



Derleme Makalesi / Review Article

Atomik Spektroskopisinin Kuramsal Temelleri

The Therotical Foundations of Atomic Spectroscopy

Rabia ŞEMŞİ^{1*}, Aylin SEPİCİ DİNÇEL¹

¹Gazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Biyokimya Ana Bilim Dalı, Ankara, Türkiye

Öz

Atomik spektroskopi, bir numunenin (katı, sıvı ya da gaz olabilir) elektromanyetik veya kütle spektrumunu gözlemleyerek elementel bileşimini belirlemek için kullanılan bir dizi analitik teknik içerir. Numunenin milyonda biri (ppm) ya da milyarda biri (ppb) element derişimleri tespit edilebilir. Atomik spektroskopinin, emisyon, emilim, floresan ve kütle spektroskopisi olmak üzere farklı varyasyonları vardır. Her bir tekniğin kendine özgü güçlü yanları ve sınırlamaları olduğu için her tekniğin kuramsal temelini bilmek gereklidir. Bu derleme, atomik spektroskopi tekniklerine ve analitik sorunlarımıza en uygun olanı nasıl seçeceğimize temel bir bakış sağlamak üzere ele alınmıştır.


Anahtar Kelimeler: Atomik spektroskopi, Atomik absorpsiyon spektroskopisi, Atomik emisyon spektroskopisi


Abstract

Atomic spectroscopy involves a set of analytical techniques used to determine the elemental composition of a sample (can be solid, liquid, or gas) by observing its electromagnetic or mass spectrum. Element concentrations of one millionth (ppm) or one-billionth (ppb) of the sample can be detected. There are different variations of atomic spectroscopy, such as emission, absorption, fluorescence, and mass spectroscopy. Since each technique has its strengths and limitations, it is necessary to know the theoretical basis of each method. This review is discussed to provide a basic overview of atomic spectroscopy techniques and how to choose the best fit for our analytical problems.

Keywords: Atomic spectroscopy, Atomic absorption spectroscopy, Atomic emission spectroscopy

İletişim adresi/Address for Correspondence:

Rabia Şemsi  <https://orcid.org/0000-0002-8477-5537>
Gazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Biyokimya Ana Bilim Dalı, Ankara, Türkiye
Tel: +905454156384
E-mail: rabiasemsi2010@gmail.com

Aylin Sepici Dinçel  <https://orcid.org/0000-0001-5847-0556>
Geliş Tarihi/Received:23 Mart 2024. Kabul Tarihi/Accepted:15 Nisan 2024. Çevrimiçi Yayın/Published Online:30 Nisan 2024.

GİRİŞ

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik radyasyon arasındaki etkileşimleri inceleyen bir bilim dalıdır. Bu etkileşimler, farklı dalga boylarında veya frekanslarda radyasyon yayımlanması, absorblanması veya saçılması şeklinde olabilir; kantitatif analize uygulandığında, spektrometri terimi kullanılmaktadır.

Spektroskopi, atomik, moleküler veya katı hal gibi farklı sistemlerdeki parçacıkların (atomlar, moleküller veya katı hal taneleri) enerji seviyelerini inceleyerek çalışır. Bu inceleme, parçacıkların enerji seviyelerindeki değişikliklerin elektromanyetik radyasyon yayılması veya absorblanması yoluyla belirlenmesiyle gerçekleşir¹.

Atomik spektroskopi, atomik düzeydeki enerji seviyelerinin incelenmesine dayanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES) atomik floresan spektroskopisi (AFS) gibi alt dalları vardır.

X-ışını Floresans Spektroskopisi (XRF), bir örnekteki elementlerin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. XRF cihazı, yüksek enerjili X-ışınları ile örneği uyarır. Bu uyarılma sonucunda, örnekteki elementler karakteristik X-ışını floresansı yayarak enerji seviyeleri arasında geçiş yaparlar. Bu karakteristik X-ışınları, her element için özgüdür ve ölçülerek örnekteki elementlerin kimyasal bileşimi belirlenir. XRF, birçok endüstriyel, arkeolojik ve çevresel uygulamada kullanılır^{1,2}.

İnorganik kütle spektroskopisi (MS), örnekteki elementlerin kütle-tanecik oranlarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. MS, önce örnekteki atomların iyonize olması sağlanır. Sonra, bu iyonlar bir manyetik alanda hızlarına göre ayrılır. Bu ayrılma, iyonların kütle-tanecik oranlarına göre gerçekleşir, böylece her bir iyonun kütlesi belirlenir. MS, özellikle yüksek hassasiyet gerektiren analizlerde, örneğin iz element belirleme ve izotop analizlerinde kullanılır^{1,2}.

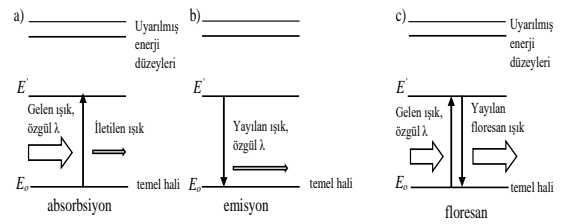
Bu teknikler, analitik kimyada, çevresel analizde, malzeme biliminde ve diğer birçok alanda kullanılır. Her biri farklı çalışma prensiplerine dayanır ve belirli analizlerin belirli koşullarda belirlenmesi için optimize edilmiştir.

Atomik Spektroskopi: Genel Prensipler

Her element, nötrlüğünü korumak için yeterli sayıda elektronla çevrili küçük, pozitif yüklü bir çekirdeğe sahip karakteristik bir atomik yapıya sahiptir. Elektronlar bir atom içindeki orbitallere yerleşirler ve elektronlardan biri gerekli enerjiyi elde ederek bir enerji düzeyinden daha yüksek düzeye geçebilir. Bu enerji, ısıtma-AES, ışık-AAS ve AFS'den oluşturulan fotonlar veya yüksek enerjili elektronlar-XRF gibi diğer atomlar ile çarpışarak sağlanmaktadır. Gerekli enerji, iki enerji durumu arasındaki farka (ΔE) ulaştığında olası geçişler meydana gelir. İlk geçiş için, nötr bir atom, düşük enerjili bir katmanda (E_0) veya temel halinde ya da bir grup uyarılmış durumun herhangi birinde, kaç elektronun daha yüksek enerji düzeylerine (E') geçebilmesine bağlı olarak bulunabilir. Her elementin kendine özgü bir enerji düzeyi ve bu düzeyler arasındaki geçişlerle ilişkili ΔE 'ler vardır³. Çoğu element de ki değerlik elektronlarının hareketleri için AE, UV/görünür ışımaya eşit enerjiyi karşılar. Bir fotonun enerjisi (E) aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$E = h\nu \quad (1)$$

burada h , Planck'ın sabiti (6.63×10^{-34} Js) ve ν



Şekil 1: AAS, AES ve AFS ile ilişkili geçişleri gösteren enerji düzeyi diyagramları. Dikey oklar ışığın soğurulmasını veya yayılmasını gösterir.

o fotona karşılık gelen dalga formunun frekansıdır. Dalga boyu ve frekans arasındaki ilişki aşağıdaki denklem ile gösterilmiştir:

$$\nu = c/\lambda \quad (2)$$

burada c ışık hızı ve λ dalga boyudur. Böylece,

$$E = hc/\lambda \quad (3)$$

ve özgül bir geçiş olan AE, benzersiz bir dalga boyuyla ilişkilidir.

Belirli bir dalga boyunun ışığı analitik bir sisteme girdiğinde, karşılık gelen atomların dış katman elektronları enerji emilirken uyarılır. Sonuç olarak, sistemden dedektöre iletilen ışık miktarı azalacaktır, bu AAS olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1-a).

Uygun koşullar altında, buharlaştırılmış atomların dış katman elektronları ısıtılarak uyarılabilir. Bu elektronlar daha kararlı olan temel haline döndükçe, enerji kaybolur. Şekil 1-b'de görüldüğü gibi, bu enerjinin bir kısmı bir dedektör ile ölçülebilen ışık olarak yayılır, bu AES olarak tanımlanmaktadır.

Temel haldeki atomlar tarafından ışımaya yayan enerjinin bir kısmı, atom temel haline, yani AFS'ye döndüğünde ışık olarak yayılabilir (Şekil 1-c)⁴.

Yüksek enerjili fotonlar büyük bir parçacığa çarptığında, atomun bir iç katman elektronunu uyarabilir. Oluşan iç yörünge boşluğu bir dış katman elektronu ile doldurulabilir. Geçiş, bir X-Ray fotonun emisyonu ile oluşturulur. Bu işleme X ışını floresansı (XRF) denir⁴⁻⁵.

Emisyonun enerjisi, yani dalga boyu, kaynaklandığı atomun (element) karakteristik özelliğidir, emisyonun yoğunluğu ise numunedeki atomların konsantrasyonu ile ilgilidir⁶.

Yüksek sıcaklıkta endüktif (etkileşik) eşleşmiş plazma, bir kütle spektroskopisi için etkili bir iyon kaynağı olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır, endüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisinin (ICP-MS) yöntem tipi, klinik ve biyolojik numunelerde eser elementlerin ölçümü için rutin olarak kullanılmaktadır^{7,8}.

Yukarıda bahsedilen denklem 1-3'ten emilen veya yayılan ışığın dalga boylarının belirli bir elemente özgü olduğu sonucuna varılmaktadır.

Atomik Spektroskopi: Aletler

Atomik buharın oluşumu, yani atomizasyon, emisyon, emilim ve floresan tekniklerinin temel prensibidir. Atomik spektroskopide kullanılan aletlerin en kritik bileşeni, dalga boyu seçimi ve ışığın tespiti için ilişkili bir spektrometreye sahip atomizasyon kaynakları ve örnek giriş cihazlarıdır. Atomizasyon, çözücü uzaklaştırılması, anyondan ve matriksin diğer

elementlerinden ayrılması ve iyonların temel haldeki atoma indirgenmesi gibi birkaç önemli (temel) adımı içermektedir. Bir AFS cihazının tasarımı, ışık kaynağı ve dedektörün doğru bir açıda konumlanması dışında AAS ve AES'dekine benzemektedir (Şekil 2)⁹⁻¹⁰.

Belirlenecek elementin keskin atomik çizgilerini yayan **bir ışık kaynağı** seçilir. Bu cihazlarda kullanılan iki tür ışık kaynağı vardır: sürekli kaynaklar ve hat kaynakları. Geniş bant kaynağı olarak da adlandırılan sürekli bir kaynak, geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yayar. Bir hat kaynağı ise, belirli dalga boylarında ışımaya yayar, ancak bu ışımaya kaynağı bir lazerden gelen ışımaya kadar saf değildir. Tablo 1'de ışık kaynakları olarak kabul edilen en yaygın lamba türleri gösterilmektedir¹¹.

Atomizer, ışık yoluna bir buhar olarak temel haldeki atomları üretecek herhangi bir cihazdır. AFS için kullanılan birçok atomizer, AAS ve AES için kullanılanlara benzemektedir. Bu tekniklerde en sık kullanılan atomizerler alevler ve elektrotermal atomizerlerdir¹². Alev, birkaç müdahale ile kolay ve hızlı ölçümler sağlar ve analit için uygun herhangi bir derişimde tercih edilir. Alev atomizerleri, pnömatik bir nebülizör, bir genişleme odası ve 10 cm yol uzunluğuna sahip bir hava asetilen laminar alevi içerir. Numune tanıtımı için tipik pnömatik nebülizör yetersizdir. Na ve K gibi elementler

Tablo 1: En yaygın ışık kaynakları

Kaynak	Dalga Boyu Bölgesi	Kullanım Yeri
H ₂ ve D ₂ lamba	160-380 nm'den sürekli kaynak	Moleküler absorpsiyon
Tungsten lamba	320-2400 nm'den sürekli kaynak	Moleküler absorpsiyon
Ksenon lamba	200-1000 nm'den sürekli kaynak	Moleküler floresan
İçi boş Katot Lamba	Hat kaynağı UV/Görünür	Atomik absorpsiyon
Hg Buhar Lamba	Hat kaynağı UV/Görünür	Moleküler floresan
Lazer	Hat kaynağı UV/Görünür/IR	Atomik ve Moleküler absorpsiyon saçılması

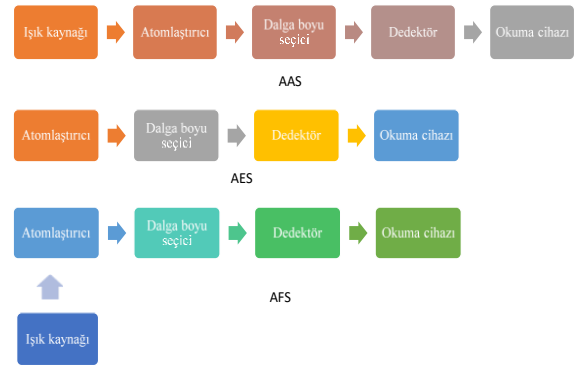
biyolojik numunelerde alev AES ile belirlenebilse de, alev atomizasyonu AAS ve AFS için daha uygundur. AAS ölçümleri yaklaşık 1 µg/mL (ppm) veya daha yüksek

derişimleri tespit edebilir. Tipik nebülizörün bu sınırlamalarının üstesinden gelmek için cihazlar geliştirilmektedir. Atomizasyon %100'e ulaşılabilir ve cihazlar ayrıca numuneyi sürekli akış yerine bir darbe akışı olarak üretebilir. Çoğu sistem, bazen diğer malzemeler kullanılmasına rağmen, grafit fırın atomizasyonu adı verilen bir teknik olan ısıtılmış elektrik enerjisi olan bir grafit tüpü kullanır. Elektrikle ısıtılan grafit tüpünde fırın sıcaklığı kademeli olarak ısıtılabilir. Bu atomizer ile, 10-50 µL test çözeltisi kurutulur, organik materyal yok edilir ve analit iyonları, yer durumu atomlarına indirgemek için anyonlardan ayrılır. Bu atomizer ayrıca, alüminyum ve krom gibi refrakter elementlerin atomik bir buharını oluşturmaya izin veren 3000 K'a kadar sıcaklıklar üretir. Analit atomize edildiğinden ve küçük hacimli bir fırın içinde tutulduğundan, bu yoğun bir atom popülasyonu sağlar. Teknik, analitin birkaç µg/mL derişimini tayin etmesine izin verdiği için son derece hassastır. AAS için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, elektrotermal atomizasyon hem AES hem de endüktif eşleşmiş plazmaya örnek girişi için daha iyi bir performans sağlayacaktır. Geleneksel kaynaklar çoğunlukla yayları ve kıvılcımları

içerir, ancak modern aletler plazma oluşturmak için argon veya başka inert gaz kullanır. Plazma gaz atomları iyonize olduğunda,



üretebilir. Yüksek voltajlı bir kıvılcımdan iyonların yerleştirilmesi ile üretilen bir işlem ve indüksiyon bobini alanındaki bir radyofrekans üreticiden desteklenmektedir. Bu, endüktif eşleşmiş plazma olarak bilinmektedir. Plazma 10.000 K'a kadar sıcaklıklarda bulunur. XRF, numunenin yüksek enerjili fotonlar ile ışınlanmasını gerektirir. Birçok cihazda, kaynak X-ray tüplerinden gelen polikromatik birincil ışındır. Bununla birlikte, biyolojik uygulamaları ilgilendiren, ^{244}Cm , ^{241}Am , ^{55}Fe ve ^{109}Cd gibi radyoaktif izotopların kullanılmasıdır^{13,14}.



Şekil 2: AAS, AES ve AFS cihazının şematik gösterimi

İdeal bir dalga boyu seçici, yüksek bir ışınım verimi ve dar bir etkin bant genişliğine sahiptir.

Filtreler ve monokromatörler olmak üzere iki ana dalga boyu seçicisi vardır. Bir emme filtresinin basit bir örneği renkli bir cam parçasıdır. Emme filtreleri 30–250 nm etkili bant genişlikleri sağlar, ancak ışınım hacmi bu aralığın alt ucunda kaynağın emisyon yoğunluğunun sadece %10'u olabilir. Bir cam veya saydam malzeme üzerine yerleştirilmiş birkaç optik katmandan yapılmış girişim filtreleridir. Tipik olarak, etkin bant genişliği 10-20 nm ve maksimum verim en az 40'tur¹³. Giriş yarığındaki bir polikromatik ışınım kaynağını, çıkış yarığındaki tek renkli sınırlı etkin bant genişliği kaynağına dönüştürmek için bir monokromatör kullanılır. Bu cihazlar sabit dalga boyu veya tarama olarak sınıflandırılır. Dalga boyu, optik ağı sabit dalga boylu bir monokromatör de elle döndürerek seçer. Bir tarama monokromatörü, ardışık dalga boylarının monokromatörden çıkmasına izin veren optik ağı sürekli döndüren bir çalıştırma mekanizması içerir¹³.

Dedektörler, ışık enerjisinden gelen bir sinyali elektrona dönüştüren hassas bir dönüştürücü kullanır. İdeal bir dedektör sinyal üretir, S, elektromanyetik ışınımın gücünün doğrusal bir fonksiyonudur, P,

$$S = kP + D$$

burada k dedektörün hassasiyeti ve D dedektörün karanlık akımı veya dedektöre kaynak ışınımı ulaşmadığında arka plan akımıdır.

Fototüpler ve fotoçoğaltıcılar, UV-görünür veya IR'ye yakın bir yerde ışınmayı emen ve dönüştürücüye ulaşan fotonların sayısı ile orantılı bir elektrik akımı üreten ışığa duyarlı bir yüzey aktif cisim içerir. Diğer foton dedektörleri ışığa duyarlı yüzey olarak yarı iletken bir bileşik kullanır. Yarı iletken işlemi kullanılarak üretilen Si fotodiyotun bir avantajı, küçültülmesinin kolay olmasıdır. Kızılötesi fotonlar, bir foton dönüştürücü ile ölçülebilir bir akım üretmek için yeterli ısıya sahip değildir¹³. Bir dönüştürücünün elektrik sinyali bir sinyal işlemcisine gönderilir ve burada açıklanması daha uygun bir biçimde görüntülenir. Analog ölçüm cihazları, dijital ölçüm cihazları, kaydediciler ve veri toplama kartları ile donatılmış bilgisayarlar sinyal işlemcilerinin iyi örnekleridir. Bir sinyal işlemcisi, dedektörün tepkisini kalibre etmek, dönüştürücünün sinyalini yükseltmek, filtreleyerek gürültüyü gidermek veya sinyali matematiksel olarak dönüştürmek için kullanılır (Tablo 2)¹³.

Atomik Spektroskopi: Numune Hazırlama

İdeal bir numune hazırlamak için, karışık bileşenleri matriksten çıkarmalı ve gerçek ölçümü kolaylaştırmak için analitin ayarlanmasını sağlamalıdır. Organik matriksin basit ısıtma veya asitle parçalama ile yok etme yöntemleri geliştirilmiştir. Mikrodalga ısıtma, tepkime kabı içinde aşırı basınç tehlikesini önlemek için özel olarak tasarlanmış uyumlu bir

Tablo 2: Spektroskopi için dedektör örnekleri

Dedektör	Sınıf	Dalga boyu aralığı	Sinyal çıkışı
Fototüp	Foton	200-1000 nm	Akım
Fotokondüktör	Foton	750-6000 nm	Direnç değişimi
Fotovoltajik hücre	Foton	400-5000 nm	Akım ya da Voltaj
Termistör	Termal	0.8-40 µm	Direnç değişimi
Hava basınçlı (pnömatik)	Termal	0.8-1000µm	Membran yer değiştirmesi
Piroelektrik	Termal	0.3-1000µm	Akım

ekipmanla birlikte bu amaç için kullanılmaktadır. Çalışılabilecek örnek sayısı

fazla olmasada mikrodalga ısıtma hızlı parçalama ve düşük reaktif boşlukları sağlar. Daha yakın tarihli gelişmeler arasında, parçalama ile doğrudan bağlantısı olan otomatik parçalama için sürekli akış sistemleri bulunmaktadır¹⁴.

Sıvı-sıvı ayırma, ön derişim işlemi için yaygın olarak uygulanmaktadır. Büyük bir sulu çözelti hacmindeki analit atomları, uygun bir ajan ile kompleks haline getirilir ve küçük bir hacimde çözücü içerisinde toplanır. Buhar üretim prosedürleri numunenin %100'ünün atomizer içine hızlı bir şekilde girmesine izin verir ve AAS, AES, AFS ve ICP-MS için kullanılır. Arsenik, selenyum ve bizmut gibi bazı elementler gaz halindeki hidritleri kolayca geliştirir ve eylemsiz bir gaz akışı ile bir AES ve ICP-MS'ye veya AAS, AFS için ışık yoluna yerleştirilmiş ısıtılmış bir silis tüpüne aktarılır. Tüp hava-asetilen alevi veya bir elektrik akımı kullanılarak ısıtılabilir. Elde edilen ısı, hidritin ayrışmasına ve analitin atomizasyonuna neden olmak için yeterlidir. Böylece, tüm atomlarda ışık yolunu birkaç saniye içinde akan ve dağılımlarını geciktiren silika tüpü içinde hapsedilen analit kaybı olmaz. Tepkime kabına eklenen herhangi bir numune hacmi, hidrit üretimi AAS, birkaç nanogram analitin tayin sınırlarına sahiptir. Cıva ortam sıcaklığında hızlı bir şekilde buhar oluşturabilir ve bu özellik soğuk buhar üretiminin temelini oluşturur. Numune çözeltisine bir indirgeyici madde eklendiğinde, Hg²⁺ elementer cıvaya dönüşür. Atomik cıvanın hızlı buharlaşmasını arttırmak ve cıvanın ışık yolunda bulunan hücreden bir akıma aktarılmasını geliştirmek için çözüldüden gazın karıştırılması kullanılır. Hidrit oluşumunda olduğu gibi, tayin sınırı birkaç nanogramdır ve bazı üreticiler her iki prosedürü de gerçekleştirmek için ortak araçlar geliştirmiştir. Birbiri ile bağlantılı analitik düzenlemeler geliştirmek için doğrudan atomik spektroskopik alete bağlanan kromatografik veya elektroforetik teknikler de geliştirilmiştir^{15,16}.

Atomik Spektroskopi: Tayin Sınırları

Atomik spektroskopide, tayin sınırları veya tayin edilebilirlik limitleri, bir örnekteki belirli bir elementin en düşük tespit edilebilir

konsantrasyonunu tanımlar. Bu sınırlar, analiz edilen elementin örnekteki varlığını doğru bir şekilde belirleme yeteneğini gösterir. Tayin sınırları, analitik teknik, örnekleme koşulları ve ölçüm cihazının hassasiyeti gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir.

Atomik spektroskopide tayin sınırlarını belirlemek için yaygın olarak kullanılan iki önemli terim vardır. Bunlar;

Belirlenebilirlik Limiti (LOD - Limit of Detection)

LOD, analiz edilen elementin en düşük konsantrasyonunu belirtir ve bu konsantrasyon düzeyinde bir analiz cihazı tarafından tespit edilebilecek bir sinyal ile örneklemeden gelen arka plan gürültüsünün fark edilmesi arasındaki farkı ifade eder.

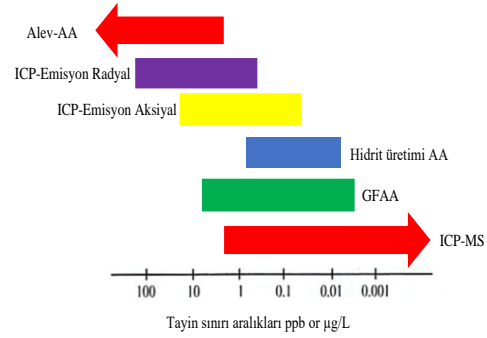
Kantitatif Tayin Sınırı (LOQ - Limit of Quantification)

LOQ, analiz edilen elementin kantitatif olarak belirlenebilecek en düşük konsantrasyonu tanımlar. LOQ, LOD'nin birkaç katı kadar daha yüksek bir konsantrasyon düzeyinde belirlenir ve bu düzeyde ölçülen değerlerin belirli bir güven aralığında güvenilirliği sağlaması beklenir.

Atomik spektroskopide tayin sınırları, genellikle standart örneklerin analizi ve istatistiksel yöntemler kullanılarak belirlenir. Bu sınırlar, analiz yöntemi, örnekleme prosedürleri ve cihaz performansı gibi bir dizi faktöre bağlı olarak değişebilir. Daha düşük tayin sınırları, analitik tekniğin hassasiyetinin ve duyarlılığının daha yüksek olduğunu gösterir ve daha az miktardaki analitin güvenilir bir şekilde belirlenebileceği anlamına gelir.

Tayin sınırları, analitik tekniklerin önemli parametreleridir. Başlıca atomik spektroskopi teknikleri için tipik tayin sınır aralıkları Şekil 3'de gösterilmektedir. AAS tayin sınırları, elementin atomize edilebildiği tüm durumlarda genellikle daha iyidir. Bor, titanyum ve vanadyum gibi refrakter elementler için tayin sınırları ICP tarafından AAS'den daha iyidir. Ametaller ve halojenler sadece ICP tarafından belirlenebilir. ICP-ES ile sülfür, azot ve halojenler gibi metal olmayan maddelerin optimum şekilde algılanması ancak bir vakumlu

monokromatör kullanıldığında elde edilebilir. Cıva ve hidrit oluşturan elementler için, soğuk buharlı cıva veya hidrit üretim teknikleri istisnai tayin sınırları sunmaktadır¹⁷.



Şekil 3: Başlıca atomik spektroskopi teknikleri için tipik tayin sınır aralıkları

Atomik Spektroskopi: Analitik Çalışma Aralığı

Atomik spektroskopide, analitik çalışma aralığı bir analiz yönteminin doğru ve güvenilir sonuçlar üretebileceği konsantrasyon aralığını ifade eder. Bu aralık, analiz yönteminin tayin sınırlarını (LOD ve LOQ) içerir ve genellikle yöntemin doğruluğu ve hassasiyetiyle belirlenir. Analitik çalışma aralığı, analiz edilen elementin konsantrasyonunun belirli bir aralıkta doğru bir şekilde ölçülebileceği minimum ve maksimum değerler arasındaki genişliği ifade eder^{18,19}.

Analitik çalışma aralığı belirlenirken duyarlılık, doğruluk, örnekleme ve ön hazırlık süreci, arka plan gürültüsü ve standartların kullanımı dikkate alınmalıdır.

Beklenen analit derişimlerine göre analitik bir çalışma aralığına sahip bir teknik seçmek, farklı analit derişimlerine sahip numunelerin birlikte analiz edilmesine izin vererek analiz sürelerini en aza indirir. Geniş bir analitik çalışma aralığı, örneğin gereksinimleri ele alarak olası hataları en aza indirebilmektedir^{18,19}.

Analitik çalışma aralığı, bir analiz yönteminin uygulama alanını belirler. Geniş bir çalışma aralığına sahip yöntemler, çeşitli örnek türlerinde kullanılabilirken, daha dar bir aralığa sahip yöntemler, belirli koşullarda daha etkili olabilir. Bu nedenle, analiz yönteminin belirlenmiş çalışma aralığı, analitik sonuçların

doğruluğunu ve güvenilirliğini sağlamak için dikkate alınmalıdır.

Atomik Spektroskopi: Girişimler

Spektroskopik girişimler, belirlendikten sonra olası etkileşimlerin düzeltilmesi veya telafi edilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopik girişimler, genellikle aynı dalga boyunda veya enerji seviyesinde olan farklı moleküller veya atomların yaydığı ışığın birbirine karışmasıyla ortaya çıkar. Bu durum, özellikle karmaşık örneklerde veya yüksek yoğunluklu örneklerde spektrumun doğru yorumlanmasını zorlaştırabilir.

Belirli bir spektrometre veya spektral analiz tekniği kullanılarak ölçülen verilerde bu girişimlerin varlığı belirlendikten sonra, çeşitli düzeltme veya telafi yöntemleri devreye girer. Bu yöntemler, spektrumun kalitesini artırmak ve girişimlerin etkilerini minimize etmek için kullanılır. Örneğin, spektrometrenin çözünürlüğünü artırmak, belirli bir dalga boyundaki sinyallerin daha net ayrılmasını sağlar ve böylece girişimlerin etkilerini azaltabilir. Ayrıca, arka plan gürültüsünün temizlenmesi veya azaltılması da önemlidir çünkü bu gürültü, spektrumda istenmeyen ek sinyallerin görünmesine neden olabilir^{18,19}.

Bununla birlikte, en önemli adımlardan biri doğru kalibrasyonun yapılmasıdır. Bu, ölçümün doğruluğunu artırır ve spektrometrik verilerin güvenilirliğini sağlar. Ayrıca, spektroskopik verilerin çapraz doğrulanması da önemlidir; farklı teknikler veya farklı cihazlar kullanılarak elde edilen verilerin karşılaştırılması ve tutarlılık kontrol edilir.

Son olarak, matematiksel düzeltmeler de girişimlerin etkilerini azaltmada yardımcı olabilir. Bu, özellikle spektrum üzerindeki geniş tepe ve dip şeklindeki girişimlerin düzeltilmesinde kullanışlı olabilir.

Tüm bu yöntemlerin bir araya gelmesi, spektroskopik verilerin doğruluğunu artırabilir ve analiz sürecini daha güvenilir hale getirebilir.^{18,19}

Atomik spektroskopi tekniklerinde görülen girişim türlerinin bir özeti ve karşılık gelen telafi yöntemleri Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3: Atomik Spektroskopi Girişimleri

Teknik	Girişim Türü	Telafi Yöntemleri
Alev AA	İyonizasyon	İyonizasyon tamponu
	Kimyasal	Ayrıcı ajan veya azot oksit-asetilen alevi
	Fiziksel	Seyreltme, matriks uyumu veya ekleme yöntemi
GFAA	Fiziksel ve kimyasal	STDF koşulları
	Moleküler absorpsiyon	Zeeman veya sürekli kaynak arka plan düzeltmesi
	Spektral	Zeeman arka plan düzeltmesi
ICP-Emisyon	Spektral	Arka plan düzeltmesi veya alternatif kullanımı
	Matriks	Analitik çizgilerin iç standartlaşma
ICP-MS	Toplu çakışma	Elementler arası düzeltme, alternatif kütle kullanımı
	Matriks	Değerleri veya daha yüksek kütle çözünürlüğü iç standartlaştırma

Atomik Spektroskopi: Diğer Performans Kriterleri

Analitik teknikler için performans kriterleri kullanım kolaylığı, gerekli operatör becerileri ve belgelenmiş metodolojinin kullanılabilirliğini içermektedir. Tablo-4, en yaygın atomik spektroskopi tekniklerinin karşılaştırmalı avantajlarını ve sınırlamalarını özetlemektedir^{20,21}.

Tablo 4: Spektroskopik tekniklerin performanslarının karşılaştırılması

Özellikler	Alev AA	Alev AE	AFS	ICP	XRF
Maliyet	Düşük (-\$10-15K)	Orta	Orta	Yüksek (\$200K)	Yüksek
Enstrümantal iyon	Düşük	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Bakım	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek	Yüksek
Örnek hazırlama	Orta	Düşük		Orta	Yüksek
Hız	Yavaş	Orta		Hızlı	Hızlı
Operatör becerileri	Zayıf	Orta	Güçlü	Güçlü	Güçlü

Atomik Spektroskopi de Analiz Sonuçları ve Yorumları

Atomik spektroskopi de absorbans değerleri zamana, çalışma sıcaklığına ve cihaza bağlı olduğundan her çalışmada mutlaka cihaz ayarlanmalıdır. Kalibre edilmelidir. Kalibrasyon birkaç şekilde yapılabilir. En sık rastlanan kalibrasyon derişime karşı absorbansın grafiğe geçirilmesidir. Buradaki derişim standart olarak kullanılan maddelerin, analit derişimleridir. Belli bir analitin doğru bildiğimiz miktarını kesin olarak bilinen çözeltiden tartımlar alınarak derişimin absorbansa karşı grafiğe geçirilmesidir. Grafiğe geçirildikten sonra belli bir derişim aralığında doğrusaldır. Bu derişimin altında ve üstünde doğrusallıktan sapar. Doğruyu çizerken istatistik yöntemler kullanılır ve genellikle en küçük kareler yöntemi tercih edilmektedir²¹.

Standart çözelti hazırlanır. Derişimi küçültülür. Eğer herhangi bir standart çözeltinin derişimi sürekli seyreltilse dahi sonuna kadar sıfır anındaki sinyal yöneme bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir. Çoğunlukla atomik absorbsiyonda sinyal pozitifdir. Standart derişimi bir parça arttırsak bile yöntemin sınırlarına bağlı olarak absorbans direkt gözlemlenmeyebilir. Absorbans azalsa bile belli bir değere ulaştıktan sonra absorbansa yavaş yavaş derişim ile birlikte artmaya başlar, azalır ve belli bir değerden sonra da absorbans artışı olmaz, sabit kalır. En küçük kareler yöntemine göre eğrinin doğrusal olduğu bir aralık vardır. Ayrıca başta saf sudan itibaren analit eklendiği

andan itibaren sinyalin ilk yükselmeye başladığı nokta ile bittiği nokta da derişim ile absorbans artar. Bu aralığın adı *dinamik aralıktır*. Dinamik aralığın içinde absorbansın derişimi doğrusal olarak arttığı bir aralık vardır. Bu aralığın adı *doğrusal aralıktır*. Doğrusal aralığın başladığı notada çoğunlukla kantitatif tayin sınırının başladığı noktadır.

Atomik Spektroskopi: Son Gelişmeler ve Uygulamalar

Atomik spektroskopinin analitik yöntemleri, temel analiz tanımlaması ve örnek çeşitlerinde miktar tayini için kullanılmıştır. Son zamanlarda, mevcut spektroskopik tekniklerin çoğu endüstriyel ve çevresel kaynaklı numunelerde metallerin ve eser elementlerin analizinde kullanılmaktadır.

Hassasiyet, tayin sınırları ve bulunabilirlikte iyileştirmeler yapıldığı için analitik spektroskopide ilerleme gelişmeye devam etmektedir. Son gelişmeler, yeni ölçüm türlerine izin vermek için enstrümantal ayarlara ve küçük değişikliklere bağlıdır. Malzeme bilimindeki ilerlemeler, önceden erişilebilir olan araçların sınırlarını zorlayarak, zaten erişilebilir olan araçları kullanarak yeni ölçüm yöntemlerine olan talebi ortaya koymuştur. Örneğin; bazı yeni ve ilginç gelişmelerde küçük plazma kaynakları ve yeni bir akış mesafesi (DOF) kütle spektrometresi ön plana çıkmıştır. Ayrıca, izotop oranı analizi için lazer ile uzaklaştırma moleküler izotopik spektrometrisi (LAMIS) ve lazer oluşturmali plazma spektroskopisi (LIBS) teknikleri gibi çeşitli yeni yöntemler geliştirilmiştir²⁰.

SONUÇ

Bu derlemede, atomik spektroskopi tekniklerinin temel prensiplerini ve uygulama alanlarından bahsedilmektedir. Bir tıbbi laboratuvar hastanın serumunda veya idrarında bulunabilecek ağır metallerin türünü ve miktarını belirleyebilir. Çevre bilimcileri su ve toprağın ağır metal kirliliğini izleyebilirler. İlaç endüstrisi, ilaç tekniklerindeki metalleri ve metaloidleri belirlemek için bu teknikleri kullanabilmektedir²³⁻²⁵.

Analitik bir teknik seçmek için önemli kriterler arasında limitler, analitik çalışma aralığı, numune hazırlama, maliyet, kullanım kolaylığı ve kantlanmış metodoloji bulunur. Atomik spektroskopi teknikleri, elementlerin

derişimlerini belirlemek için hızlı, basit, doğru ve son derece hassas bir yol sağlamıştır. Gelecekte, içme suyunda, ilaç ürününde vb. elementler için izin verilen maksimum sınırların arttırılması yerine azaltılması daha muhtemel görünmektedir, bu nedenle ICP-MS gibi daha hassas teknikler, elementlerin analizinde daha büyük bir rol oynamaya başlayacaktır.

Etik Onay: Etik onay gerekmemektedir.

Çıkar Çatışması: Yazarlar çıkar çatışması beyan etmemektedir.

Finansal Destek:-

Ethical Approval: Not applicable

Conflict of Interest: Authors declared no conflict of interest.

Financial Support: None

KAYNAKLAR

1. Taylor A. Atomic spectroscopy, biomedical applications. In: Lindon CJ, Tranter EG, Koppanaal WD, editors. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd edn. Netherland: Elsevier Ltd; 2017.;76-80.https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5,00110-X.
2. Taylor A, Branch S, Halls D, Patriarca M, White M. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. J Anal At Spectrom 2004, 19, 505-556. https://doi.org/10.1039/B401305K.
3. Welz B, Sperling M. Bölüm 1, Atomic Absorption Spectrometry, 1999;3: 1-15.https://doi.org/10.1002/9783527611690.
4. Nicholas PC. Elemental and structural characterization tests. In: Nicholas PC, editor. Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis. New Jersey, USA: Noyes Publications; 1996;43-81.
5. Andrew T. Biomedical applications of atomic spectroscopy. In: Lindon CJ, editor. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. UK: Academic Press; 1999;174-182. https://doi.org/10.5772/intechopen.89269.
6. Flanagan Robert J, Taylor Andrew A, Ian DW, Robin W. Fundamentals of Analytical Toxicology. Wiley- Interscience: Wiley-Interscience; 2008;281-317. https://doi.org/10.1002/9780470516294.
7. Brouwers EE, Tibben M, Rosing H, Schellens JH, Beijnen JH. The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in clinical pharmacological oncology research. Mass Spectrometry Reviews. 2008;27:67-100. https://doi.org/10.1002/mas.20159.
8. Mostafa.F.Al-Hakkani. Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry "ICP-MS": fundamentals, practices, determination of the limits, quality control, and method validation parameters.SN Applied Sciences. 2019;1:791. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0825-5.
9. Taylor A, Branch S, Halls D, Patriarca M, White M. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. J Anal At Spectrom 2004;19:505-56. https://doi.org/10.1039/b501936b.
10. Mahmoud N, Monireh A, Mohaddeseh S, Mohammad SS, Zahra I. Interface science and technology. Chapter 6. In: Nasrollahzadeh M, Mohammad SS, Sajjadi M, Zahra I, Monireh A, editors. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures:Mechanisms, Characterization, and Applications. Vol. 28. Netherland: Elsevier Ltd.; 2019;99-322. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7
11. John AT, Vaughan DJ. Theoretical Geochemistry: Applications of Quantum Mechanics in the Earth and the Mineral Sciences. UK: Oxford University Press; 1992;20. https://doi.org/10.1093/oso/9780195044034.001.0001.
12. Harvey D. Spectroscopic methods. Chapter 10 In: Harvey D, editor. Analytical Chemistry 2.0. USA: The California State University Affordable Learning Solutions Program, and Merlot; 2019;552-603.
13. Murali Dadi and Mohd Yasir. Spectroscopy and Spectrophotometry: Principles and Applications for Colorimetric and Related Other Analysis. InTech. 2022, https://doi.org/10.5778/intechopen.101106.
14. Farrukh MA, editor. Atomic Absorption Spectroscopy. USA: InTech; 2011, https://doi.org/10.5772/1090.
15. Wincott PL, Vaughan DJ. Sulfide Mineralogy and Geochemistry. Chapter 4. In: Vaughan DJ, editor. Spectroscopic Studies of Sulfides. Vol. 61. USA: Mineralogical Society of America; 2006;61(1):1-5. https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.1.
16. Andrew T. Biomedical photonics handbook. In: Vo-Dinh T, editor. Atomic Spectroscopy in Biological and Clinical Analysis. USA: CRC Press; 2003;23(1):11. https://doi.org/10.1201/9780203008997.
17. Chunlong Z, editor. Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, Chapter 9. 1st ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2000; 236. https://doi.org/10.1002/0470120681.
18. The guide to techniques and applications of atomic spectroscopy. An Overview of Atomic Spectroscopy, Section 1. Waltham, USA: Perkin Elmer, Inc.; 1997;2-47.
19. Lajunen, J.L.H.J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, https://doi.org/10.1039/9781847551900.
20. Evans EH et al. Atomic spectrometry updates: Review of advances in atomic spectrometry and related techniques. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2014;9:773-794. https://doi.org/10.1039/C4JA90019G.

21. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. Principles of instrumental analysis, Saunders College Publishing, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, 2001;192-227.
22. İnönü Üniversitesi Açık Kaynak Ders Notları, Fen ve Mühendislik Bilimleri İçin Enstrümental Analiz, Malatya, 2010.
23. Broekaert, J.A.C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
<https://doi.org/10.1002/3527606653>.
24. Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochimica Acta. 1955; 7:108-117.
[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(55\)80013-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80013-6).
25. Alkemade CTJ, Milatz JMW. Double-beam method of spectral selection with flames. Journal of the Optical Society of America A. 1955;45:83-84.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.45.000583>.