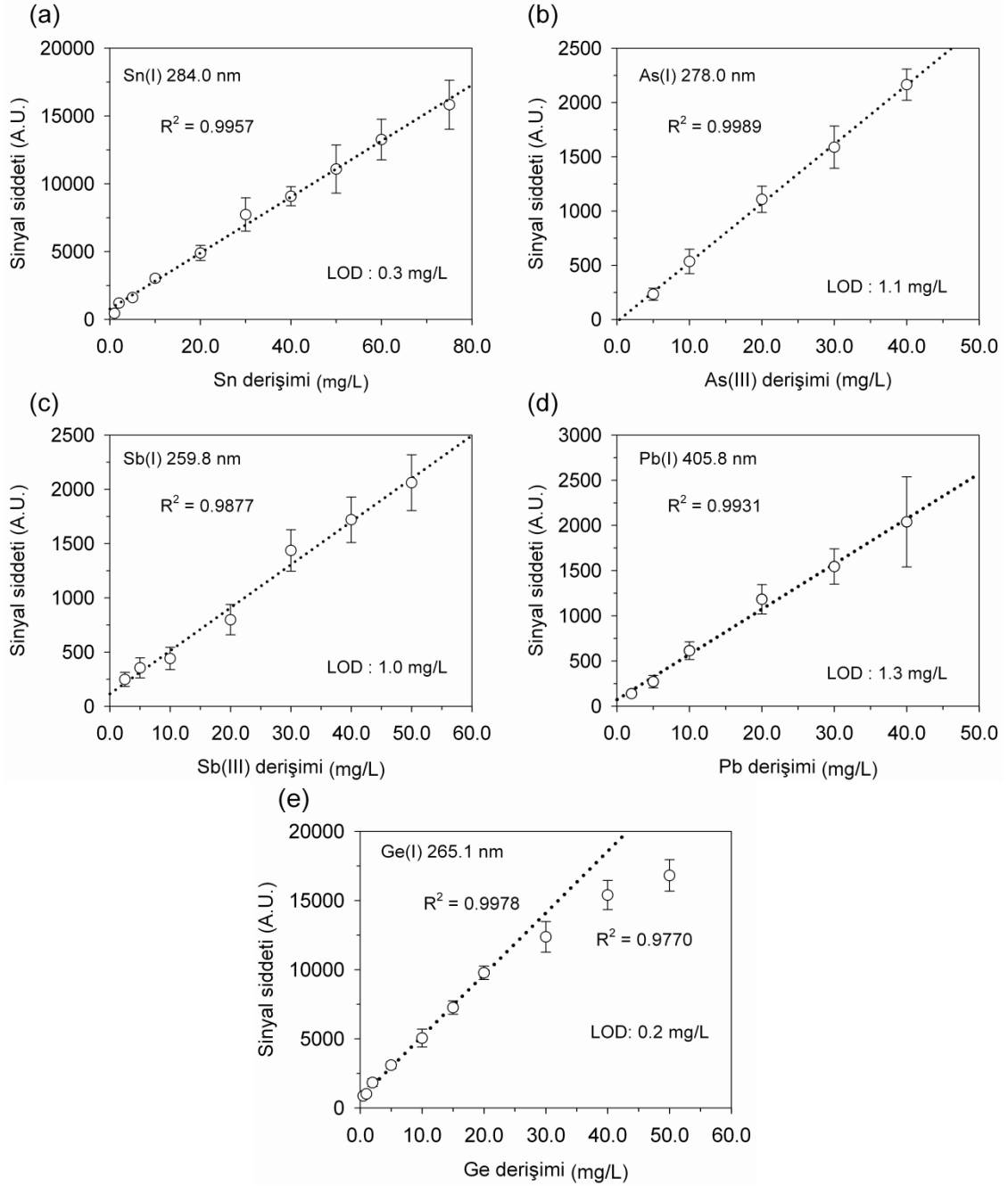
1. sıralamada, önce indirgen ve katkı maddesi karıştırılıp, sonra bu karışım asitli örnek ile reaksiyona girerek hidrür oluşumu sağlanmıştır. Fakat bu koşullarda bizmuta ait sinyal gözlenememiştir. 2. sıralamada ise 0.82M HCl içeren 20 mg/L bizmut örneği önce 4×10^{-3} M Fe(III) ile karıştırılmış, sonradan NaBH₄ ile indirgenme sağlanmış, oluşan hidrürler gaz-sıvı ayırıcına gönderilmiştir. Bu koşullarda da sinyalin çok düşük düzeyde olduğu ve tekrarlanabilir sinyal elde edilemediği gözlenmiştir.

HG-LIBS sistemi ile Se ve Bi gibi benzer şekilde Te elementinden de sinyal gözlenememiştir. Bu elementlerinin tayininde karşılaşılan problemler uygun reaksiyon kinetiğinin ve kimyasal koşulların sağlanamadığı şeklinde yorumlanabilir. Selenyum, bizmut ve tellür hidrürlerinden sinyal gözleme çalışmaları ileride başka çalışmalara konu teşkil edebilme olasılığı ile bu proje kapsamında daha fazla çalışılmamıştır.

3.3. Kalibrasyon Grafikleri ve Gözlenebilirlik Sınırının Belirlenmesi

HG-LIBS sisteminin sulu ortamlarda bulunan kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyumun kantitatif analizi için uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla Tablo 2' de verilen optimum enstrümental ve kimyasal koşullar altında her bir element için değişik derişimlerdeki standart çözeltileri hazırlanmış, kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve

gözlenebilirlik sınırları (LOD) belirlenmiştir (Şekil 20.a-e). Kalibrasyon grafikleri kalayın 284.0 nm, arseniğin 278.0 nm, antimonun 259.8 nm, kurşunun 405.8 nm ve germanyumun 265.1 nm’deki emisyon çizgileri kullanılarak elde edilmiştir. Bu grafiklerdeki her bir nokta 10 ölçümün ortalaması olup hata payları bu ölçümlerin standart sapmalarından elde edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere beş element için de 0.99 civarında oldukça yüksek regresyon katsayısına sahip lineer grafikler elde edilmiştir.



Şekil 20. a) Sn(I) 284.0 nm, b) As(I) 278.0 nm, c) Sb(I) 259.8 nm, d) Pb(I) 405.8 nm ve e) Ge(I) 265.1 nm emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Gözlenebilirlik sınırları $3\sigma/m$ metoduna göre hesaplanmıştır. Burada σ zemin standart sapmasını, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimini vermektedir. Azot ortamındaki Sn(I) 284.0 nm emisyon çizgisi kullanılarak, 75.0 mg/L ye kadar olan bölgenin kalibrasyon grafiğinden $3\sigma/m$ metoduna göre elde edilen gözlenebilirlik sınırı 0.3 mg/L olarak hesaplanmıştır. Argon ortamında da kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve LOD değeri 0.2 mg/L olarak hesaplanmıştır. Argon ortamında artan sinyal şiddeti ile gözlenebilirlik sınırlarında da iyileşme sağlanmıştır, ancak artan sinyal şiddeti ile zemin sinyal şiddeti ve onun gürültüsü de arttığından LOD değerinde çok fazla bir iyileşme gözlenememiştir.

Benzer şekilde $3\sigma/m$ metoduna göre, arsenik, antimon ve kurşun için hesaplanan gözlenebilirlik sınırı sırasıyla 1.1 mg/L, 1.0 mg/L ve 1.3 mg/L' dir. Arsenik ve antimon için bu çalışmada elde edilen LOD değerleri, benzer analitik yöntem kullanılarak (HG-LIBS) rapor edilen literatür değerleri ile aynı düzeyde olduğu söylenebilir (SINGH, 1996; SIMEONSSON, 2011). Singh ve arkadaşları arsenik için gözlenebilirlik sınırını 1.0 mg/L olarak vermektedir. Simeonsson ise As ve Sb için sırasıyla 0.7 mg/L ve 0.2 mg/L LOD değerleri elde etmişlerdir. Her iki çalışmada da herhangi bir optimizasyon çalışmasına yer verilmemiştir. Ayrıca her iki grup tarafından yapılan çalışmalar ICCD' ye kıyasla daha hassas olan PMT dedektör ile yapılmıştır.

Şekil 20-e' de germanyum için verilen kalibrasyon grafiğinin 20.0 mg/L' ye kadar 0.9978 regresyon katsayısı ile devam ettiği görülmektedir. Kalibrasyon grafiği 50.0 mg/L' ye kadar uzatıldığı zaman grafiğin hassasiyetinin azaldığı ve doğrusallıktan saptığı ve regresyon katsayısının 0.9770' e düştüğü gözlenmiştir. 265.1 nm' deki Ge(I) emisyonu, yüksek enerji seviyesinden temel enerji seviyesine, "rezonans", bir geçiştir. Lazer plazmalarda rezonans geçişlerin yeniden soğurulma (self absorption) olasılığı diğer geçişlere göre çok daha muhtemeldir. Dolayısı ile 265.1 nm de, 20 mg/L den sonra gözlenen eğilme rezonans geçişlerde gözlenen yeniden soğurulma olayı ile açıklanabilir.

Bildiğimiz kadarı ile kalay, kurşun ve germanyum için hidrür oluşturmali-LIBS sistemi ile yapılmış herhangi bir çalışma mevcut değildir. Fakat kalay ve kurşun ile ilgili sıvıların LIBS analizine dayanan birkaç çalışma mevcuttur. Fichet ve arkadaşları kalay çözeltisinin direk analizinden 100.0 mg/L gibi oldukça yüksek bir LOD değeri bulmuştur (FICHET, 2001). Bu proje kapsamında kalay için bulunan 0.2 mg/L LOD değeri ile sıvıların direkt analizine kıyasla 500 kat iyileşme sağlanmıştır. Aynı grup kurşun için de gözlenebilirlik sınırını 100.0 mg/L olarak bulmuştur (FICHET, 2001). Bir diğer çalışmada

kurşun için sıvı-jet örnek verme tekniği kullanılarak LOD değeri 40.0 mg/L (SAMEK, 2000) olarak verilmiştir. HG-LIBS sistemi ile Pb için elde ettiğimiz 1.3 mg/L' lik LOD değeri sıvıların direkt analizinden elde edilen literatür değerlerine kıyasla 30 ve 77 kat iyileşme sağlamıştır.

3.4. Hidrür Plazmaların Fiziksel Parametrelerinin İrdelenmesi

Lazer plazmaların spektrokimyasal analiz için uygunluğu plazmanın sıcaklık ve elektron yoğunluğu ile termodinamik dengede olup olmadığının araştırılması ile belirlenebilir. Nanosaniye ile femtosaniye arasında değişen uzunluklardaki lazer pulsarı ile oluşturulan plazma, lazer pulsunun sona ermesini takiben soğumaya başlar. Zaman içerisinde şok dalgasının da etkisi ile genişleyerek büyür. Plazma emisyonu soğumanın başlangıç evrelerinde yüksek elektron ve iyon yoğunluğunun oluşturduğu süreklilik bandı üzerine oturmuş durumdadır ve büyük bir oranda iyonik atom (II) emisyonlarını içerir. Plazmanın ilerleyen zamanlarında iyon-elektron çarpışması ile oluşan nötr atomların (I) emisyonu gözlenir. Plazmanın zamana (temporal) ve konuma (spatial) bağlı elektron sıcaklığı ve elektron yoğunluğu değerleri plazmanın lazer pulsunun sona ermesinin arkasından nasıl bir gelişim ve sona erme evresi geçirdiğinin açıklanmasında yardımcı olur.

Lazer plazmalarda plazma oluşumu ve gelişimi büyük oranda ortamda bulunan gaz çeşidine bağlıdır. Hidrür plazmalarda kullanılan taşıyıcı gazın cinsi de HG-LIBS sinyal şiddetleri üzerinde oldukça önemlidir. Taşıyıcı gaz cinsinin hidrür plazmaların fiziksel parametreleri üzerine etkisinin araştırılması amacı ile argon ve azot gazları varlığında kalay ve germanyum hidrür plazmaların sıcaklık ve elektron yoğunluğu hesaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.1.1. den hatırlanacağı gibi germanyum sinyali azota göre argon varlığında oldukça şiddetli bir artış göstermektedir. Bu davranışın sebeplerinin araştırılması amacıyla, germanyum hidrür plazmaların fiziksel parametrelerindeki değişim değişik oranlarda karıştırılan azot ve argon gazları varlığında da araştırılmıştır.

LIBS plazma sıcaklığının spektroskopik olarak hesaplanması için en eski yöntemlerden biri Boltzmann metodudur (GRIEM, 1964). Bu metod, değişik enerji seviyelerinde bulunan iyon ve moleküllerin popülasyonunun Boltzmann dağılımı gösterdiği varsayımına dayanır. Boltzmann eşitliği ile sıcaklık hesaplamalarında aynı elementin, aynı iyonlaşma derecesine sahip (iyonik (II) veya nötral (I)) emisyon çizgileri

kullanılır. Dikkat edilmesi gereken diğer önemli bir nokta emisyon çizgilerinin doygunluğa uğramamış olmasının gerekliliğidir. Özellikle rezonans geçişlerde sıklıkla gözlenen bu durum yanlış hesaplamalar yapılmasına sebep olur.

Sıcaklık hesaplanması için kullanılan Boltzmann eşitliğinde,

$$\ln(I\lambda / g_k A_{ki}) = -E_k / kT - \ln(4\pi Z / hcN_0) \quad (1)$$

I: emisyon şiddeti

λ : emisyon dalga boyu, nm

E_k : uyarılmış seviye enerjisi, J

g_k : uyarılmış seviyenin istatistiksel ağırlığı,

A_{ki} : Einstein katsayısı, s^{-1}

k: Boltzmann sabiti, 1.38×10^{-23} J/K

T: Sıcaklık, K

eşitliğinin sol tarafındaki terimin, $\ln(I\lambda / g_k A_{ki})$, uyarılmış seviye enerjisine, E_k , karşı grafiği çizildiğinde, eğim plazma sıcaklığının nümerik olarak elde edilmesine olanak sağlar. Bu eşitlikten elde edilen sıcaklıkların doğruluğu, spektroskopik sabitlerin doğruluğu ve güvenilirliğinin yanında emisyon şiddetinin hassas ölçümüne de bağlıdır. Sıcaklık hesaplamalarında değişik dalga boylarındaki sinyal şiddetleri bir arada kullanıldığından, dedektörün şiddet kalibrasyonunun yapılması gereklidir.

Elektron yoğunluğu belirleme çalışmaları 656.3 nm deki Stark genişlemesi göstermiş $H\alpha$ çizgileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Griem (GRIEM, 1964; GRIEM 1974) tarafından geliştirilen, iyon ve elektron etkileşimli pik genişlemesine dayalı elektron yoğunluğu hesaplama modeli en güvenilir ve basit model olarak hala kullanılmaktadır (SHERBINI, 2006). Bu modele göre,

$$N_e(H_\alpha) = 8.02 \times 10^{12} (\Delta\lambda_{1/2} / \alpha_{1/2})^{3/2} cm^{-3} \quad (2)$$

$\Delta\lambda_{1/2}$: deneysel olarak belirlenmiş H_α çizgisinin FWHM değeri, Å

$\alpha_{1/2}$: Teorik olarak hesaplanmış Stark profillerinin FWHM değeri, Å

$\alpha_{1/2}$ sıcaklığa bağlı bir sabit olup hidrojen dahil bir çok elementin emisyon çizgisi için hesaplanmış ve bu değer literatürde tablolar halinde mevcuttur (GRIEM, 1974) Deneysel olarak ölçülen çizgi genişlikleri kullanılan spektrometrenin ayırma genişliğini de (resolution width) içerir ve bunun düzeltilmesi gerekmektedir. Spektrometreden kaynaklı

bu genişleme slit genişliğine, optik ağın dispersiyonuna ve foton dedektörün dinamik özelliklerine bağlıdır (SAMEK, 2006). Ölçülen toplam çizgi genişliği

$$\Delta\lambda_{toplam} = \Delta\lambda_{çizgi} + \Delta\lambda_{spektrometre} \quad (3)$$

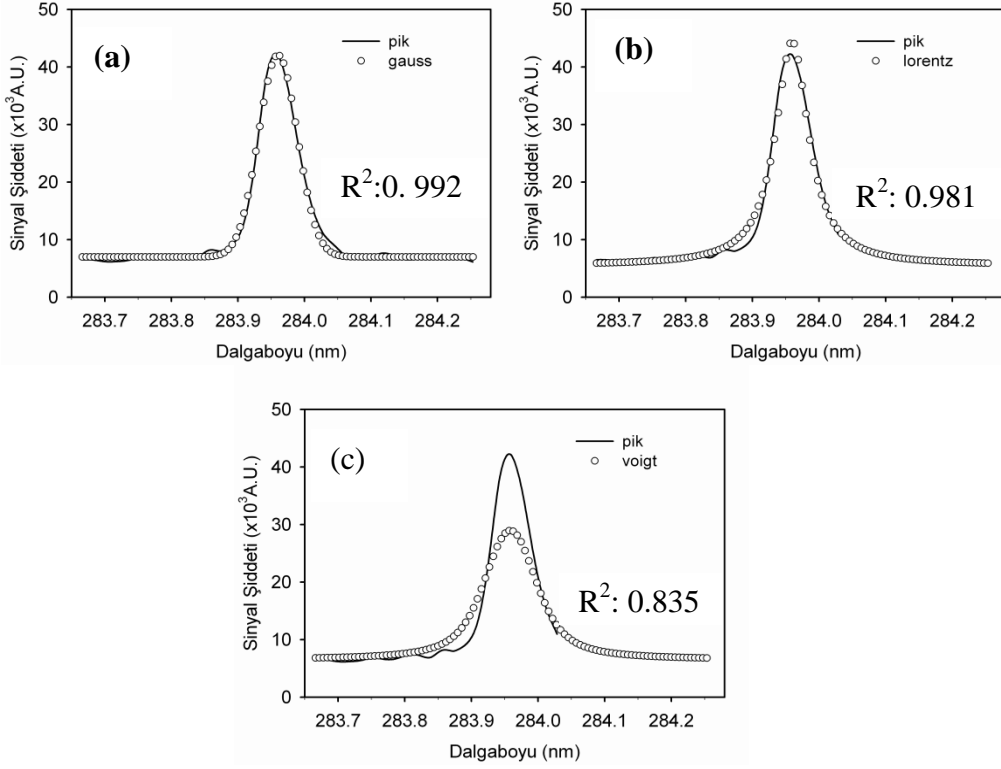
olarak verilmektedir. Spektrometrenin çizgi genişliği, Hg-Ar lambasının 253.7 nm' deki emisyon çizgisinin ICCD dedektörde göstermiş olduğu çizgi genişliğinin hesaplanması sureti ile saptanmıştır. 253.7 m' deki bu çizgi Gauss dağılımı gösterip, FWHM değeri 0.52 Å olarak bulunmuştur. Deneysel olarak ölçülen çizgi genişliğinin FWHM değeri ($\Delta\lambda_{toplam}$) spektrometre için hesaplanan çizgi genişliği çıkarılmasıyla $\Delta\lambda_{1/2}$ elde edilmiş olur.

3.4.1. Kalay Hidrür Plazmaların Azot ve Argon Ortamında Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları

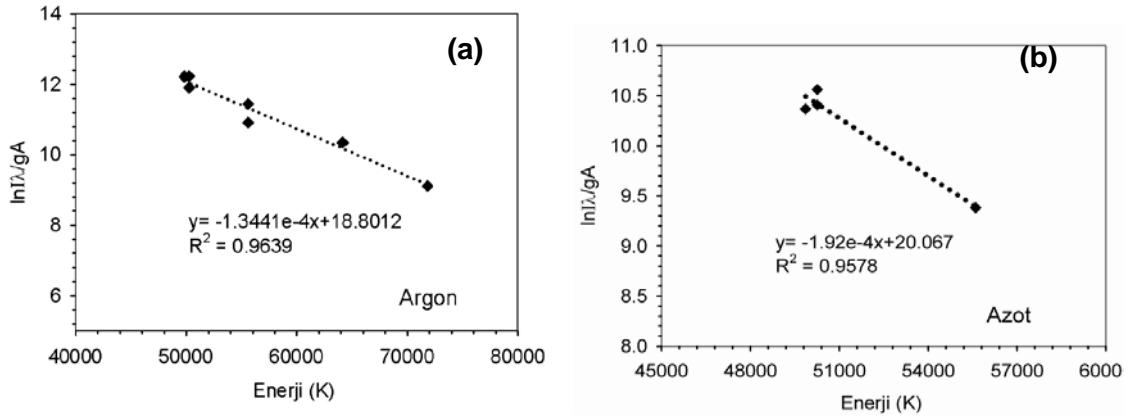
Argon atmosferi altında oluşturulan kalay hidrürlerin plazma sıcaklığı, Şekil 16-a' da açıkça gözlenen 242.17 nm, 242.95 nm, 270.6 nm, 284.0 nm, 300.9 nm, 303.4 nm, ve 317.5 nm'deki nötral kalay Sn(I) atomik emisyon çizgileri kullanılarak elde edilmiştir. Azot varlığında kalayın 242.17 nm ve 242.95 nm emisyon çizgileri gözlenemediğinden, azot altındaki kalay plazmaların sıcaklık hesaplamaları geri kalan emisyon çizgileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Daha önce bahsedildiği gibi Boltzmann denklemi kullanılarak hesaplanan sıcaklıkların doğruluğu emisyon çizgi şiddetlerinin hassas ölçümüne bağlıdır. Kalay emisyon çizgi şiddetleri eğri altında kalan alanın hesaplanması ile kantitatif olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, elde edilen spektral çizgilerin Gauss, Lorentz ve Voigt eğri modellerine göre uyumluluğu araştırılıp, alan hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Şekil 21. de verilen grafiklerden kolayca görülebileceği gibi, Sn(I) 284.0 nm çizgisi için en yüksek korelasyon katsayısına sahip gauss eğrisi bu modeller arasında en uyumlu fonksiyon olarak belirlenmiştir. Böylece kalayın bütün emisyon çizgileri için Gauss eğrisi kullanılarak alan hesaplamaları yapılmış ve bu değerler Boltzmann eşitliğinde yerlerine konup, (eşitlik 1), $\ln(I\lambda / g_k A_{ki})$ ve E_k arasında grafik çizilmiştir. Şekil 22' de argon ve azot gazları varlığında, kalay emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen tipik Boltzmann grafikleri verilmiştir. Bu grafikler 1.0µs' lik dedektör geciktirme süresi kullanılarak elde edilmiştir. Bu grafiklerin eğiminden ($-1/T$), argon ve azot gazları varlığındaki sıcaklıklar sırası ile 7440 K and 5208 K olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde değişik dedektör sürelerinde

Boltzmann grafikleri çizilmiş ve grafiklerin eğiminden bu sürelerdeki sıcaklıklar, her iki gaz ortamı için hesaplanmıştır. Sıcaklık hesaplarında kullanılan spektroskopik sabitler Ek 1. de listelenmiştir.



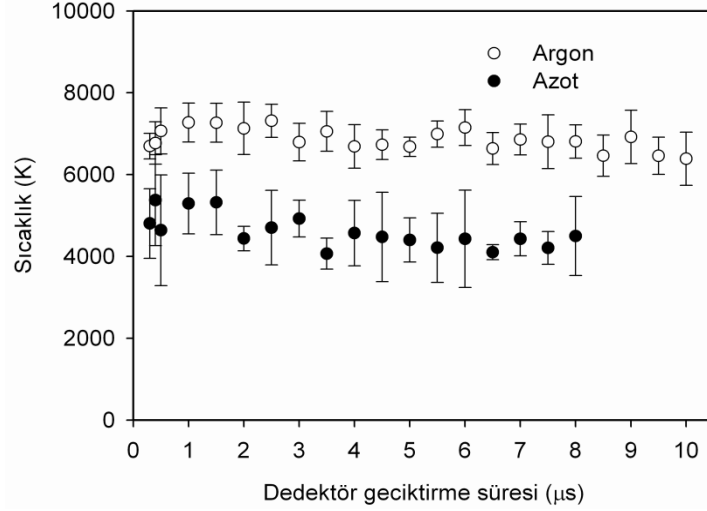
Şekil 21. Sn (I) 284.0 nm çizgisinin (a) Gauss (b) Lorentz ve (c) Voigt eğri modellerine uyumluluğu.



Şekil 22. (a) Argon (b) Azot altındaki kalay hidrür plazmalarının sıcaklık hesaplamalarında kullanılan tipik bir Boltzmann grafiği. Td: 1.0 µs, Tg: 20 µs

Kalay emisyon çizgileri kullanılarak iki değişik gaz varlığında hesaplanan sıcaklıkların detektör geciktirme süresine (T_d) göre değişimi Şekil 23. de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, argon ortamında elde edilen sıcaklıklar her zaman azot ortamında elde

edilenlere oranla daha yüksektir. Dedektör geciktirme süresinin $0.3\ \mu\text{s}$ ' den $10.0\ \mu\text{s}$ ' ye değişiminde argon varlığında hesaplanan sıcaklık değerinin $7000\ \text{K}$ civarında çok az bir değişimle sabit kaldığı saptanmıştır. Benzer şekilde azot ortamında dedektörün $0.3\ \mu\text{s}$ ' den $8.0\ \mu\text{s}$ arası geciktirme sürelerinde sıcaklık $5000\ \text{K}$ civarında sabit kalmıştır.



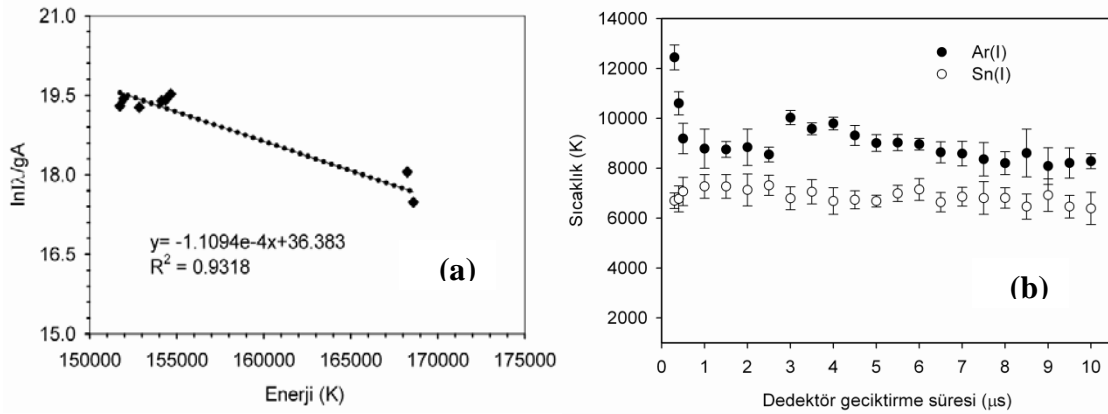
Şekil 23. Kalay emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen, azot ve argon ortamındaki plazma sıcaklığının zamansal değişimi. (30.0 mg/L Sn, 1.0% HCl, 1.0% NaBH₄, 126.0 mL/dak Ar veya N₂, Tg: 20 μs , LE: 100 mJ/puls, n=7).

Gözlemlenen bir diğer nokta argon ortamında oluşan hidrür plazmaların, azot ortamında oluşana oranla daha uzun ömürlü olduğudur. Argon ortamındaki plazma emisyonu 20 mikrosaniye sonra halen gözlenmeye devam edilebilirken, azot ortamında 8.0 μs sonra herhangi bir emisyon gözlenememiştir.

Argon varlığında kalay hidrür plazma sıcaklıkları argon emisyon çizgileri kullanılarak da hesaplanmıştır. Sıcaklık hesaplamaları argonun 696.54 nm, 706.72 nm, 714.7 nm, 763.51 nm, 801.47 nm, 811.53 nm, 420.06 nm ve 430.01 nm deki emisyon çizgileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalay çizgilerinde olduğu gibi, argon sinyal şiddetleri pik alanı cinsinden hesaplanıp Ek 1. de verilen spektroskopik sabitler kullanılarak Boltzmann grafikleri oluşturulmuş, grafiğin eğiminden sıcaklık hesaplanmıştır.

Şekil 24(a). da argon emisyon çizgileri kullanılarak $1\ \mu\text{s}$ dedektör geciktirmesinde elde edilen Boltzmann grafiği görülmektedir. Grafiğin eğiminden elde edilen sıcaklık 9013 K dir. Aynı geciktirme süresinde kalay çizgileri kullanılarak elde edilen sıcaklık 7440 K idi. Aynı plazma içersinde farklı elementler kullanılarak farklı plazma sıcaklıkları elde edilmesi, spektroskopik sabitlerdeki hata payının yanında plazma içersinde homojen olmayan bir atomik dağılıma işaret etmektedir.

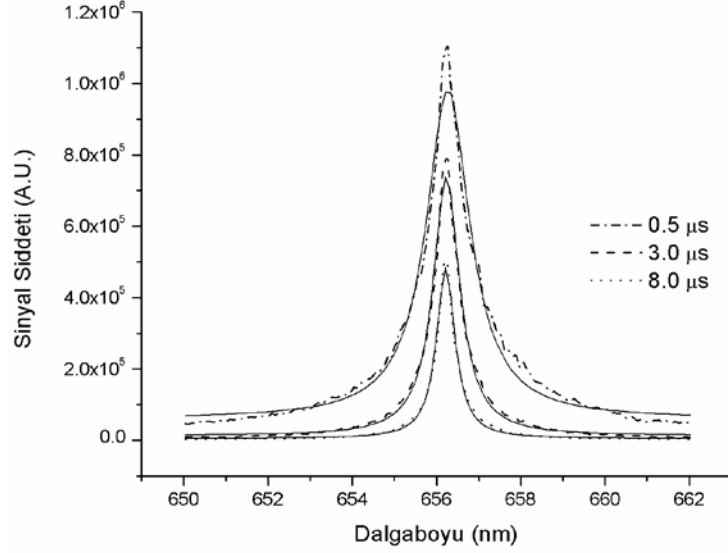
Argon emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen plazma sıcaklıklarının zamansal değişimi Şekil 24(b) de gösterilmektedir. Bu grafikte kalay emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen plazma sıcaklıkları da kıyaslama amaçlı verilmektedir. Ar(I) ile hesaplanan sıcaklıklar plazmanın erken zamanlarında (örneğin 0.3 μ s) 12000 K üzerinde iken daha geç zamanlarda 9000 K lere kadar azalmaktadır. Bunun yanısıra kalay emisyon çizgileri kullanılarak hesaplanan plazma sıcaklıkları argon çizgilerinden hesaplanan sıcaklıklara göre daha düşük olmakla beraber zaman içerisindeki değişimi yok denecek kadar azdır.



Şekil 24. a) Argon emisyon çizgilerinden elde edilen ve kalay hidrür plazmaların sıcaklık hesaplamalarında kullanılan tipik bir Boltzmann grafiği b) argon emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen kalay hidrür plazma sıcaklığının zamansal değişimi.

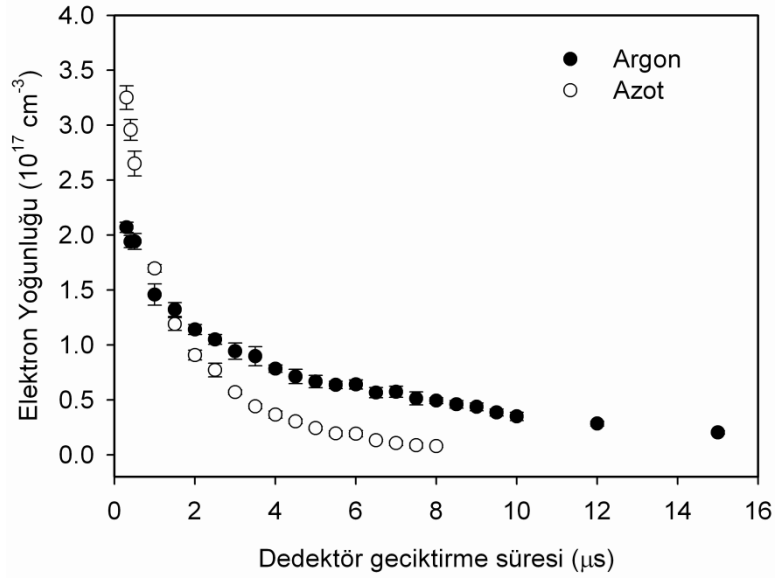
Plazma elektron yoğunluğu hesaplamaları Stark genişlemesine uğramış H_{α} çizgileri kullanılarak yapılmıştır. Plazmanın erken zamanlarında yüksek elektron yoğunluğundan dolayı çizgiler oldukça genişlemiş olarak gözlenirken, plazmanın geç zamanlarında FWHM değerleri daha düşük olmaktadır. 656.3 nm H_{α} sinyalinin lazer pulsundan sonra değişik zamanlarda ölçülmüş çizgi profilleri Şekil 25. de gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği üzere 0.5 mikrosaniyeden 8.0 mikrosaniyeye elektron iyon rekombinasyonu sonucu soğuyan plazmada FWHM pik genişliği 1.3 nm den 0.5 nm ye düşmektedir. Plazma ortamında Stark etkisi ile genişleyen H_{α} çizgileri kullanılarak hesaplanmış elektron yoğunluklarının argon ve azot varlığında zamansal değişimi Şekil 26. da verilmiştir. Argon varlığında elde edilen plazma elektron yoğunluğu 0.3 μ s - 15.0 μ s aralığında $2.07(\pm 0.05) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ değerinden $2.0(\pm 0.02) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ değerine üstel bir azalma göstermiştir. Azot ortamında $25(\pm 0.11) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ den $8(\pm 0.01) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e üstel bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 25. 656.3 nm’deki H_{α} Stark genişlemesinin zamana bağlı değişimi.

1.0 μs ’ye kadar plazmanın elektron yoğunluğu azot varlığında daha yüksek iken bundan sonraki zaman dilimlerinde argon varlığında elektron yoğunluğu daha yüksektir. Gözlemlenen diğer bir önemli nokta ise azot ortamındaki elektron yoğunluğundaki azalma argona göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum argon ortamındaki plazma emisyonunun neden daha kararlı ve uzun ömürlü olduğunu açıklamaktadır.



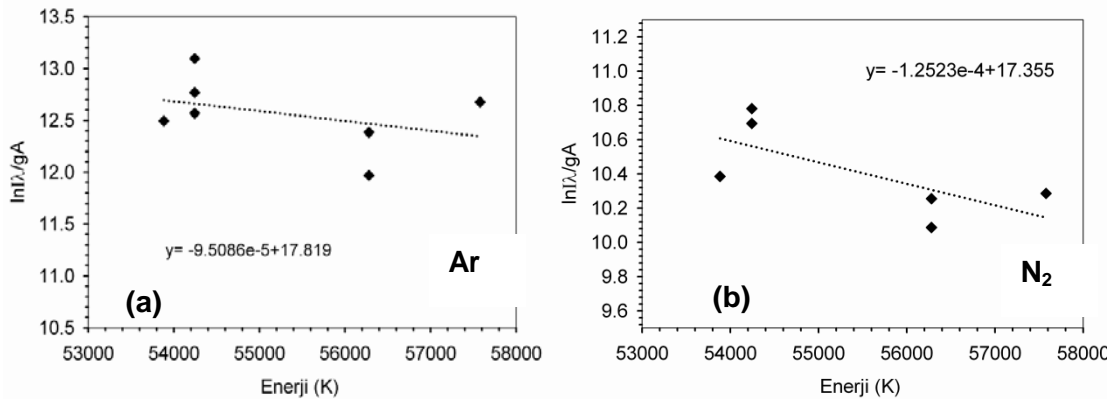
Şekil 26. H_{α} çizgi profilinin Stark genişlemesine dayalı olarak hesaplanmış elektron yoğunluğunun argon ve azot varlığında zamana bağlı değişimi.

3.4.2. Germanyum Hidrür Plazmaların Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları

Germanyum sinyal şiddetinin azot ortamında, argon ortamında gözlenen sinyal şiddetine oranla önemli bir oranda baskılandığı gözlemlenmiştir. Bu davranışın plazmanın fiziksel parametreleri ile ilişkisini araştırmak amacı ile azot ve argon varlığındaki germanyum hidrür plazmaların fiziksel parametrelerindeki değişim saf gazların yanı sıra iki gazın değişik oranlardaki karışımları varlığında da incelenmiştir.

3.4.2.1. Saf Argon ve Azot Gazı Varlığındaki Germanyum Hidrür Plazmaların Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları

Germanyum hidrür plazmaların sıcaklık hesaplamaları kalayda olduğu gibi Boltzmann metoduna göre yapılmıştır. Azot ve argon varlığındaki germanyum hidrür plazmanın sıcaklık hesaplamaları Şekil 17(b) de görülebilen germanyumun 259.25 nm, 265.1 nm, 269.1 nm, 270.96 nm, 275.45 nm, 303.9 nm, ve 326.3 nm' deki nötral atomik emisyon çizgileri kullanılarak yapılmıştır. Her bir dalgaboyundaki sinyal şiddeti Gauss eğrisi kullanılarak pik alanı cinsinden hesaplanmış ve Ek 1. de verilen spektroskopik sabitler kullanılarak Boltzmann grafiği oluşturulmuştur. 1.0µs lik dedektör geciktirme süresindeki argon ve azot varlığında elde edilen Boltzmann grafikleri Şekil 27(a ve b) de verilmektedir. Grafiklerin eğiminden argon ve azot ortamındaki plazma sıcaklıkları sırasıyla 10517K ve 7985K olarak elde edilir. Bu grafikler incelendiğinde aynı enerjiye karşılık gelen geçişlerin sinyal şiddetlerinde oldukça yüksek denilebilecek bir farklılık göze çarpmaktadır. Buda ölçülen plazma sıcaklığının hata payını yükseltmektedir.

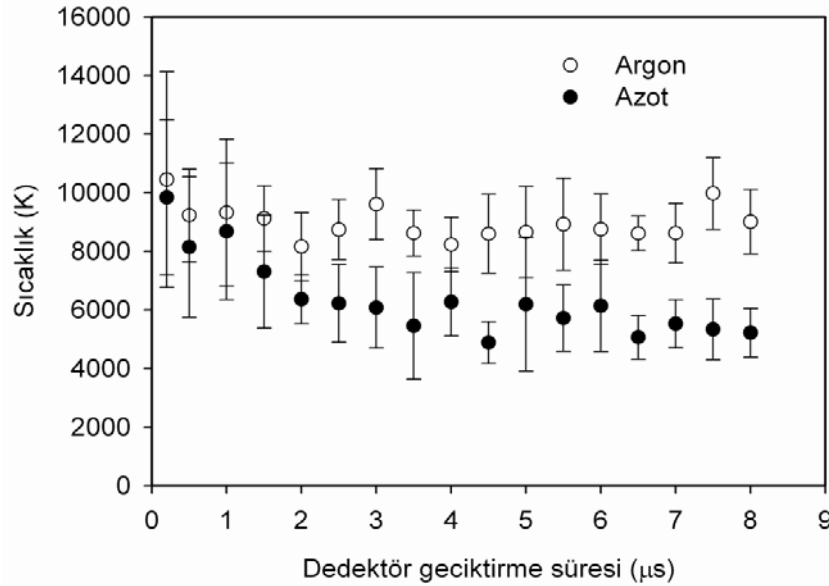


Şekil 27. (a) Saf argon (b) saf azot altındaki germanyum hidrür plazmaların sıcaklık hesaplamalarında kullanılan tipik bir Boltzmann grafiği.

Bu durum Boltzmann grafiklerinde karşılaşılan bir durum olup, sebebi, kullanılan spektroskopik sabitlerin doğruluğunda ve elde edilebilirliğinde yaşanan problemlerin ve sinyal altında kalan alanın doğru bir şekilde hesaplanamamasının bir sonucu olarak görülebilir.

Kalay hidrür plazmalarda yapılan sıcaklık hesaplamalarına benzer şekilde değişik dedektör geciktirme sürelerinde ölçülen Ge sinyalleri için Boltzmann grafikleri oluşturulup eğimlerinden Ge hidrür plazma sıcaklıkları hesaplanmıştır. Şekil 28. değişik dedektör geciktirme sürelerindeki germanium plazma sıcaklıklarının değişimini göstermektedir.

Genel olarak, bütün dedektör geciktirme sürelerinde argon ortamında azota göre daha yüksek sıcaklıklar elde edilmiştir. Her iki gaz varlığında dedektör geciktirme süresinin 0.2 μ s' den 8.0 μ s' ye olan değişiminde, sıcaklık ilk 3 mikro saniyede şiddetle azalırken, 3 mikrosaniyeden sonra sabit kabul edilecek kadar az bir değişiklik göstermiştir.



Şekil 28. Germanium emisyon çizgileri kullanılarak elde edilen, azot ve argon ortamındaki plazma sıcaklığının zamansal değişimi. (20.0 mg/L Ge, 1.0% HCl, 0.2% NaBH₄, 126.0 mL/dak Ar veya N₂, t_g: 100 μ s, LE: 100 mJ/puls, n=7).

Diğer gazlara göre (hava, azot ve helyum gibi) argon varlığındaki LIBS plazmaların daha yüksek sıcaklığa sahip olduğu literatürdeki diğer çalışmalarda da saptanmıştır. (AGUILERA ve ARAGON, 1999; KIM, 1997; LIDA, 1989; HARILAL, 1998). Kim ve arkadaşları argon gazının havaya göre daha düşük termal iletkenliğe ve spesifik ısı kapasitesine sahip oluşunun argonda daha yüksek sıcaklık elde edilmesine neden olduğunu belirtilmektedir. Bu da argon ortamında daha şiddetli emisyon gözlenmesini açıklamaktadır.

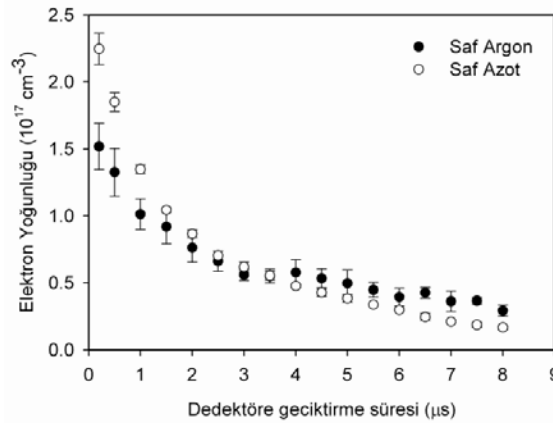
Bu çalışma ile kalay ve germanyum plazmalardan elde edilen sıcaklıklar, benzer yöntem ve deneysel koşullar kullanılarak elde edilen literatürdeki sonuçlarla kıyaslanmış ve sonuçlar Tablo 3. de özetlenmiştir. Tabloya bakılarak argon ortamında HG-LIBS yöntemi kullanılarak, Ar(I), Sn(I) ve Ge(I) emisyon çizgileri ile elde edilen sıcaklıkların, Simeonsson tarafında rapor edilen ve As(I) ve Ar(I) emisyon çizgilerinden elde edilen sıcaklıklarla uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 3. Değişik dedektör geciktirme sürelerinde argon gazı varlığında elde edilen sıcaklık değerleri.

Dedektör geciktime süresi (μ s)	Sıcaklık (K)				
	Bu çalışmanın bulguları			[SIMEONSSON, 2011]*	
	Ar(I)	Sn(I)	Ge(I)	As(I)	Ar(I)
2	8842 \pm 728	7130 \pm 640	8154 \pm 1158	7600 \pm 1400	-
3	10028 \pm 284	6793 \pm 453	9605 \pm 1211	7000 \pm 1300	-
4	9792 \pm 254	6687 \pm 532	8221 \pm 927	7000 \pm 1300	8800 \pm 1200
5	9007 \pm 338	6681 \pm 237	8649 \pm 1554	7900 \pm 2500	8600 \pm 800
6	8959 \pm 234	7148 \pm 438	8752 \pm 1194	6600 \pm 1300	8700 \pm 600
7	8586 \pm 493	6858 \pm 378	8620 \pm 1012	8900 \pm 1700	8000 \pm 500
8	8205 \pm 459	6808 \pm 408	9002 \pm 1098	7200 \pm 1400	8400 \pm 100

* Bu değerler yazarların yayınlarında verdiği grafiklerden çıkarım yapılarak elde edilmiştir.

Germanyum hidrür plazmaların saf argon ve azot varlığındaki Stark genişlemesi göstermiş H_{α} emisyon çizgisi ile elde edilmiş elektron yoğunluğunun zamansal değişimi Şekil 31. de verilmektedir.

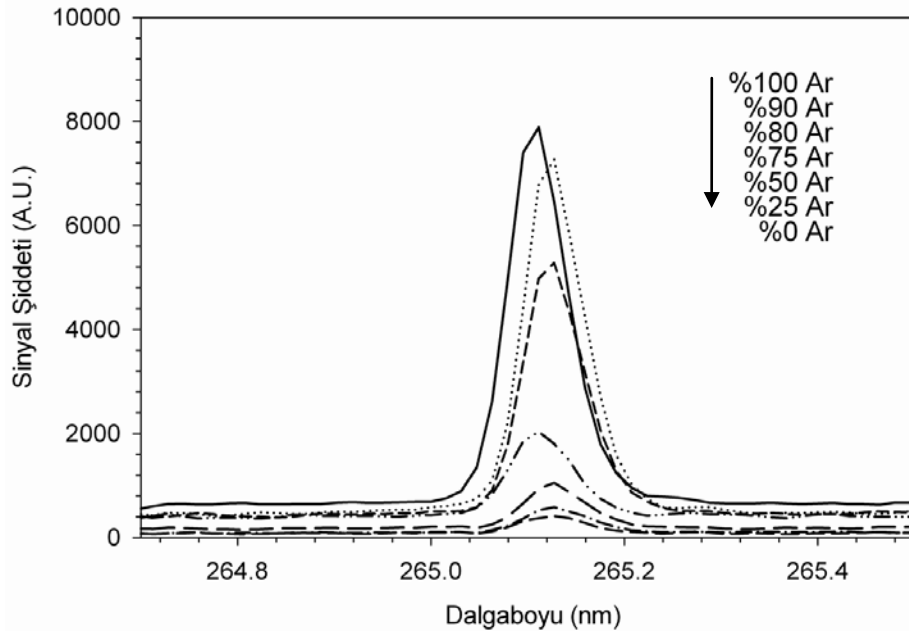


Şekil 29. H_{α} çizgi profilinin Stark genişlemesine dayalı olarak hesaplanmış saf argon ve azot varlığındaki germanyum hidrür plazmaların elektron yoğunluğunun zamana bağlı değişimi.

Argon varlığında elde edilen elektron yoğunluğu $0.2\mu\text{s} - 8.0\mu\text{s}$ aralığında $1.52(\pm 0.17) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ değerinden $2.9(\pm 0.04) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ değerine üstel bir şekilde azalırken, azot ortamında bu değerler $2.27(\pm 0.10) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ den $1.7(\pm 0.01) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e düşmüştür. Azot ortamında $3.0 \mu\text{s}$ ' ye kadar plazmanın elektron yoğunluğu argon ortamındakine göre daha yüksek iken 3 mikrosaniyeden sonra bu fark yer değiştirmiştir.

3.4.2.2. Argon ve Azot Gaz Karışımlarındaki Germanyum Hidrür Plazmalarının Sıcaklık ve Elektron Yoğunluğu Hesaplamaları

Germanyum sinyalinin argon ortamında azot ortamına göre şiddetli bir düşüş göstermesi sebebi ile saf argon ve saf azot'un dışında bu iki gazın değişik oranlarda karışımları varlığında Ge sinyal değişimi de irdelenmiştir. Bu amaçla gaz miktarları, saf argondan saf azota doğru belirli oranlarda karıştırılarak toplam akış hızı sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Argon miktarının %100' den %0' a göreceli değişimi ile azalan Ge sinyali Şekil 30. da verilmektedir. Saf argondan %80 argona doğru sinyal yavaşça azalırken, bu noktadan sonra azot miktarının artırılması ile sinyal hızlı bir şekilde düşmektedir. Yüzde argon miktarı azaldıkça sinyal şiddetinin azalması ile beraber sinyal/gürültü (S/N) oranı da azalmaktadır (Tablo 4). Saf Argondan saf azota S/N oranları 25.9 dan 4.4' e kadar düşmüştür. Germanyumun 265.1 nm dışındaki diğer emisyon çizgileri için de aynı durum saptanmıştır.



Şekil 30. 265.1 nm' deki Ge(I) emisyon çizgisinin azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi. (50 mg/LGe, LE: 100 mJ, t_d : 1 μs , t_g : 100 μs , toplam gaz akış hızı 814 mL/dak)

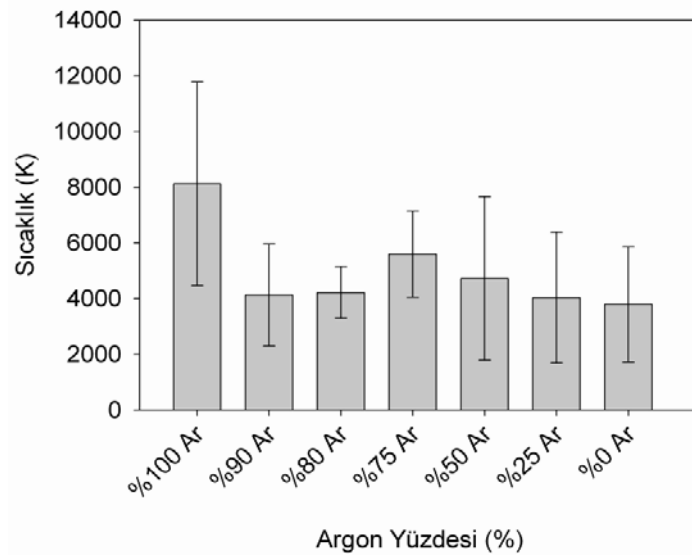
Tablo 4. 265.1 nm’deki Ge(I) emisyon çizgisine ait S/N oranlarının dengede olan argon yüzdesi ile değişimi

Ar / N ₂ (%)	S/N (265.1 nm Ge(I))
100/0	25.9 ± 4.2
90/10	31.3 ± 7.2
80/20	24.1 ± 9.9
75/25	8.4 ± 2.5
50/50	8.0 ± 2.2
25/75	5.5 ± 1.6
0/100	4.4 ± 1.2

Azot gazı eklendiği zaman germanyumun atomik emisyon çizgileri kaybolmaya başladığından plazma sıcaklığı hesaplamalarında germanyumun en şiddetli 265.1 nm ve 303.9 nm’deki emisyon çizgileri kullanılmıştır. Eşitlik.1 de verilen Boltzmann eşitliği yerine aşağıdaki Boltzmann eşitliği (two line method) kullanılarak elde edilen sıcaklıklar Şekil 31. de verilmiştir.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \exp\left(-\frac{|E_1 - E_2|}{kT}\right) \quad (4)$$

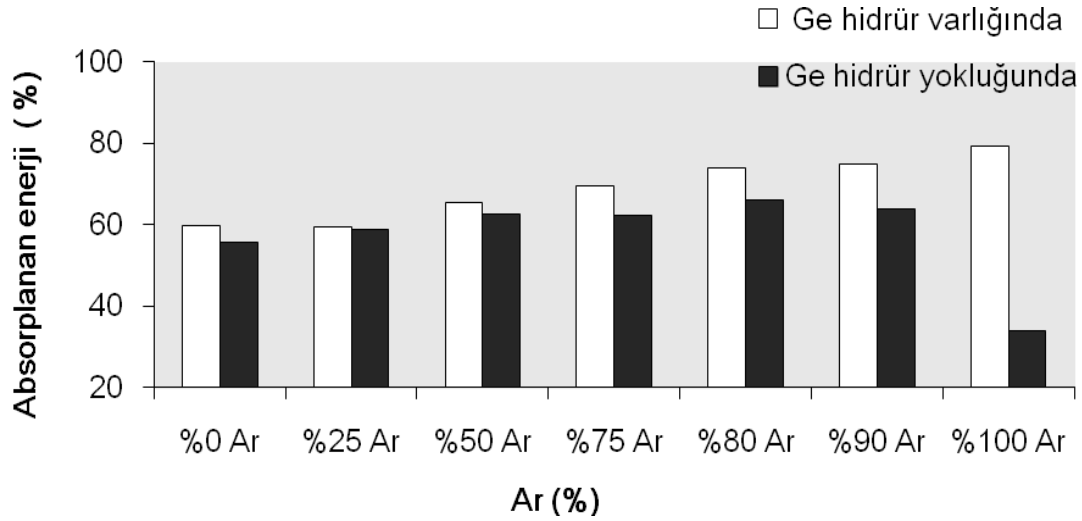
Saf argon varlığında 8000 K ortalama sıcaklık, %10 azot eklenmesi durumunda %50 oranında azalarak 4000 K seviyelerine düşmüştür. Daha sonra artan azot miktarı ile sıcaklık önemli oranda değişmemiştir.



Şekil 31. Germanyum hidrür plazma sıcaklığının azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi.

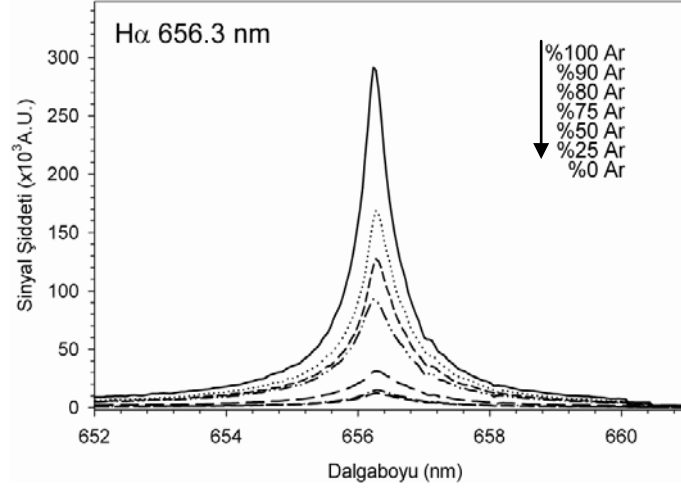
Plazmanın geçirgenliğinin belirlenebilmesi amacı ile değişik gaz oranlarında germanyum hidrür plazma tarafından absorplanan enerji miktarı da belirlenmiştir. Bunun

için lazer enerjisi örnek hücre sine girmeden ve çıktıktan sonra ölçülerek plazma tarafından absorplanan miktar, aradaki farktan hesaplanmıştır. Germanyum hidrür plazma varlığındaki bu çalışmalar hidrür yokluğunda (sadece gaz karışımları varlığında) da tekrarlanmıştır ve Şekil 32. deki gibi bir grafik elde edilmiştir. Argon miktarı arttırıldıkça plazma tarafından absorplanan enerji miktarında da artış gözlenmiştir. Plazma tarafından absorplanan enerji miktarındaki artış, argon ortamındaki plazma sıcaklığının daha yüksek olmasını ve daha şiddetli emisyon çizgileri gözlenme durumunu açıklamaktadır. Bir diğer nokta ise aynı gaz kompozisyona sahip gaz karışımında hidrür varlığındaki enerji absorplanma miktarı hidrür olmadığı duruma göre daha yüksektir.



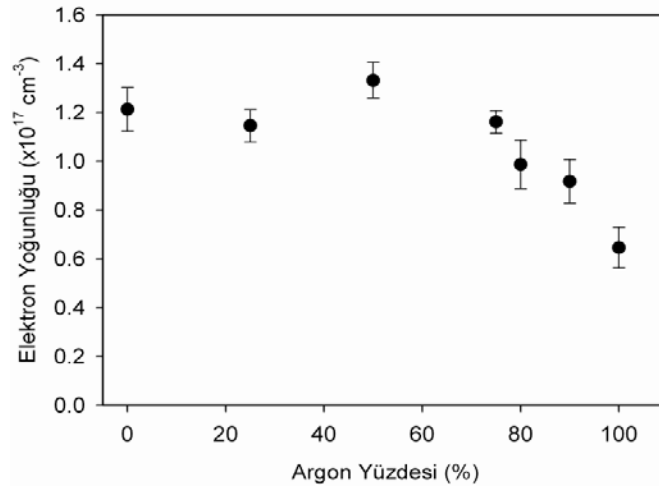
Şekil 32. Germanyum hidrür varlığında ve yokluğunda plazma tarafından absorplanan enerji miktarının argon yüzdesi ile değişimi.

Argon miktarının arttırılması ile beraber 656.3 nm' deki hidrojen emisyon şiddeti de artmakta bununla beraber FWHM değeri düşmektedir (Şekil 33.). Hidrojen emisyon şiddetinin azota göre saf helyum varlığında şiddetli artış gösterdiği Henry tarafından da ifade edilmektedir (HENRY, 2007).



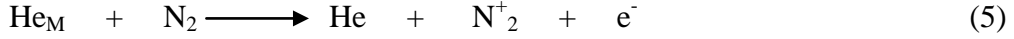
Şekil 33. H α emisyon çizgi şiddetinin azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi.

Argon ve azot gaz karışımlarındaki germanyum plazmaların elektron yoğunluğu (N_e) daha önce yapıldığı gibi stark genişlemesi α gözlemlenmiş H gerçekleştirilmiştir. Genellikle yüksek miktarlardaki azot varlığında (düşük argon yüzdesinde) daha yüksek plazma elektron yoğunluğu saptanmıştır (Şekil 34.). % 0' dan %50 argon varlığında N_e miktarı önemli miktarda değişmezken, argon miktarının %50' den %100' e doğru değişimine doğru plazma elektron yoğunluğu şiddetli bir düşüş göstermiştir.



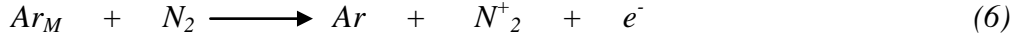
Şekil 34. Germanyum hidrür plazma elektron yoğunluğunu azot ile dengede olan argon yüzdesi ile değişimi.

Plazma elektron yoğunluğunun artan azot miktarı ile artması ve argon emisyon çizgilerinin azalması Penning iyonlaşması ile açıklanabilir (HENRY, 2007). Penning iyonlaşmasında He, Ar gibi yarı kararlı (metastable) atomların, N₂ ile çarpışması sonucu N₂ molekülleri iyonlaşıp, ortamda bulunan elektron sayısında artış gözlenir



Bu iyonlaşma mekanizmasına göre azot miktarı arttırıldıkça elektron miktarı da artacaktır. Germanyum hidrür için elde edilen bulgular irdelendiğinde plazmada gerçekleşen olaylar şu şekilde açıklanabilir.

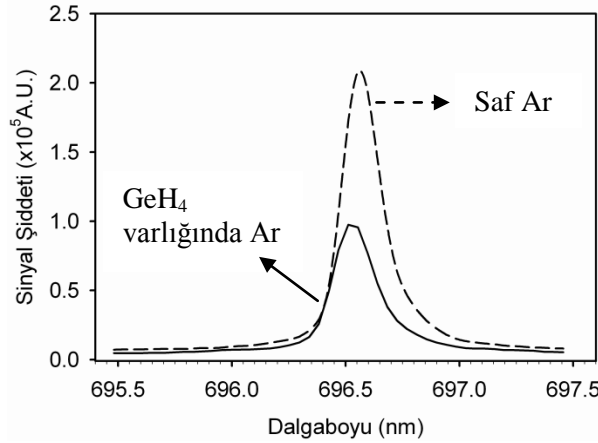
i) Argon ortamında bulunan azot miktarı arttırıldıkça artan elektron yoğunluğu Penning iyonlaşmasının bir sonucu olarak açıklanabilir. (Şekil 34).



ii) Yukarıdaki mekanizmaya benzer mekanizma yarı kararlı haldeki argon atomları ile ortamdaki Ge atomları için de yazılabilir. Burada metastable durumunda olan argon germanyum atomları ile çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybederek temel hale dönerken germanyum atomları iyonlaşmaktadır.

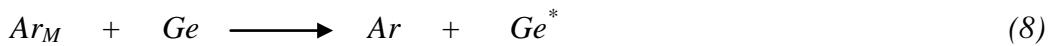


Şekil 35' te görüldüğü gibi argon emisyon çizgi şiddetinin germanyum hidrür varlığında azalması önerilen mekanizmaya kanıt oluşturabilir.



Şekil 35. Saf argon ve germanyum hidrür varlığındaki 696.54 nm' deki Ar(I) emisyon spektrumu. (Kesikli çizgi saf haldeki Ar emisyonunu düz çizgi ise germanyum hidrür varlığındaki emisyon spektrumunu göstermektedir.)

ii) Son olarak metastable Argon atomları germanyum atomları ile çarpışarak temel hale dönerken germanyum atomlarının uyarılmasına (Ge^*) sebep olur. Uyarılan germanyum atomları daha sonra temel enerji seviyesine dönerek emisyon yapacaktır. Artan argon miktarı ile artan germanyum sinyali (Şekil 30) bu mekanizmayı destekler niteliktedir.



3.5. Gerçek Su Örneklerinde Uygulanabilirlik

Proje kapsamında tasarlanan ve kurulan HG-LIBS sistemi için metodun geçerli kılınması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metodun geçerli kılınması HG-LIBS sistemi ile Sn, As, Sb, Pb ve Ge analizi için uygulanabilirliğinin gösterilmesi açısından önemlidir. Gerçek sulardaki elementlerin içerikleri $\mu\text{g/L}$ (ppb) seviyesinde olup metodumuzun gözlenebilirlik sınırının oldukça altında olduğu için gerçek sulara uygulanabilirlik dışarıdan katım (spiking) metodu ile araştırılmıştır. Bu amaçla belirli derişimlerdeki analit çözeltisi, referans nehir suyu örneği, SLRS-4, çeşme suyu (Urla) ve şişelenmiş içme suyu (Aydın) örneklerine dışarıdan katılmıştır. Tablo 2' de verilen koşullar altında analiz gerçekleştirildikten sonra geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Spiking deneyleri analitin tekli element içeren çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar 10 ardışık ölçümün ortalaması olup Tablo 5. de verilmektedir. Genel olarak bütün elementler için geri kazanım yüzdeleri maksimum $\pm 20'$ lik bir standart sapma göstermektedir. Kalay için geri kazanım yüzdesi %90' nin üzerindedir. Arsenik için ise bütün su örnekleri için %80'in üzerindedir. Antimon için geri kazanım %98'in üzerindedir. Kurşun için ise geri kazanım yüzdeleri %100'ün üzerinde olmasının nedeni dengeye ulaşmamış reaksiyon ortamından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Çünkü örnek ve standartlar aynı anda hazırlanmış fakat örnekler en son analiz edilmiştir. Germanyuma ait geri kazanım yüzdeleri nehir, çeşme ve içme suyu için sırası ile %100.3, %90.5 ve %123.9 olarak bulunmuştur.

Tablo 5. Gerçek sularda elde edilmiş geri kazanım yüzdeleri*. (n=10)

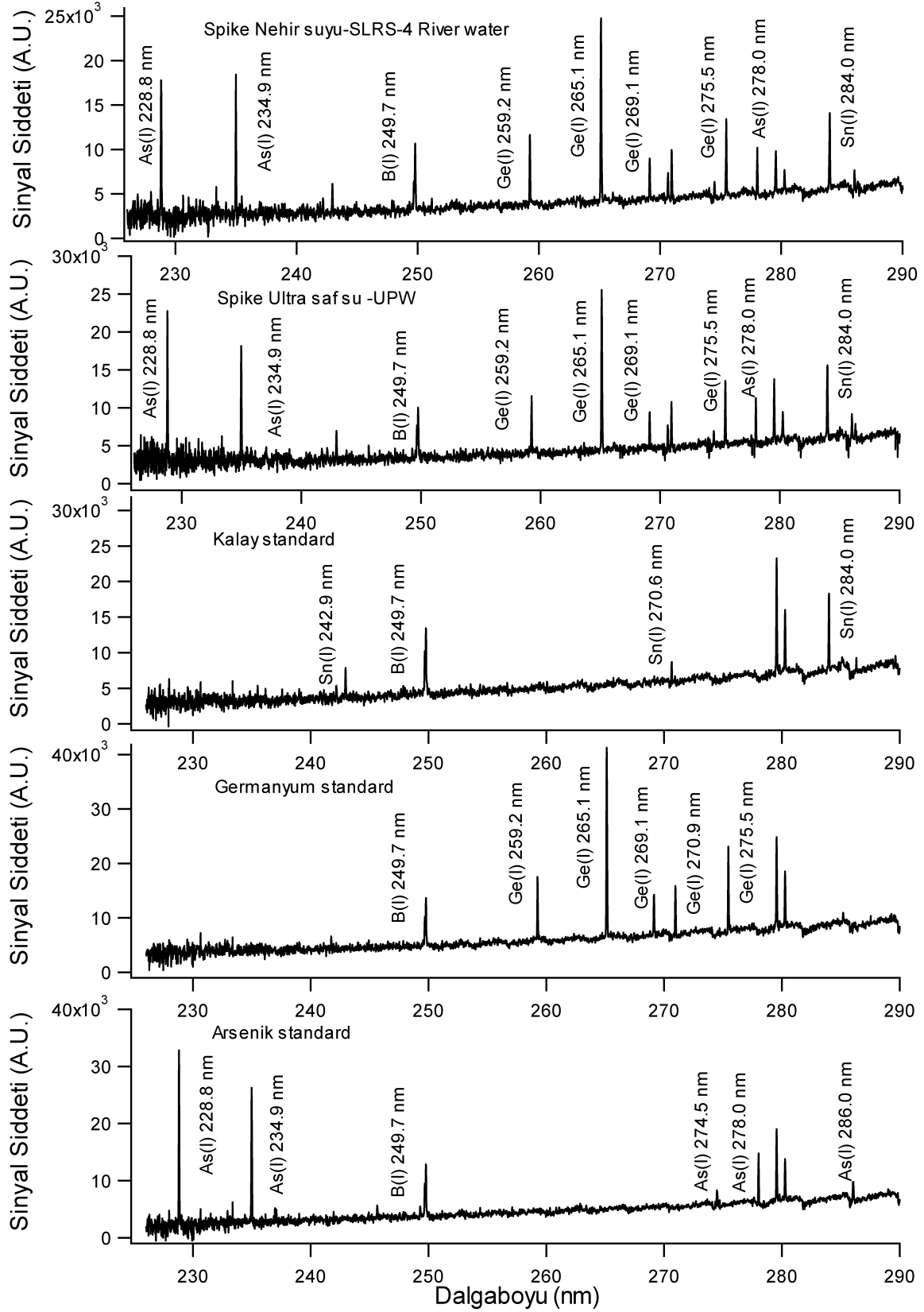
	% Geri kazanım \pm SD				
	Sn	As	Sb	Pb	Ge
Std nehir suyu, SLRS-4	91.4 \pm 10.0	80.9 \pm 12.9	98.3 \pm 14.6	128.9 \pm 18.9	100.3 \pm 9.5
Çeşme suyu, Urla belediye suyu	94.1 \pm 16.3	84.2 \pm 4.0	98.9 \pm 15.3	129.7 \pm 11.1	90.5 \pm 13.5
İçme suyu, Kaynak suyu, Aydın	96.4 \pm 12.1	100.9 \pm 19.4	100.1 \pm 10.8	108.9 \pm 15.6	123.9 \pm 7.8

*Spiking deneyleri Sn, As, Sb ve Pb için 10.0 mg/L, Ge için ise 5.0 mg/L derişimleri ile gerçekleştirilmiştir.

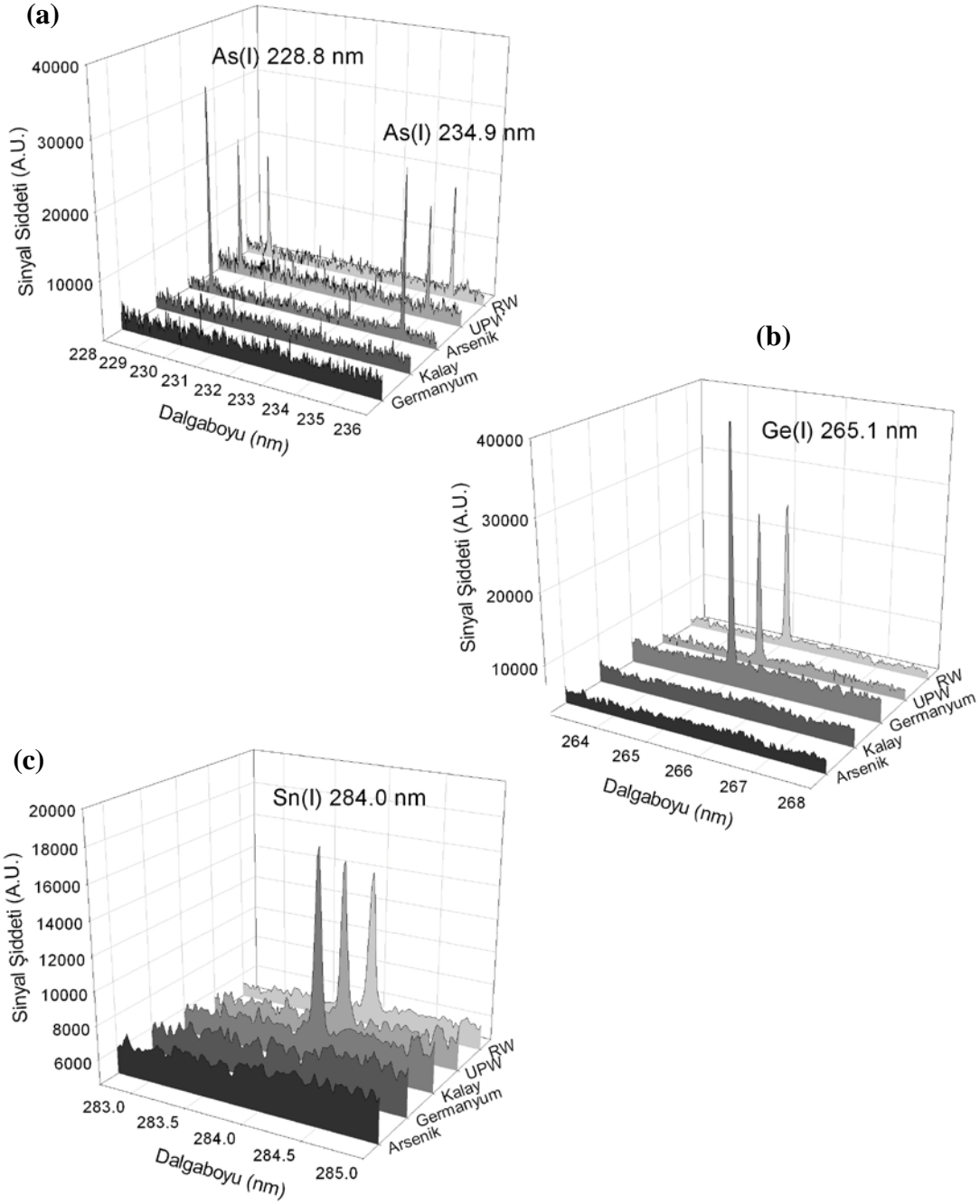
3.6. Multielement Analiz Çalışmaları

Önerilen metodun geçerli kılınması çalışmalarının yanı sıra HG-LIBS sisteminin multielement çözelti içeren örneklerin analizinde uygulanabilirliği de araştırılmıştır. Bu amaçla hidrür oluşturabilen elementlerin bir kaçını içeren çözelti hazırlanmış ve çalışılan elementlerin hepsi için optimum değerlere yakın koşullarda analizleri gerçekleştirilmiştir.

Multielement analiz çalışmaları iki değişik setler halinde hazırlanmıştır. İlk sette kalay, arsenik ve germanyum elementlerinden her biri saf su ve referans nehir suyuna dışarıdan katılmış ve sonuç olarak 10.0 mg/L Sn, 20.0 mg/L As³⁺ ve 10.0 mg/L Ge içerecek şekilde hazırlanmıştır. %1.0'lik HCl içeren bu çözeltiler %0.2' lik NaOH varlığında hazırlanmış %1.0 NaBH₄ çözeltisi ile reaksiyona sokulup oluşturulan hidrürler argon gazı ile örnek hücresine taşınmış 100 mJ/puls lazer enerjisi kullanılarak plazma oluşumu sağlanmıştır. Plazma emisyonu 1.0 µs'lik t_d ve 100 µs 'lik t_g değerleri kullanılarak toplanmıştır. Aynı derişimlerdeki bu elementlerin tekli çözeltileri de hazırlanmış ve LIBS sinyalleri benzer koşullarda kaydedilmiştir. Şekil 36. da multielement ve tekli element çözeltilerinden elde edilmiş 220 ve 290 nm aralığındaki spektral emisyonlar görülmektedir. Emisyon çizgilerinin daha rahat görülebilmesi için spektrumlar kaydırılmış olup grafiğin y skalası göreceli sinyalleri ifade etmektedir. Spike saf su ve nehir suyuna ait emisyon spektrumlarından da rahatça görüldüğü üzere her üç elemente ait karakteristik dalga boylarından bütün elementlerin aynı anda tayin edilebildiği söylemek mümkündür. Hem multielement hem de tekli element içeren spektrumlarda B elementinin 249.7 nm deki emisyon çizgisi gözlenmiştir. Bu da bize hidrür ile beraber NaBH₄ veya tepkime sonucu oluşan bor bileşiklerinin örnek hücresine taşındığını göstermektedir. Her bir elementin temsili emisyon çizgileri ekil 37. de büyütülerek verilmektedir. Bu grafikten 228.0 nm ve 234.9 nm dalga boylarında arseniğe ait iki tane emisyon çizgisi, Şekil 37(a), 265.1 nm deki germanyum Şekil 37(b) ve 283.9 nm deki atomik kalay çizgileri Şekil 37(c), çok rahat görülebilmekte ve bu emisyon çizgilerinde diğer elementlerden kaynaklı herhangi bir spektral girişim gözlenmemiştir.



Şekil 36. Sn, As ve Ge multielement ve tekli çözeltilerine ait emisyon spektrumları. (LE: 100 mJ/puls, 126 mL/dak Ar)

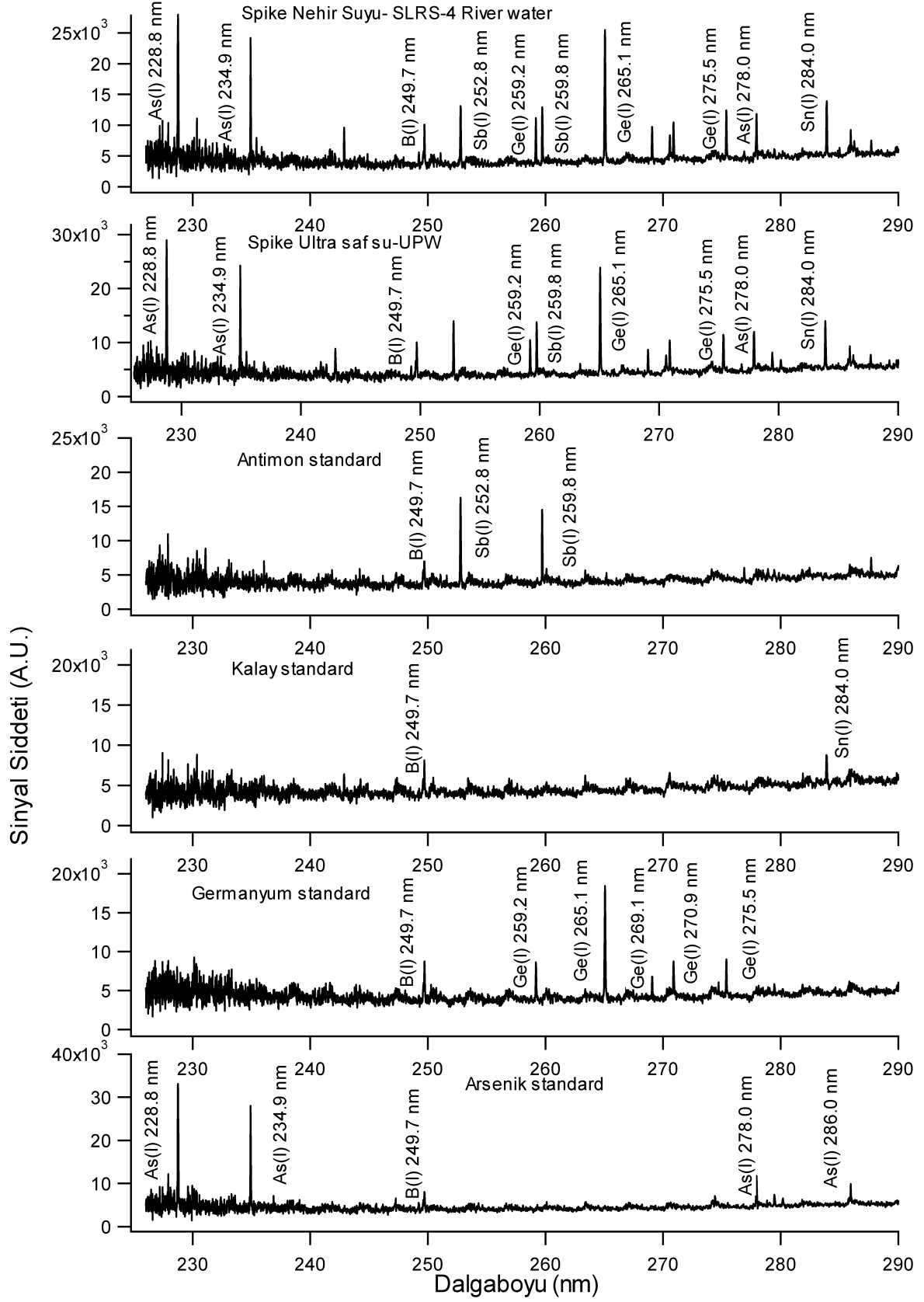


Şekil 37. a) As 228.0 ve 236.0 nm, b) 263.0 ve 267.0 nm c) 282.3 ve 285.0 nm arası spektral bölgelerin büyütülmüş gösterimleri.

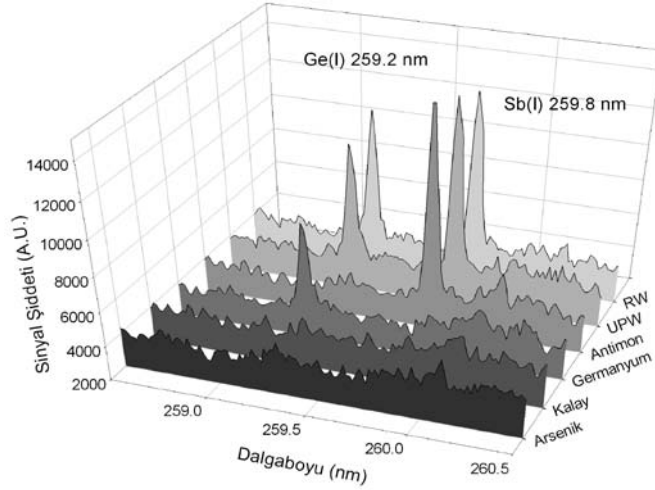
İkinci sette hidrür oluşturabilen elementlerden dördü (Sn , As^{3+} , Sb^{3+} ve Ge) bir öncekine benzer şekilde saf su ve referans nehir suyuna dışarıdan katılmıştır. Fakat ilk setten farklı olarak antimon sinyalinin gözlenebilmesi için bu çözeltiler %0.5 L-sistein ve %2.0 HCl varlığında hazırlanmıştır. Tekli element çözeltileri de aynı ön-indirgen ve asit derişimi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu deneyde %1.0' lik sodyum hidroksit varlığındaki



%1.0 NaBH₄ çözeltisi kullanılmıştır. 100 mJ/puls lazer enerjisi, 1.0 µs dedektör geciktirme süresi ve 100 µs veri toplama süresi kullanılmıştır. İkinci setten elde edilen emisyon spektrumları Şekil 38. de verilmiş olup arsenik, antimon, germanyum ve kalaya ait dört elementin de atomik emisyon çizgileri aynı anda gözlenebilmiştir. Arseniğin 228.8 ve 234.9 nanometredeki ve kalayın 283.9 nm deki emisyon çizgilerinde herhangi bir spektral girişim gözlenmemiştir. Şekil 39. da açıkça görüldüğü üzere, germanyuma ait 259.2 nm emisyon çizgisi 259.8 nm antimon emisyon çizgisinden zemin seviyesinde ayrılmaktadır.



Şekil 38. Sn, As, Sb ve Ge multielement ve tekli çözeltilerine ait emisyon spektrumları. Spektrumlar 0.5% L-Sistein ön-indirgen varlığında kaydedilmiştir. (LE: 100 mJ/puls, 126 mL/dak Ar)



Şekil 39. 258.5 ve 260.5 nm arası spektral bölgenin büyütülmüş gösterimi.

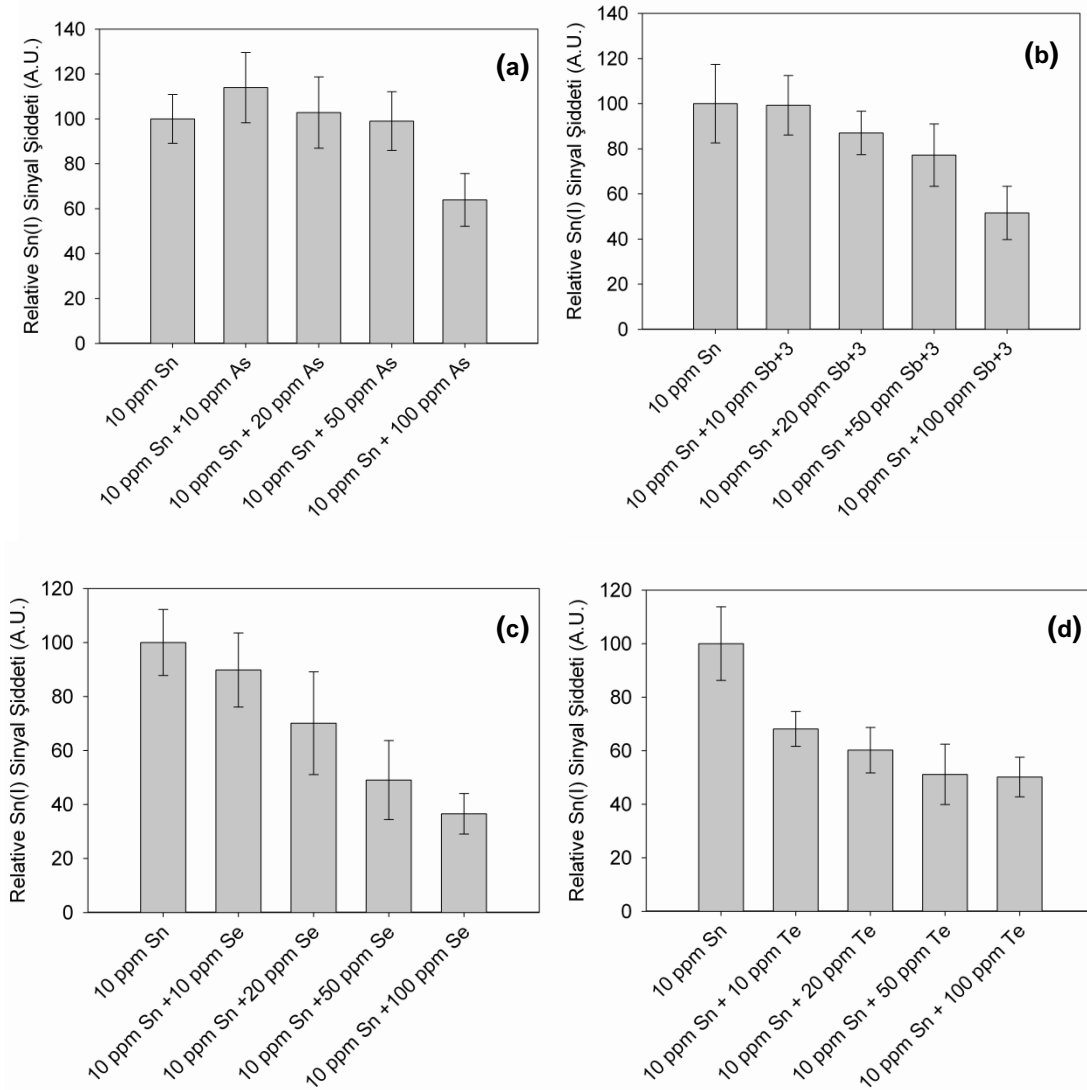
3.7. Elementler Arası Girişim Çalışmaları

Hidrür sistemlerinin diğer tekniklere göre en önemli avantajı analitin matriks ortamından ayrılıp uzaklaştırılması olsa da, hem sıvı fazda hem de gaz fazında spektral olmayan girişimlerle karşılaşılabilir. Gaz fazındaki girişimlerin en önemli nedeni diğer hidrür oluşturan elementlerin varlığı olarak bilinmektedir. Bu girişimlerin derecesi kullanılan indirgenin ve asidin derişimi, reaktantların karışma sırası ve kullanılan atomlaştırıcının türü gibi birçok nedene bağlıdır (DEDINA, 1995; DEDINA, 1982). Bu proje kapsamında önerilen HG-LIBS sistemindeki atomlaştırıcının lazer olması ve lazerin hem atomlaştırma hem de uyarma kaynağı olarak kullanılıyor olması sebebi ile diğer atomik spektroskopik tekniklerde karşılaşılan girişimlerden daha farklı bir yapı beklenmektedir. Lazer plazmalarda bu tür bir çalışma ilk defa tarafımızdan gerçekleştiriliyor olması sebebi ile hidrür oluşturan diğer elementlerin varlığının herhangi bir girişime neden olup olmadığının araştırılması oldukça önemlidir. Çalışmamızın bu kısmında As, Sb, Se ve Te gibi hidrür oluşturabilen diğer elementlerin Sn sinyaline girişim etkileri incelenmiştir. Girişim çalışmaları hem argon hem de azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

3.7.1. Argon Atmosferi Altında Elementler Arası Girişim Çalışmaları

Argon atmosferi altında gerçekleştirilen girişim çalışmalarında Tablo 2’de verilen optimum koşullar kullanılmıştır. As, Sb, Se ve Te gibi hidrür oluşturabilen diğer elementlerin Sn sinyaline girişim etkilerinin araştırılması amacı ile 10.0 mg/L Sn

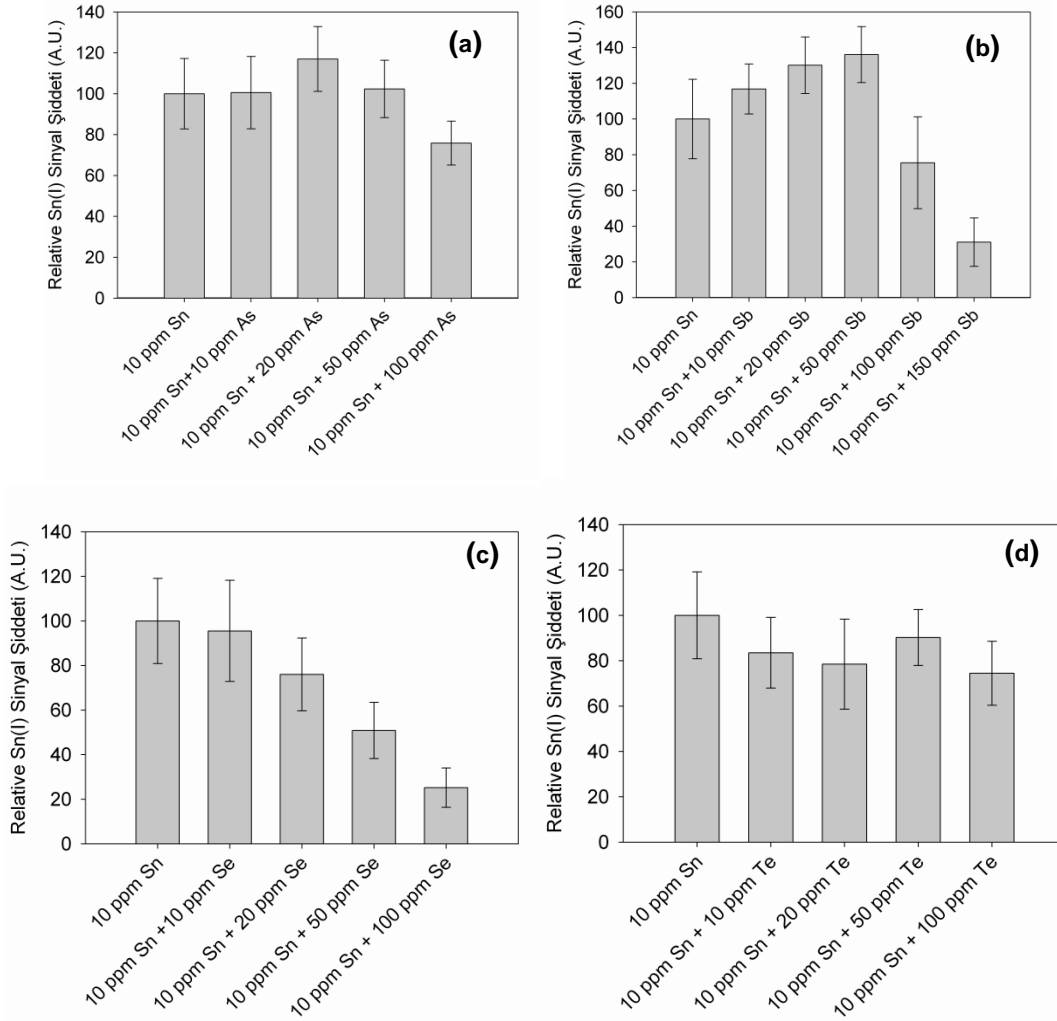
çözeltilerinden elde edilen LIBS sinyali, 10.0 mg/L, 20.0 mg/L, 50.0 mg/L ve 100.0 mg/L konsantrasyonlarda hidrür oluşturan diğer elementlerin varlığında incelenmiştir. Bu çözeltilerdeki asit miktarı %1.0 olarak tutulmuştur. Hidrür plazma emisyonları toplanıp veriler analiz edilmiştir. Kalayın 284.0 nm’deki atomik emisyon şiddetinin diğer elementler varlığında değişimini gösteren sonuçlar Şekil 40. da verilmiştir. Sn sinyali As varlığında 100 ppm derişime kadar önemli bir değişiklik göstermezken, 10.0 mg/L Sb varlığında Sn sinyali sabit kalmakta, daha sonraki derişimlerde ise %90’dan %50’ye düşmektedir. Se ve Te derişimi artırılması Sn sinyalinin azalmasına neden olmaktadır. Bu azalma Se varlığında derişimle beraber daha keskin bir şekilde olurken, Te derişimi 10.0 mg/L’den 100 mg/L’ artırılması Sn sinyalinin %68’ten %50’ye azalmasına neden olmuştur.



Şekil 40. Argon atmosferi altında, değişik derişimlerdeki As^{3+} (a), Sb^{3+} (b), Se (c) ve Te (d) çözeltilerinin Sn sinyali üzerindeki etkisi. Çözeltiler % 1.0 HCl içinde hazırlanmıştır.

3.7.2. Azot Atmosferi Altında Elementler Arası Girişim Çalışmaları

Yukarıda anlatılan girişim çalışmalarının aynısı azot gazı kullanılarak da yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 41. de verilmiştir. 10.0 mg/L ve 20.0 mg/L As varlığında Sn sinyali etkilenmezken, 50.0 mg/L Sn sinyali %20 artış göstermiştir, 100.0 mg/L As varlığında ise Sn sinyali %25 baskılanmıştır. Sb derişiminin 10.0 mg/L'den 50.0 mg/L arttırılması Sn sinyalinin %16'dan %36'ya arttırmıştır. Ortamda 100.0 mg/L ve 150.0 mg/L Sb olması durumunda ise sinyal %75'ten %25'e azalmıştır. Se derişimin artması ile beraber, argon gazı altındaki elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde azot varlığında da Sn sinyalinde azalma gözlenmiştir. Te varlığı durumunda ise argon atmosferi altında 284.0 nm'deki Sn sinyali önemli bir değişiklik göstermemiştir.

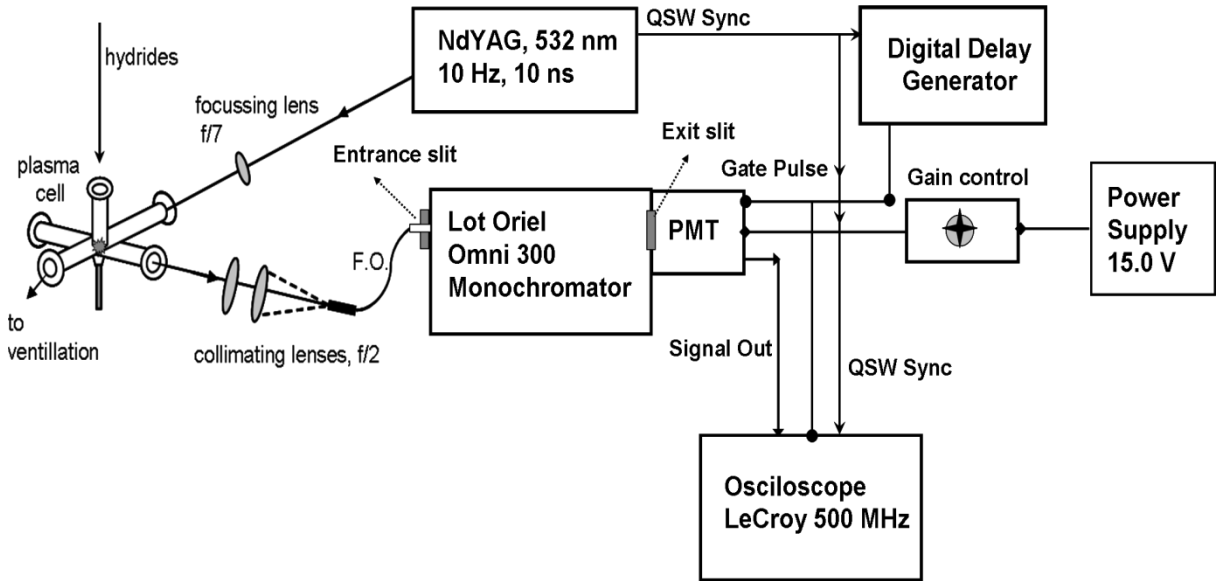


Şekil 41. Azot atmosferi altında, değişik derişimlerdeki As^{3+} (a), Sb^{3+} (b), Se (c) ve Te (d) çözeltilerinin Sn sinyali üzerindeki etkisi. Çözeltiler % 1.0 HCl içinde hazırlanmıştır.

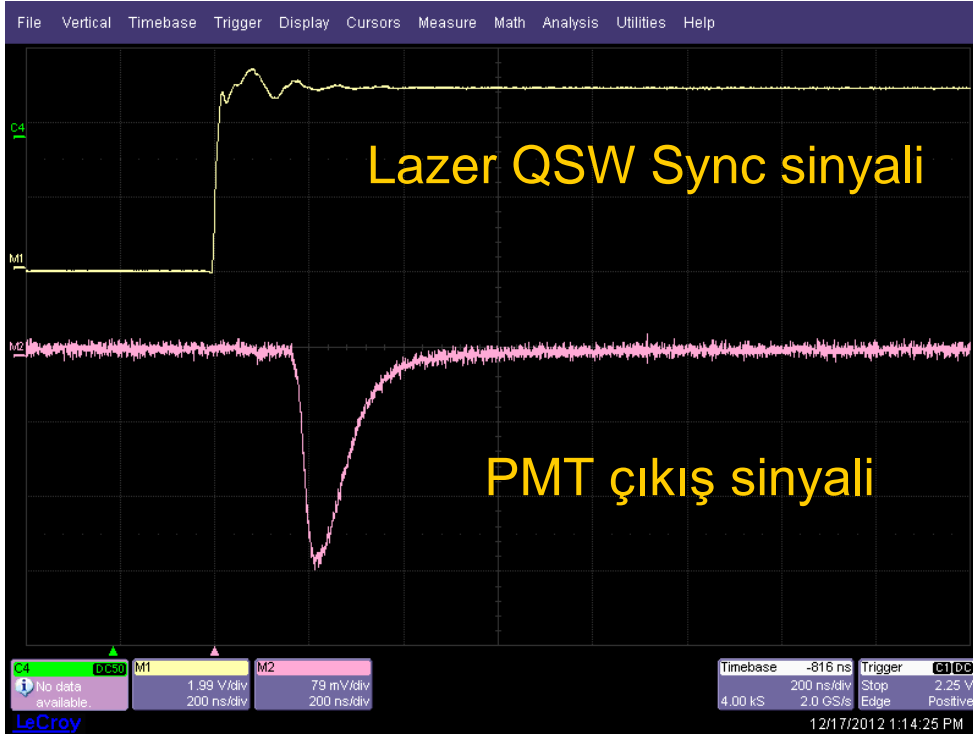
Sonuç olarak, hidrür plazmalarda girişim etkisinin kullanılan taşıyıcı gazın cinsine bağlı olmadan değiştii yorumu yapılabilir.

3.8. Fotokatlandırıcı Tüp Detektör ile Yapılan Çalışmalar

Bu proje kapsamında Mechelle/ICCD spektrograf sisteminin yanı sıra monokromatör ve fotokatlandırıcı tüp (PMT)’ ten oluşmuş ikinci bir dedektör kurulup HG-LIBS sistemine bağlanmıştır. Bu sistemin şematik gösterimi Şekil 42. de verilmiştir. Plazma emisyonu bölüm 2.1.4’ te anlatıldığı gibi fiber optik kablo yardımıyla toplanıp monokromatörün giriş slitine yönlendirilmiştir. Monokromatör (*Lot Oriel, Omni λ -300*) Czerny-Turner tip monokromatör olup, 250 nm’ de maksimum duyarlılığa sahip milimetrede 1200 çizgi ve 500 nm’ de maksimum duyarlılığa sahip mm de 2400 çizgi içeren iki tane optik ağı (grating) sahiptir. Fotokatlandırıcı tüp dedektör (*gated PMT, Hamamatsu, NF tipi, H10304*) monokromatörün çıkış slitinin arkasına bağlanmıştır. PMT normalde kapalı konumda olup dışarıdan tetiklenmek sureti ile çalışmaktadır. PMT üzerine düşürülen sinyal, lazer tarafından gönderilen QSW Sync sinyali (tetikleyici) nin dedektöre ulaşımını takiben, toplanmaya başlar. Lazer pulsü ve PMT nin sinyal toplama süresi arasında zaman farkı yaratmak amacı ile Digital Delay Generatör (*SRS, Stanford Research Systems*) kullanılmıştır. Dedektör sinyali, lazer puls veya geciktirilmiş lazer puls sinyalinin takibi ve kaydı ossiloskop (*LeCroy Wavesurfer, 500 MHz*) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaydedilen sinyal bilgisayara aktarılıp *OriginLab* yazılımı kullanılarak proses edilmiştir. PMT dedektör kullanılarak elde edilmiş tipik bir sinyal Şekil 43. te verilmiştir.

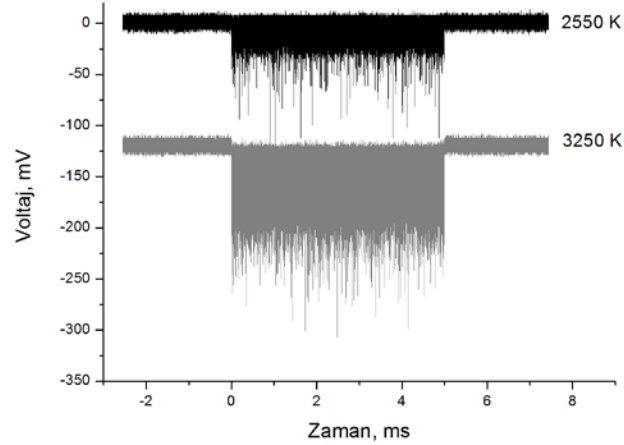


Şekil 42. Monokromatör ve fotokatlandırıcı tüp içeren HG-LIBS sisteminin şematik gösterimi.



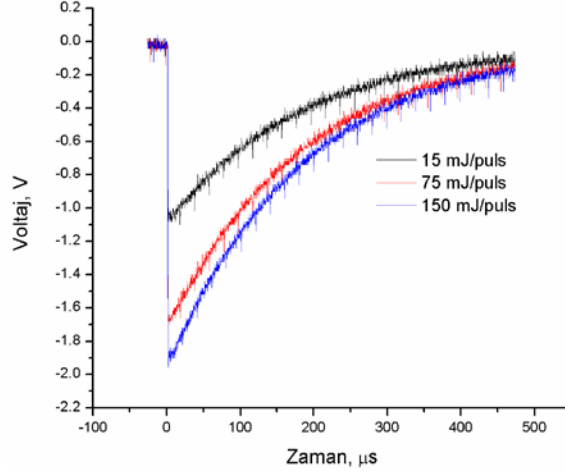
Şekil 43. Oskiloskop yardımıyla kaydedilmiş tipik bir lazer tetik ve PMT sinyali.

PMT sisteminin performans karakteristiğinin araştırılması amacıyla PMT sinyalinin monokromatör çıkış slit genişliği, lazer enerjisi, ışık şiddeti ve dedektör voltajı ile değişimi irdelenmiştir. PMT sinyalinin ışık şiddeti ile nasıl değiştiğinin irdelenmesi amacı ile yeşil filtrelili şiddeti ayarlanabilir sürekli bir ışık kaynağı (Zeiss light source) monokromatörün giriş slitine verilmiştir. Artan ışık şiddeti ile PMT sinyalinin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 44).



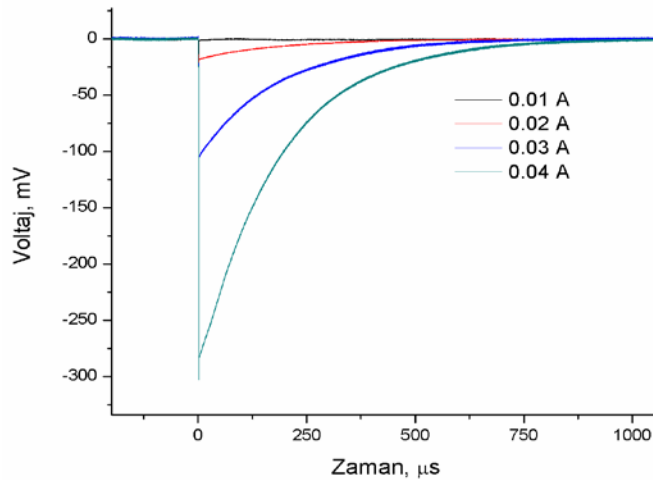
Şekil 44. PMT sinyalinin ışık şiddeti ile değişimi. (giriş ve çıkış slit genişliği sırasıyla 50 ve 30 μm , λ : 530 nm' dir.)

Lazer enerjisi ile PMT sinyal değişiminin araştırılması amacı ile bakır plaka üzerine değişik enerjilerde lazer pulsu gönderilmiş ve plazma oluşumu sağlanmıştır. Plazmadan yayılan ışımının 324.7 nm' deki Cu(I) emisyon çizgisi fiber optik bir kablo ile PMT' ye gönderilmiştir. Şekil 45' de açıkça görüldüğü gibi lazer enerjisinin arttırılması ile PMT sinyalinin de arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 45. PMT sinyalinin lazer enerjisi ile değişimi. (giriş ve çıkış slit genişliği 250 µm, λ: 324.7 nm' dir.)

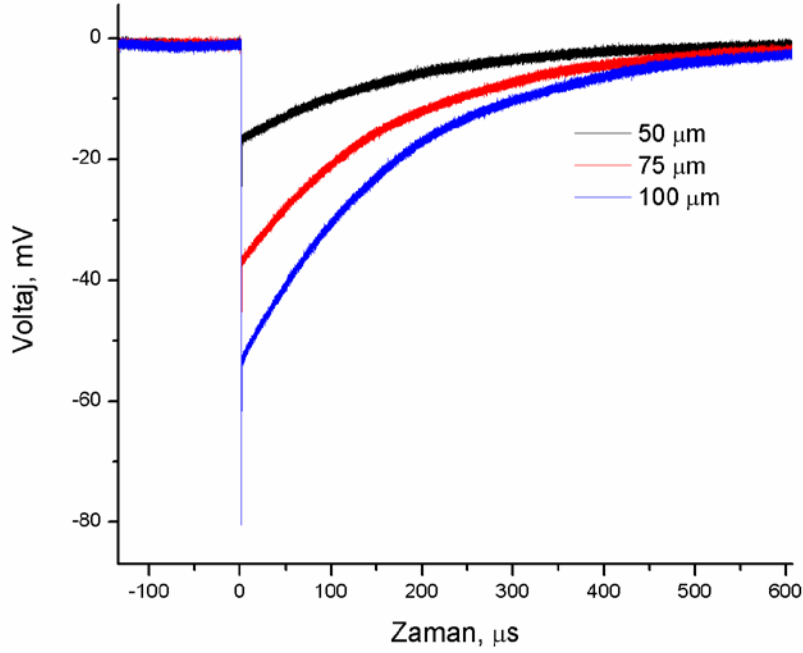
PMT dedektörde gözlenen sinyal şiddetinin dedektör voltajı ile ilişkisi 4 değişik dedektör voltajında gözlenmiştir. Şekil 46. dan görüldüğü gibi PMT ye uygulanan akımın 0.01 amperden 0.04 ampere arttırılması ile sinyal şiddetindeki artış açıkça görülmektedir. Bu çalışmada azotun 746.8 nm'deki nötral atom çizgisi gözlenmiştir.



Şekil 46. PMT sinyalinin dedektör kazanımı ile değişimi. Azotun 746.8 nm deki emisyon çizgisi kullanılmıştır. Giriş ve çıkış slit genişliği 250 ve 500 µm, LE:60 mJ/puls.

Son irdelenen parametre monokromatörün çıkış slit genişliğidir. Germanyum hidrür plazmanın emisyonu 50, 75 ve 100 olmaküzere üç değişik çıkış slit genişliği

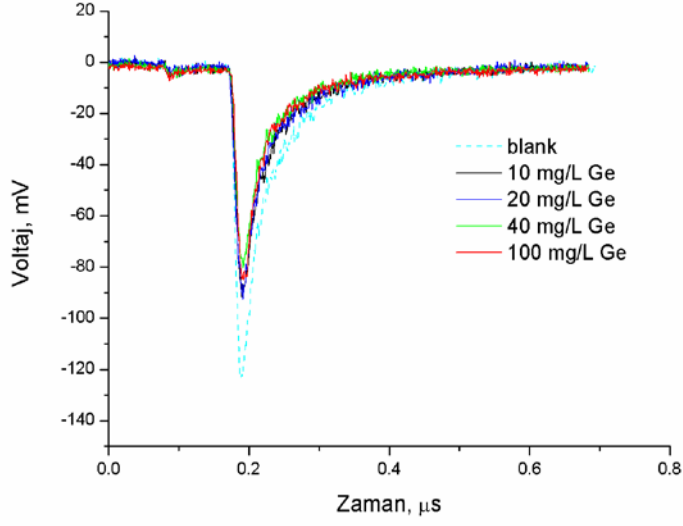
kullanılarak PMT sinyali kaydedilmiştir. Slit genişliğinin artırılması dedektöre ulaşan ışık miktarının artması sebebi ile PMT sinyalinin de arttığı gözlenmektedir (Şekil 47).



Şekil 47. PMT sinyalinin çıkış slit genişliği ile değişimi. (Germanyumun 265.1 nm deki emisyon çizgisi kullanılmıştır. Giriş slit genişliği 250, LE:100 mJ/puls).

Bütün bu çalışmalardan görüldüğü üzere, ışık şiddeti, lazer enerjisi, dedektör kazanımı ve monokromatörün çıkış slit genişliğinin artırılması beklendiği gibi PMT sinyalini arttırmaktadır. Böylece PMT nin elektronik ve spektral yanıtı test edildikten sonra hidrür plazmalardan atomik sinyal kaydedilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla değişik miktarlarda germanyum içeren çözeltiler %1.0 HCl varlığında hazırlanmış ve sodyum borhidrür ile reaksiyon oluşumu sağlanmıştır. Oluşan hidrürler örnek hücre sine taşınmış ve lazer ile plazma oluşumu sağlanmıştır. Plazma emisyonu Şekil 42. deki gibi toplanıp monokromatöre yönlendirilmiştir. %1.0 hidroklorik asit çözeltisi içeren kör çözeltisi de hazırlanmış hidrür sistemine verilmiştir. Şekil 48. değişik germanyum çözelti varlığındaki PMT sinyalinin değişimini vermektedir. Buna göre kör çözelti ile değişik derişimlerde Ge içeren çözeltilerden elde edilen sinyal şiddetleri arasında hiç bir fark gözlenememiştir. PMT dedektör ile hidrür-LIBS sinyali gözleme çalışmaları diğer hidrür oluşturan elementlerle de denenmiş ancak analitik açıdan önem teşkil edecek bir sonuç elde edilememiştir. Bu noktada, elektronik sinyal işleme konusunda desteğe ihtiyacımız olduğu açıktır. Hidrür oluşturan elementlerin nötral veya iyonik atom sinyallerinin plazmanın yüksek zemin emisyonu içersinden ayırt edilemiyor olması yüksek bir ihtimal dahilindedir.

Lock-in yükseltici gibi elektronik prosessler denenerek çalışmalara devam edilmesi gerekmektedir. PMT ile önümüzdeki zaman dilimlerinde çalışmamız devam edecek, HG-LIBS plazmalardan atomik sinyal gözlenmeye çalışılacaktır.



Şekil 48. Değişik derişimlerdeki germanyum çözeltileri varlığındaki PMT sinyalinin değişimi.



4. SONUÇ

Bu proje kapsamında çevresel öneme sahip arsenik, kurşun, antimon, germanyum, tellür, bizmut, kalay ve selenyum gibi hidrür oluşturabilen bazı toksik elementlerin tayinine yönelik bir Hidrür Oluşturmalı Lazer Plazma Spektroskopi (HG-LIBS) sisteminin tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. HG-LIBS sistemi ile, kimyasal reaksiyon sonucu oluşturulan hidrür bileşikleri taşıyıcı gaz yardımı ile örnek hücresine gönderilip orada yüksek şiddetli lazer yardımıyla plazma oluşumu sağlanmıştır. Plazmadan açığa çıkan optiksel emisyonlar uygun optik malzemelerle toplanıp dedektöre gönderilerek kalitatif ve kantitatif analiz gerçekleştirilmiştir.

Plazma emisyon sinyalini optimize etmek amacı ile lazer enerjisi, dedektör zamanlama parametreleri gibi bazı enstrümental parametrelerin yanı sıra, hidrür bileşiklerinin oluşum verimini ve taşınmasını etkileyen bazı kimyasal parametreler; asit/indirgen derişimi ve hızı, gaz çeşidi ve hızı, ön-indirgen/yükseltgen madde varlığı gibi, her bir element için sistematik bir şekilde incelenmiştir. Optimum koşullarda kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyum elementleri için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve gözlenebilirlik sınırları belirlenmiştir. Çalışılan koşullarda selenyum ve tellür elementlerinden HG-LIBS sinyali gözlenememiştir. Kalay için bulunan 0.2 mg/L LOD değeri, literatürde sıvıların direkt analizinden elde edilen LOD değerine kıyasla 500 kat iyileşme göstermektedir. Pb için elde edilen 1.3 mg/L' lik LOD değeri ile sıvıların direkt analizinden elde edilen literatür değerlerine kıyasla 30 ila 77 kat iyileşme sağlanmıştır.

HG-LIBS metod validasyonu spiking deneyleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçek su örneklerinde özellikle kalay ve antimon için elde edilen %90 üzerindeki geri kazanım oranı metodun kullanılabilirliğini göstermektedir. Kalitatif multielement analiz çalışmaları ile Sn, Sb, As, Ge elementlerinin bir arada bulunması durumunda bütün elementlerin herhangi bir spektral girişim olmadan aynı anda gözlenebildiği gösterilmiştir.

Kalay ve germanyum için azot ve argon gibi farklı taşıyıcı gaz varlığında HG-LIBS plazmaların fiziksel karakterizasyonu sıcaklık ve elektron yoğunluğu hesaplamaları ile gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz çeşidinin emisyon sinyal şiddetine etkisi araştırılmış ve özellikle germanyum sinyalinin argon ortamında artan şiddeti Penning İyonlaşma prosesi ile ilişkilendirilmiştir.

Bu proje kapsamında tasarlanıp, kurulan sistem ile kalay, arsenik, antimon, kurşun ve germanyum hidrürlerinden düşük ppm (mg/L) seviyesinde elde edilen gözlenebilirlik



sınırları (LOD) LIBS ile sıvıların direkt analizinden elde edilen değerlere göre oldukça önemli iyileşme sağlamış isede diğer hidrür oluşturmaları atomik spektroskopik tekniklere kıyasla oldukça yüksektir. Ancak, kurulan bu sistem arsenik ve kurşun gibi çevresel öneme sahip toksik elementlerden doğan kirliliğin yerinde izlenmesi için taşınabilir LIBS sensörleri geliştirilmesine oldukça uygundur. Bu proje kapsamında, ileride yapılacak mühendislik çalışmaları ile geliştirilecek bir HG-LIBS sisteminin çevresel sularda kirliliğin teşhisi için (online-monitoring) kullanılabilirliği gösterilmiştir.



5. REFERANSLAR

ARAS, N., UNAL YEŞİLLER, S., ATEŞ, D.A., YALCIN, Ş., Ultrasonic nebulization-sample introduction system for quantitative analysis of liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, Vol.74-75, 87-94, (2012).

AUGILERIA, J.A., ARAGON, C., A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure, *Appl. Phys. A69: S475–S478 (Supp.)* (1999).

BRINDLE, I.D., McLAUGHLIN, R., TANGTREAMJITMUN, N. Determination of lead in calcium carbonate by flow-injection hydride generation with dc plasma atomic emission detection, *Spectrochimica Acta Part B*, 53, 1121–1129, (1998).

CANKUR, O., ERTAŞ, N., ATAMAN, O.Y., Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, 603–609, (2002).

CARRANZA J.E., FİŞHER, B.T., YODER, G.D., HAHN, D.W., On-line analysis of ambient air aerosols using laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B: Atom. Spectrosc.* 56, 851-864, (2001).

CAVA-MONTESINOS, P., CERVERA, M.L., PASTOR, A., GUARDIA, M., Determination of arsenic and antimony in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 60, 787-799, (2003).

CHARİ, S, Hydride Generation and Laser Spectroscopy Techniques for Trace Analytical measurements of Antimony and Selenium Master of Science Thesis, Youngstown State University, August 2008.

CHEN, S., ZHANG, Z., YU, H., LIU W., SUN, M., Determination of trace lead by hydride generation–inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 463, 177–188, (2002).

CREMERS, D.A, RADZIEMSKI, L.J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* Wiley and Sons, New York, 2006.

DEDİNA, J., TSALEV, D., *Hydride Generation and Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley and Sons, New York, (1995).

DEDİNA J., Interference of Volatile HydrideForming Elements in Selenium Determination by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation, *Anal. Chem.* 54 (12), 2097- 2102, (1982).

D'ULIVO, A., LAMPUGNANI, L., PELLEGRINI, G., ZAMBONI, R., Determination of antimony by continuous hydride generation coupled with non-dispersive atomic fluorescence detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 969-974, (1995).



D'ULIVO A., Z. Mester, J. Meija, R.E. Sturgeon, Gas chromatography–mass spectrometry study of hydrogen–deuterium exchange reactions of volatile hydrides of As, Sb, Bi, Ge and Sn in aqueous media, *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 778–787, (2006).

D'ULIVO A., BATTISTINI, S.S.T., Pitzalis, E., ZAMBONI, R., MESTER Z, STURGEON,R.E., Effect of additives on the chemical vapour generation of bismuthane by tetrahydroborate(III) derivatization, *Anal Bioanal Chem*, 388,783-791,(2007).

D'ULIVO, A., ONOR, M., SPINIELLO, R., PITZALIS, E., Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate (III) derivatization: Role of hexacyanoferrate (III) in plumbane generation, *Spectrochim. Acta Part B.*, 63, 835- 842 (2008).

EI SHERBİNİ, A.M., HEGAZY, H., EI SHERBİNİ, Th.M., Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air *Spectrochimica Acta Part B* 61, 532–539, (2006).

ERDEM, N, HENDEN E., Inter-element interferences in the determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry with a quartz tube atomizer *Anal. Chim. Acta*, 505, 59-65, (2004).

FENG , X.J., FU, B., Determination of arsenic, antimony, selenium, tellurium and bismuth in nickel metal by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 371, 109-113(1998).

FENG, Y.-L., NARASAKI, H., CHEN, H.-Y., TIAN L.-C., Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony, *Analytica Chimica Acta*, 386, 297-304, (1999).

FİCHET, P., MAUCHIEN, P., Wagner, J.F., Moulin, C., Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 429, 269-278, (2001).

GRIEM, H.R., *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, (1964).

GRIEM, H.R., *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, (1974).

HAHN, D.W., LUNDEN, M.M., Detection and analysis of aerosol particles by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Aerosol Sci. Technol.* 33, 30-48, (2000).

HARİLAL, S.S., BİNDHU, C.V., NAMPOORİ ,V.P.N., VALLABHAN, C.P.G., Influence of ambient gas on the temperature and density of laser produced carbon plasma, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 167–169, (1998).

HENRY, C.A., DIWAKAR, P.K., HAHN, D.W., Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement, *Spectrochimica Acta Part B.* 62, 1390–1398, (2007).



KIM, D.E., YOO, K.J., PARK, H.K., OH, K.J., KIM, D.W., Quantitative analysis of aluminum impurities in zinc alloy by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl.Spectrosc.*, 51, 22–29, (1997).

KUNATÍ S. R., Trace measurements of Tellurium, Tin and other metals by Atomic and Laser Spectroscopy Techniques, (Yüksek Lisans Tezi), Youngstown State University, (2008).

KRATZER, J., VOBECKY, M., DEDINA, J., Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. Part 2: a radiotracer study, *J.Anal. At. Spectrom.*, 24, 1222-228 (2009).

LIDA Y., Atomic Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas in an Argon Atmosphere at Reduced Pressure, *Appl. Spectrosc.*43, 229-234, (1989).

MARTİN, M., CHENG, M.D., Detection of Chromium Aerosol using Time-resolved Laser Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 54b(9), 1279-1285, (2000).

MATUSIEWICZ H., SLACHCINSKI M., Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in sonicate slurries of biological and environmental reference materials by hydride generation microwave induced plasma optical emission spectrometry (SS-HG-MIP-OES), *Microchemical Journal* 82, 78-85, (2006)

MİZİOLEK, W., PALLESCHİ, V., SCHECHTER, I. (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, (2006).

MOREDA-PİNEİRO, J., MOSCOSO-PEREZ, C., LOPEZ-MAHIA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., FERNANDEZ-FERNANDEZ E., PRADA-RODRI'GUEZ D., Multivariate optimisation of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53, 871-883, (2001).

RADZIEMSKI, L.J., CREMERS, D.A, *Laser Induced Plasmas and Applications*, Marcell Dekker, New York , (1989).

ROJAS, I., MURILLO, M., CARRION, N., Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 376, 110–117, (2003).

SAMEK, O., BEDDOWS, D.C.S., KAİSER, J., KUKHLEVSKY, S.V, LIŠKA, M., TELLE, H.H., YOUNG, J., Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples, *Optical Engineering*, 39, 2248-2262, (2000).

SIMEONSSON J., WILLIAMSON L., Characterization of laser induced breakdown plasmas used for measurements of arsenic, antimony and selenium hydrides, *Spectrochim. Acta Part B*. 66: 754-760 (2011).



SİNGH, J.P., ZHANG, H., YUEH, F., CARNEY, K.P., Investigation of the effects of atmospheric conditions on the quantification of metal hydrides using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 50(6), 764-773, (1996).

THERESA J.H., ROBİN, L.I., STEVEN, D.M., Determination of tin in soil by continuous hydride generation and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 456, 263–269, (2002).

TYSON, J.F., ELLIS, CARNRICK, R.I., FERNANDEZ, G., Flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry with in-atomizer trapping for the determination of lead in calcium supplements, *Talanta*, 52, 403-410, (2000).

ÜNAL, S., YALÇIN, Ş., Development of a continuous flow hydride generation laser-induced breakdown spectroscopic system: Determination of tin (Sn) in aqueous environments, *Spectrochim. Acta Part B*, 65, 750-757 (2010).

YALÇIN, Ş., Spectroscopic Characterization of Laser Produced Plasmas and Investigation of Physical Plasma Parameters, (Doktora Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi, (1995).



6. EKLER

Ek 1. Sıcaklık hesaplamalarında kullanılan Sn(I), Ar(I), Ge(I) emisyon çizgilerine ait spektroskopik sabitler. [NIST database]

Element	Dalgaboyu (nm)	$E_k(K)$	g_k	$A (10^8 s^{-1})$
Sn(I)	242.2	71818	7	2.50
	242.9	64164	7	1.50
	270.6	55603	5	0.66
	284.0	55603	5	1.70
	300.9	50257	3	0.38
	303.4	49863	1	2.00
	317.5	50257	3	1.00
Ar(I)	696.54	154664	3	0.0639
	706.72	154365	5	0.0380
	714.7	154138	3	0.0063
	763.51	152852	5	0.2450
	801.47	151960	5	0.0928
	811.53	151737	7	0.3310
	420.06	168255	7	0.0097
	426.62	168601	5	0.0031
	430.01	168336	5	0.0057
Ge(I)	259.25	56281	5	0.60
	265.11	56281	5	1.6
	269.13	54244	3	0.47
	270.96	53884	1	2.08
	275.45	54244	3	0.79
	303.91	57580	3	2.04
	326.95	54244	3	0.17



TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 109T327

Proje Başlığı:

Sulu Ortamlarda Bulunan Zehirli Elementlerin Tayini İçin Bir Hidrür Oluşturmalı Lazer Plazma Spektroskopisinin, (HG-LIBS), Tasarım Kurulum Ve Optimizasyon Çalışmaları

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:

Yürütücü: Doç. Dr. Şerife Yalçın
Bursiyerler: Semira Ünal Yeşiller
Nazlan Demir
Nadir Aras

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Gülbahçe-URLA 35430 İzmir

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe-URLA 35430 İzmir

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:

15-11-2009 - 15-11-2012

Öz :

Bu çalışmada kalay, arsenik, kurşun, antimon, ve kalay gibi toksik ve çevresel önem taşıyan elementlerin tayini için bir *Hidrür Oluşturmalı-Lazer Plazma Spektroskopi, (HG-LIBS)*, sisteminin tasarım, kurulum ve optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sistem lazer kaynağı, hidrür oluşturma ünitesi, örnek/plazma hücresi ve dedektörden oluşmaktadır. LIBS emisyon sinyali, lazer enerjisi, dedektör zamanlama parametreleri gibi enstrümental parametrelerin yanında hidrür bileşiklerinin oluşumunu ve plazma hücresine etkin bir şekilde taşınmasını etkileyen bazı kimyasal koşullar için de sistematik bir şekilde optimize edilmiştir.

Optimum koşullar altında Sn, As, Sb, Pb ve Ge için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve gözlenebilirlik sınırları sırasıyla 0.3 mg/L, 1.1 mg/L, 1.0 mg/L, 1.3 mg/L ve 0.2 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışılan koşullarda, selenyum ve tellür elementlerinden HG-LIBS sinyali gözlenememiştir. Metodun gerçek sularda uygulanabilirliği referans nehir suyu, içme suyu ve çeşme suyu kullanılarak dışarıdan katım yöntemiyle gösterilmiştir. Arsenik, antimon, tellür ve selenyum gibi hidrür oluşturan elementlerin azot ve argon atmosferi altında kalay element sinyaline olan girişim etkileri (interference) incelenmiştir. Ayrıca hidrür plazmaların sıcaklık ve elektron yoğunluğu gibi bazı fiziksel parametreleri azot ve argon atmosferi altında belirlenmiştir.



Kurulan bu sistemin, arsenik ve kurşun gibi çevresel öneme sahip toksik elementlerden doğan kirliliğin yerinde izlenmesi için taşınabilir LIBS sensörleri geliştirilmesine uygunluğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: LIBS, hidrür sistemi, elektron sıcaklığı, elektron yoğunluğu, toksik element, kirlilik takibi

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet Gerekli Değil

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Semira Ünal, Şerife Yalçın, Development of a Continuous Flow Hydride Generation Laser-Induced Breakdown Spectroscopic System: Determination of Tin in aqueous environments, *Spectrochimica Acta Part-B*, 65, 750-757, (2010).
2. Semira Ünal, Şerife Yalçın, Optimization of Chemical and Instrumental parameters in Hydride Generation Laser-Induced Breakdown Spectrometry for the Determination of Arsenic, Antimony, Lead and Germanium in Aqueous Samples, *Analytica Chimica Acta*, da yayınlanmak üzere kabul edildi.

Bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler :

- 1) S. Unal, Ş. Yalcin, Determination of Arsenic and Antimony in Aqueous Samples with Hydride Generation Laser-Induced Breakdown Spectrometric System, (HG-LIBS), 11-15 September 2011, Çeşme-İzmir / Turkey.
- 2) Ş. Yalçın, D. Arıca, S. Ünal, N. Aras, Sample Introduction Techniques in Liquids analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, 6th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, SEPT, 12-17 2010, Memphis, TN, USA
- 3) Semira Ünal, Şerife Yalçın, Temperature and Electron Density Calculations of Chemically Generated Tin Hydride Plasmas by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 6th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, SEPT, 12-17 2010, Memphis, TN, USA
- 4) S.Unal, S.Yalcin, Laser Induced Breakdown Spectroscopic Detection of Toxic Metals in Aqueous environments by the method of Chemical Hydride generation, HG-LIBS, EMSLIBS09, 28-Sept-02 Oct. 2009, Tivoli, Italy.