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

DİYALİZ ÇÖZELTİLERİNDE ALÜMİNYUM TAYİNİ

Hazırlayan
Emine KILIÇKAYA SELVİ

Danışman
Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Yüksek Lisan Tezi

Mayıs 2011
KAYSERİ

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

DİYALİZ ÇÖZELTİLERİNDE ALÜMİNYUM TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Emine KILIÇKAYA SELVİ

Danışman
Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBY-10-3077 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Mayıs 2011
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Emine KILIÇKAYA SELVİ

YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

"Diyaliz Çözeltilerinde Alüminyumun Tayini" adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Emine KILIÇKAYA SELVİ

Danışman

Doç Dr. Uğur ŞAHİN

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Doç. Dr. Uğur ŞAHİN danışmanlığında **Emine KILIÇKAYA SELVİ** tarafından hazırlanan **"Diyaliz Çözeltilerinde Alüminyum Tayini"** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

25 /05 /2011

JÜRİ:

Danışman :Doç. Dr. Uğur ŞAHİN .....

Üye :Prof. Dr. Mustafa SOYLAK .....

Üye :Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN .....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 19/07/2011 tarih ve 2011/24-23 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

19 / 07 / 2011

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana destek ve yardımlarını esirgemeyen , bu konuda çalışma fırsatı sağlayan danışmanım sayın hocam Doç. Dr. Uğur ŞAHİN'e

Çalışmalarımdaki büyük ilgi ve katkılarından dolayı hocam Arş. Gör. Serkan ŞAHAN'a

Çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Emine ÜLKER'e

Her an yakın ilgi ve desteğini yanımda hissettiğim sevgili eşim Mustafa SELVİ'ye

Her zaman desteklerini gördüğüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

Emine KILIÇKAYA SELVİ
Kayseri, Mayıs 2011

DİYALİZ ÇÖZELTİLERİNDE ALÜMİNYUM TAYİNİ

Emine KILIÇKAYA SELVİ
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2011
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

ÖZET

Bu çalışmada, diyaliz sıvısında eser miktarda bulunan alüminyum lantan(III) fosfat ile birlikte çöktürülerek ayrıldıktan ve zenginleştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. İlk olarak birlikte çöktürme yöntemi pH, lantan(III) ve fosfat reaktif miktarları, çökeleği ayırmak için gerekli santrifüjleme süresi gibi bazı analitik değişkenler için optimize edildi. Analit için (Al) gözlenebilme sınırı değeri 0.5 µg/L' dir. Ortalama geri kazanma değeri %95-105 aralığındadır.
Optimize edilen yöntem diyaliz sıvılarına uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, Diyaliz Sıvısı, Zenginleştirme, Birlikte Çöktürme

DETERMINATION OF ALUMINIUM IN DIALYSIS SOLUTION

Emine KILIÇKAYA SELVİ
Erciyes University, Institute of Science
M. Sc. Thesis, May 2011
Supervisor of Thesis: Doc. Dr. Uğur ŞAHİN

ABSTRACT

In this study, were determined by flame atomic absorption spectrometer after preconcentrated with coprecipitation lanthanum(III) phosphate in dialysis solutions. Several analytical parameters governing the efficiency of the coprecipitation method were optimized including pH of sample solution amount of lanthanum(III), amount of phosphate and centrifuge time. The detection limit for analyte (Al) were of 0.5 µg/L. The average recoveries were in the range of 95-105 %.
The optimized method was applied to dialysis solutions.

Keywords: Aluminium**,** Dialysis Solutions, Preconcentration, Coprecipitation

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
KABUL VE ONAY SAYFASI iv
TEŞEKKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
TABLOLAR LİSTESİ xii
ŞEKİLLER LİSTESİ xiii
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

1.1. Tabiatta Bulunuşu ve Elde Edilişi 3
1.2.Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 3
1.3. Alüminyum Kullanımı 5
1.4. Alüminyumun İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi 6
1.5. Alüminyum Türlerinin Tayini İçin Yapılan Çalışmalar 9

2. BÖLÜM

2.1. Eser Analiz ve Birlikte Çöktürme Yöntemi 14
2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği 16
2.3. Zenginleştirme Yöntemleri 17
2.3.1 Özütleme 17
2.3.2. İyon Değiştirme 17
2.3.3. Elektrolitik Biriktirme 17
2.3.4. Uçurma 18
2.3.6. Birlikte Çöktürme 18
2.4. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme 19
2.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması 19

2.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri 20
2.5. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar 21

3. BÖLÜM

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi 23
3.1.1. Işık Kaynakları 23
3.1.1.1. Oyuk Katot Lambası 24
3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar 25
3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar 25
3.1.1.4.Buhar Boşalım Lambaları 26
3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları 26
3.1.2. Atomlaştırıcılar 26
3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar 27
3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar 28
3.1.3. Monokromatör 28
3.1.4. Dedektörler 29
3.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler 29
3.2.1. Duyarlık 29
3.2.2. Doğruluk 29
3.2.3. Kesinlik 29
3.2.4.Gözlenebilme Sınırı 30
3.2.5. Tayin Sınırı (LOQ) 30
3.3. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini 30
3.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi 31
3.3.2. Standart Ekleme Yöntemi 31

4. BÖLÜM

4.1.Temel Kavramlar 32
4.2. Beer Yasasının Karışımlara Uygulanması 34
4.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri 36

4.3.1. Işık Kaynakları 37
4.3.1.1. Döteryum ve Hidrojen Lambaları 38
4.3.1.2. Tungsten Telli Lambalar 38
4.3.1.3. Ksenon Ark Lambaları 39
4.3.2. Dedektörler 39
4.3.3. Monokromatörler (Dalga Boyu Seçicileri) 40
4.4. Tek Işın Yollu Spektrofotometreler 40

5. BÖLÜM

5.1. Spektrofotometrik Çalışma Sonuçları 41
5.2. Kullanılan Aletler 41
5.3. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler 42
5.4. Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi 43
5.4.1. Dalga Boyu Taraması 43
5.4.2. Kompleks Oluşumuna pH Etkisi 43
5.4.3. Ligand Miktarı Etkisi 44
5.4.4.Ligand Ekleme Sonrası Bekleme Süresinin Etkisi 45
5.4.5. Tampon cinsi taraması 45
5.4.6.Lantan(III) Miktarı Taraması 46
5.4.7. Çökelek Oluşum pH Taraması 46
5.4.8. Hacim Miktarı Taraması 47
5.5. AAS ile Yapılan Çalışmaların Sonuçları 49
5.6. Kullanılan Aletler 49
5.7. Birlikte Çöktürme Yöntemi 49
5.7.1. Alüminyumun Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi 51
5.7.2. Lantan (III) Miktarının Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi 51
5.7.3. H_3PO_4 Miktarının Geri Kazanım Değerine Etkisi 52
5.7.4. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi 52
5.7.5. Santrifüjleme Hızının Etkisi 54
5.7.6. Santrifüjleme Süresinin Etkisi 54
5.7.7. Örnek Hacminin Etkisi 55

5.7.8. Gözlenebilme Sınırı **56**

6. BÖLÜM

6.1. UV-VIS Bölümü **57**
6.2. AAS Bölümü **60**

KAYNAKLAR **63**
ÖZGEÇMİŞ **68**

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. 1. Bazı gıdalardaki alüminyum miktarları 8
Tablo3. 1. Alev türleri 27
Tablo 5. 1. Tampon cinsinin kompleks oluşumuna etkisi 45
Tablo 5. 2. Alevli AAS için aletsel değişkenler 49
Tablo 5. 3.Yerli marka asidik diyaliz sıvısının bileşimi. 49
Tablo 5. 4. Diyaliz sıvısından analitin geri kazanılma sonuçları 56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. AAS'nin blok şeması[43] 24
Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambas[43] 25
Şekil 4. 1. Yansıma ve saçılma kayıplarının gösterimi.[51] 33
Şekil 4. 2. Üç farklı ölçüm çeşidi için absorpsiyon spektrumları[51]..... 36
Şekil 4. 3.UV-VIS spektrofotometresinin şematik gösterimi..... 37
Şekil 5. 1. Al-CAS kompleksinin dalga boyu taraması……...43
Şekil 5. 2. Kompleks oluşumuna pH etkisi (N:3)……44
Şekil 5. 3. Ligand miktarının absorbansa etkisi (N:3)……44
Şekil 5. 4. Absorbansın bekleme süresiyle değişimi……...45
Şekil 5. 5. Analit iyonunun geri kazanımına lantan(III) miktarının etkisi……..46
Şekil 5. 6. Analit iyonunun geri kazanımına pH etkisi……...…….47
Şekil 5. 7. Analit iyonunun geri kazanımına hacim etkisi (mL)……..48
Şekil 5. 8. Analit iyonunun geri kazanımına hacim etkisi (mL)……..……48
Şekil 5. 9. Membran filtreli süzme düzeneği[49]……50
Şekil 5. 10. Analit iyonunun geri kazanılmasına pH'nın etkisi (N:3)……..…..51
Şekil 5. 11. Analit iyonunun geri kazanımına La^{3+} miktarının etkisi (N:3)..... 52
Şekil 5. 12. Analit iyonunun geri kazanımına PO_4^{3-} miktarının etkisi (N:3) 53
Şekil 5. 13. Analit iyonunun geri kazanımına çökelek oluşum süresinin etkisi 53
Şekil 5. 14. Analit iyonunun geri kazanımına santrifüj hızının etkisi..... 54
Şekil 5. 15. Analit iyonunun geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi 55
Şekil 5. 16. Analit iyonunun geri kazanımına örnek hacminin etkisi 55
Şekil 6.1. Kromo azurol S'nin molekül yapısı 58
Şekil 6.2. Alüminyum Kromo azurol S kompleksi 58

GİRİŞ

Giriş ve Çalışmanın Amacı

Alüminyum, canlı organizması için pek çok formunda zarar teşkil etmese de, düşük pH gibi bazı ortamlarda toksik türler oluşturma eğilimine sahiptir. Dolayısıyla oluşan bu türler insan yapısı dahil canlı organizmalarına zararlı hale gelebilir [1]. Son yıllarda yapılan çalışmalarla alüminyumun zararları ortaya çıkmış ve alüminyumun toksitliğinin küresel bir sorun olduğu fark edilmiştir.

İnsan metabolizmasında, hücre sistemi içerisinde bilinen hiçbir rolü olmayan alüminyumun karaciğerde nefrotoksin veya benzeri diğer rahatsızlıklara [2] Alzheimer [3] ve Parkinson [4] gibi nörolojik bozukluklara, Lou Gehrig hastalığı diye bilinen amotropik lateral sklerosise sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca böbrek ve diyabet rahatsızlığı olan hastalarda hemodiyaliz sıvıları aracılığıyla hasta serumlarında alüminyum miktarının artması söz konusu olmakta ve bu durum alüminyumun insan sağlığı üzerindeki zararlı etkisini gözler önüne sermektedir. 1972 yılına kadar zararlı olmadığı düşünülen bu elementin hemodiyaliz hastaları üzerinde yapılan araştırmalarda beyin hastalıklarının görülmesi alüminyumun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi olduğunu göstermiş; bu konuyla ilgili araştırmalar hız kazanmıştır [5]. Resmi farmakopesine göre diyaliz sıvısında bulunan alüminyum miktarı 100 µg/L' den daha az olmalıdır.[6]

Fazla miktarda sodyum (2-5 mol/L), kalsiyum (0,03-0,05 mol/L), magnezyum (0,01-0,02 mol/L) ve potasyum (0-0,07 mol/L) klorürleri, sodyum asetat ya da bikarbonat, glukoz içermesi diyaliz sıvısının analizini zorlaştırmaktadır. Ultra eser miktardaki alüminyumun belirlenmesinde yoğun matriks ortamı ana problemdir[6].

Alüminyumun insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı gerek dünyada gerekse ülkemizde birçok çalışma yapılmış ve alüminyum tayini için farklı yöntemler önerilmiştir. Bu tez çalışmasında diyaliz sıvısında eser düzeyde bulunan Al(III) iyonlarının $LaPO_4$ ile birlikte çöktürülüp, toplayıcı çökelek olan $LaPO_4$ çökeleği üzerinde biriken analit iyonları ve çökeleğin selüloz nitrat membran filtreden süzüldükten sonra derişik nitrik asitte çözülerek geri kazanılıp, elde edilen çözeltinin katyon değiştirici reçine kolonundan geçirilerek fosfat iyonlarının ayrılması amaçlanmıştır. Son çözeltide bulunan Al(III) metal iyonunun tayininin UV-VIS spektrometreyle yapılması amaçlanmıştır. Yüksek hacimlerde karşılaşılan girişim problemlerinin bertaraf edilememesi nedeniyle ilave olarak çalışmalar FAAS ile yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında diyaliz sıvısında eser düzeyde bulunan Al(III) iyonlarının $LaPO_4$ ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesi incelenmiş, toplayıcı çökelek olan $LaPO_4$ çökeleği üzerinde biriken analit iyonları, çökeleğin selüloz nitrat membran filtreden süzülerek nitrik asitte çözülmesi ile geri kazanılmıştır. Son çözeltide bulunan Al(III) metal iyonunun tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem diyaliz sıvısı örneklerine uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

ALÜMİNYUM

Alüminyum boya tespit edici, ateşe karşı koruyucu anlamına gelen "ALÜM" kelimesinden türemiştir [7].

1.1. Tabiatta Bulunuşu ve Elde Edilişi

Alüminyum, doğada bileşik halde (oksit halinde) bulunur ve yerkabuğunun yaklaşık %8' ini oluşturur. Alüminyum üretiminin en önemli hammaddesi olan boksit minerali %30-60 alüminyum oksit içerir [8].

Alüminyum üretilebilen tek mineral grubu, alüminyum oksitli ve hidroksitli mineraller olup, en önemlileri; gibsit/hidrarjilit ($Al(OH)_3$ veya $Al_2O_3.3H_2O$), böhmit (AlOOH veya $Al_2O_3.H_2O$), diyaspor ($HAlO_2$ veya $Al_2O_3.H_2O$), korund (Al_2O_3)' dur [9].

1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hafif metal sınıfından bir element olan alüminyum yumuşak, hafif olması ile yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, kolay işlenebilirlik, korozyona dayanıklılık, soğuk ve sıcak şekillenebilme gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı çok olan bir elementtir [9].

Saf alüminyum, atomik kütle numarası 26,9815, atom numarası 13 olan gümüş beyazı renginde dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. Yoğunluğu 2,699 g/cm^3 olan alüminyum, ağır metal olmamasına rağmen son yıllarda potansiyel bir toksik element

olarak tanımlanmaktadır [10]. Periyodik cetvelin 3A grubunda yer alır. Genellikle bileşiklerinde Al^{3+} halinde bulunur. Düşük sıcaklıklarda, +3 ve 0 olmak üzere iki değerliği vardır. En reaktif metallerden biri olması nedeniyle, doğada 0 değerlikli olarak bulunmaz. d ve f orbitallerinde çiftleşmemiş elektronları olmadığından dolayı bir geçiş elementi değildir ve bu yüzden Fe^{+3}' ten farklı bir redoks özelliği gösterir [11]. Alüminyum, yerkabuğunda %7,5-8,1 gibi yüksek oranda bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur. Alüminyum ilk keşfedildiği yıllarda cevherinden ayrıştırılması çok zor olan bir metal olmuştur. Alüminyum çok hızlı oksitlenmesi, oluşan bu oksit tabakasının çok kararlı oluşu ve demirdeki pasın aksine yüzeyden sıyrılmayışından dolayı rafine edilmesi en zor metallerden biridir. Yüksek reaktifliğinden dolayı saf halde bulunmaz genellikle diğer elementlerle bileşim halinde bulunur. 8 tane radyoaktif izotopu vardır. Meteorlarda yarılanma süresi 7,4 x 10^5 yıl olan 26 Al izotopuna rastlanmıştır. Alüminyum oksit mineral asitlerde ve güçlü alkalilerde çözünür ama suda çözünmez [12].

Alüminyum halojenürleri, hidroksitleri su ile şiddetli reaksiyona girerler. Alüminyum; oksijen, silisyum, alkali ve toprak alkali metallerle bileşik halde ve birçok çeşit mineralde hidroksit, sülfat ve fosfat halde bulunur. Sulu çözeltilerdeki alüminyumun yük/yarıçap oranı yüksek olduğundan dolayı florür ve klorür gibi elektronca zengin türlerle de kompleks yapabilir.

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$
$$2Al + 3Br_2 \rightarrow Al_2Br_6$$
$$2Al + 3I_2 \rightarrow Al_2I_6$$

Alüminyumun kimyasal özellikleri berilyum ve silisyuma benzer. Amfoter karaktere sahip olmasından dolayı mineral asitler ve güçlü alkalilerle reaksiyona girer.

$$2Al(s) + 3H_2SO_4(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 3H_2(g)$$
$$2Al(s) + 6HCl(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq) + 3H_2(g)$$

Oksijen, su ya da diğer oksidantlara maruz kaldığında yüzeyinde hızlıca alüminyum oksit tabakası oluşur. Oksit tabakası alkali çözeltilerde alkali-metal alüminantlarının

oluşması ve hidrojenin açığa çıkması ile çözünür. Katı metal üzerindeki oksit filmi bazı asitlere dayanıklıdır (nitrik asit) ve metal üzerindeki ileri kimyasal saldırıları önler. Bununla birlikte koruyucu oksit filmi bazı asitler içinde (hidroklorik ya da sıcak sülfürik asit) çözünür. Alüminyum düşük sıcaklıklarda süper iletkenlik özelliği gösteren bir metaldir [12].

1.3. Alüminyum Kullanımı

Alüminyum metali otomobil, uçak, metal alaşımlarının üretimi, inşaat sektörü için yapısal materyaller dahil çeşitli ve yaygın kullanım alanına sahiptir. Basınçlı döküm parçaları, pişirme kapları, dekorasyon, trafik işaretleri, parmaklık, meşrubat kutuları, yiyecek paketleri, folyo, korozyona dayanıklı laboratuvar aletleri, patlayıcılar ve takma diş malzemeleri gibi pek çok alanda faaliyet gösteren bir uygulama alanına sahiptir. Alüminyum elektrik sanayinde; tel ve kablo izolasyonu, elektrik kondüktörleri ve güç hatları için de kullanılır. Kuvvetli alüminyum alaşımları yüksek rakımda oluşan olağanüstü basınç ve stresi taşıyabilme özelliğine sahiptir. Alüminyum özellikle uçak endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmakta, ince alüminyum panellerinin soğuk havayı dışarı atması ve hava dolanımını sağlaması bu endüstride yerini almasını sağlamıştır. Uzay gemi endüstrisinin %90'ını da alüminyum oluşturur.

Günümüzde alüminyum bazı birinci dünya ülkeleri de dahil pek çok ülkede raylı sistem taşımacılığında hızlı sistem trenlerde ve yaygın olarak yolcu taşıma araçlarında kullanılmaktadır. Pek çok modern metro taşıma sistemleri, kara ve demiryolu araçları, deniz taşımacılığında kullanılan hızlı feribotlar alüminyumdan yapılmaktadır.

Bütün alüminyum ürünleri bina inşasından yaşama alanları yapılanmalarına kadar kullanılmaktadır. Alüminyumun korozyona karşı mukavemetinin fazla olması hemen hemen hiç bakım gerektirmeyen kullanımında önemli etkiye sahip olup bazı deprem bölgelerinde kullanımını artırmaktadır. Yeni teknolojilerde kullanılan güneş enerjisi panellerinde alüminyumun kullanımı, önemli miktarda enerji tasarrufuna yardımcı olması ve çevreyi korumaya uyumu dolayısıyla ilgi görmektedir. Alüminyumun inşaat alanında yaygınlığı da, geri dönüştürülebilir olması dolayısıyla öncelik kazanır.

Alüminyumun bir başka uygulama alanı koruma, saklama, yiyecek ve içecek paketlenmelerinde kullanılmasıdır. Alüminyum, çeşitli kozmetik ürünlerini, ilaç ürünlerini ve bazı yiyecekleri ultraviyole (UV) ışınlarla bakterilerden koruyabilecek çok ince parlak, güçlü ve özel izolasyonlu koruma bariyerleri içerisinde rol alabilmektedir. Alüminyum paketleri ısıtma ve soğutmaya dayanıklı, güvenli, hijyenik, geri dönüştürülebilir ve kolay kullanımlıdır. Medikal uygulamalarda ve yiyecek sektöründe sterilizasyonu kolaydır.

Doğal alüminyum mineralleri bilhassa zeolit ve bentonit su arıtmalarında, bira ve kâğıt sanayinde kullanılmaktadır. Killeri seramik üretiminde alüminantlar çimento bileşeni olarak kullanılmaktadır [11].

Alüminyum toz halde demir-III-oksidi elementel demire indirgeyerek büyük miktarda ısı açığa çıkarır ve bu esnada indirgenmiş olan demir erir. Bu reaksiyona termit reaksiyonu denir ve kaynakçılıkta kullanılır [13].

Az miktardaki sularda bulanıklığın giderilmesi için en fazla alüminyum sülfat veya demir-III-klorür kullanılır. Bu maddeler sudaki toprak alkaliler ile karşı karşıya geldiği zaman alüminyum hidroksit veya demir-III- hidroksit meydana gelir.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2$$

Bu hidroksitler sudaki kolloidlerin elektriklerinin aksi elektrik yükünü taşıyan birer elektrolittir. Sudaki maddelerin flokülasyonlarını ve sonra dibe çökmelerini temin ederek suya renk, koku ve bulanıklık veren kolloidal maddeleri ortadan kaldırmış olurlar [14].

Elektronikte, alüminyum kullanım yerleri arasında, şaseler, yongalar, transistor soğutucuları, data kayıt diskleri ve elektronik cihazların kasaları bulunmaktadır [15].

1.4. Alüminyumun İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

1972 yılına kadar bu elementin zararlı olmadığı düşünülmekteydi. Ancak bu tarihte devamlı hemodiyaliz tedavisi gören hastaların çoğunda beyin hastalıkları görülmesiyle, alüminyumun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi ile ilgili araştırmalar başlamıştır.

Devamlı diyaliz tedavisi gören hastaların çoğunda, diyaliz demansı (diyaliz dementia), diyaliz ensefalopati sendromu ve Alzheimer hastalığı, kemik yumuşaması (diyaliz osteomalizisi) ve adinamik kemik hastalığı gibi hastalıklara neden olduğu bulunmuştur.

Alüminyum kalsiyum metabolizmasını etkilediği, özellikle kalsiyumun renal itrahını arttırdığı, kemik rezorpsiyonunun artması ile kalsiyumun kemikten uzaklaştığı ve yerine alüminyumun biriktiği, dolaşıma geçen kalsiyumun ise, paratiroit hormo sekresyonunu inhibe ettiği gösterilmiştir. Alüminyumun kemiklerde birikmesi ile kemik dokusunu meydana getiren hücrelerin faaliyeti engellenerek kemik teşekkülünün hızının azaldığı ve kemikleşmenin bozulduğu, sonuçta kemikte lezyonların görüldüğü bildirilmiştir. Kronik hemodiyaliz hastasında görülen mikrositik hipokromik anemiden de bu element sorumlu tutulmuştur. Alüminyumun hemoglobin sentezini inhibe ettiği gösterilmiştir. Hemodiyaliz hastalarında ve kronik böbrek yetersizliği olan hastalarda, paratiroit karsinoması ilk defa 1982'de rapor edilmiştir. Daha sonra bu konuda İngiliz ve Japon Literatüründe birkaç çalışma görülmüştür.

Alüminyumun organizmaya giriş yollarından en önemlisi sudur. Alüminyum sulara kaya yataklarından sızar. Düşük pH'larda çözündüğü için özellikle asitli sularda bulunur. Sularda bu elemente ilaveten ve bu element gibi kaynağa, mevsime ve işlem farklılığına bağlı olarak değişen miktarlarda çözünmüş organik ve inorganik maddeler, partiküller, mikroorganizmalar ve projen maddeler bulunur. Bu maddeleri elimine etmek için, sulara birtakım maddeler ilave edilir ve çeşitli işlemler uygulanır. İlave edilen maddelerden biri de flokülan olarak kullanılan alüminyum sülfattır.

Alüminyumun organizmaya bulaşma kaynaklarından bir diğeri de daha önce belirtildiği gibi, diyaliz solüsyonlarında kullanılan hammaddelerdir. Bu elementin fosfat bağlayıcı kapasiteleri nedeni ile hiperfosfatemi ve peptik ülseri olan hastaların tedavisinde alüminyum hidroksit içeren antiasitler kullanılmaktadır. Böbrek fonksiyonları normal olan ve peptik ülseri olan bir hastada uzun süreli alüminyum içeren antiasit kullanımı sonucu, kemiklerde alüminyumun biriktiği rapor edilmiştir.

Antiasit ve fosfat bağlayıcı jellerin dışında ilaçların birçoğu alüminyum içerir. Bunların bazıları analjezikler (tamponlanmış aspirinler), antidiyaretikler, hemoroit preparatları ve

Antepsin (karfat) gibi antiülseratif ilaçlardır. Sitrat bileşiklerinin de alüminyum absorpsiyonunu arttırdığı bildirilmiştir [16].

Alüminyumun yüksek alımları gıdalar, soluma ve deri teması yollarıyla mümkün olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarının uzun süreli alımı ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir, örneğin: Merkezi sinir sistemine zarar, demans, hafıza kaybı, halsizlik, ciddi titreme gibi.

İyice bölünmüş alüminyum ve alüminyum oksit tozunun solunmasının pulmoner fibrosise ve akciğer hasarına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu etki, Shaver Hastalığı olarak bilinmektedir, silis ve demir oksitleri içeren solunmuş havanın varlığı ile karmaşıklaşmaktadır [17].

İçme sularındaki alüminyum miktarının ham sudaki alüminyum miktarının yanı sıra, koagülant olarak kullanılan alüminyum tuzlarının miktarına ve alüminyum floklarının filtrasyon etkinliğine bağlı olduğu bilinmektedir. Gereğinden fazla ve bilinçsizce kullanılan alüminyum tuzları, içme sularında alüminyum değişimlerini artırmaktadır [18]. Ayrıca bazı Japon gıda maddelerinde alüminyum tayini yapılmış olup bulunan değerler Tablo 2.1'de verilmiştir [12].

Tablo 1. 1. Bazı gıdalardaki alüminyum miktarları

Gıda isimleri	Alüminyum içeriği µg/g	Gıda isimleri	Alüminyum içeriği µg/g
Parmesan	20	Avokado	3,9
Enginar	1,1	Kavun	0,2
Turp	2,6	B. Lahanası	4,2
Ispanak	9,7	Midye	270
Şeker	4,2	Pirinç	1,1
Yoğurt	1,5	Sığır eti	1,0

Araştırmalar trietilalüminyum, triizobutilalüminyum, etilalüminyum diklorür vb. gibi bazı organometalik alüminyum bileşiklerinin kanserojenik olduklarını ortaya koymuştur [19].

Kronik böbrek yetmezliği olan hastalar özellikle diyaliz hastaları alüminyum birikimi riski taşırlar. Alüminyumun birikiminin nedeni klirensin azalması, alüminyum içeren fosfor bağlayıcı ilaçlar ve özellikle diyalizat ile yüksek alüminyum transferidir. Alüminyum eritropoietine dirençli anemi, diyaliz defansı şeklinde merkezi sinir sistemi değişiklikleri yanı sıra düşük dönüşüm hızlı kemik hastalığına da yol açar. Hastalar yaygın kemik ve eklem ağrılarından yakınırlar, kas güçsüzlüğü ve spontan kırıklar görülebilir [20].

1.5. Alüminyum Türlerinin Tayini İçin Yapılan Çalışmalar

Alüminyumun tayininde, gravimetrik, kromatografik, titrimetrik, polarografik, radyokimyasal ve X-ışını metotları, İndüktif eşlemeli plazma atomik emisyon spektrometrisi, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi, spektrofotometrik metotlarla birlikte analitin gözlenebilme sınırının yükseltilmesi amacıyla çeşitli zenginleştirme yöntemleri gereklidir.

Literatürde alüminyumun spektrofotometrik tayini için birçok reaktif bulunmaktadır. Bunlar arasında alüminon, eriokrom siyanin R, kromo azurol S, alizarin, 8-hidroksikinolin, ksilenol orange, tetrahidrazon SN, ferron, hematoksilin, pirokatekol viyole, metiltimol mavisi, bromopirogallol kırmızısı (n-tetradesiltrimetil amonyum bromür) bulunmaktadır [21].

Bloom ve ark. atomik absorpsiyon ve emisyon yöntemleri kullanarak su örneklerindeki toplam alüminyumun direkt tayinini gerçekleştirmişlerdir. Alüminyum tayini için daha duyarlı olan atomlaştırıcı olarak grafit fırın tekniğini kullanmışlardır. Sulu örneklerde alüminyumun atomik emisyon ölçümleri çoğunlukla indüktif eşleşmiş plazma kullanılarak başarılmıştır. Alev emisyon düşük duyarlılık nedeniyle alüminyum analizlerinde nadiren kullanılmıştır.

Alüminyum tayinlerinde organik reaktifin alüminyumla reaksiyonu sonucu oluşan Alüminyum-Organik kompleksi tarafından ışığın absorplanıp ölçülmesi çok yaygındır. 'Moleküler absorpsiyon yöntemleri' adı altında kategorize edilen bu yöntemler eser türlerin su kalite analizleri alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Absorpsiyon pH'deki değişimlere duyarlıdır. Bu yüzden analitik çözeltiler alüminyum kompleksinin maksimum absorbansının olduğu pH değerine de çoğunlukla tamponlanır. Reaktifler alüminyum için spesifik değildir. Ayrıca diğer katyonlarla da reaksiyona girebilirler. Çevresel örneklerde demir çoğunlukla ciddi girişimlere sebep olmaktadır. Katyon girişimi çoğunlukla ya girişim yapan iyonun kompleksine diğer reaktifin eklenmesi ya da kompleksleştirici madde kullanarak girişim yapan iyonun organik faza ekstraksiyonu ile en aza indirilir. Reaksiyon çözeltisinin pH değerinin ayarlanması ile girişim yapan türlerin etkisi en aza indirilir. Ayrıca organik bileşikler reaksiyondan önce yükseltgenme ile ortadan kaldırılabilir. Alüminon, eriokrom siyanin R ve pirokatekol viyolet alüminyum tayinlerinde kompleksleştirici madde olarak kullanılmaktadır [22].

Bohrer ve Gioda [22] yoğun tuz içeren ortamlardaki alüminyum on-line olarak matriksten ayrılıp zenginleştirildikten sonra kromo azurol S ile kompleks oluşturulup spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu metot diyaliz çözeltilerine uygulanmıştır.

Bulut ve Aslan [23] su ve diyaliz sıvısı örneklerinde düşük miktarda bulunan alüminyumu 8-hidroksikinolin-kobalt (II) ile birlikte çöktürüp çökeleği der HNO_3'te çözmüş ve selüloz nitrat membran filtreden süzmüş, membran filtre derişik HNO_3'te çözülmüş daha sonra eriokrom siyanin R ile kompleks oluşturulup UV-VIS spektrofotometrede tayin edilmiştir.

Veber ve arkadaşları [24] diyaliz sıvısında eser miktarda bulunan alüminyum ve bakırı doğru ve duyarlı bir şekilde ng/cm^3 seviyesinde tayin etmişlerdir. Şeleks-100 iyon değiştirici reçinesi ile dolu kolonda pH 4'te ayırma ve zenginleştirme gerçekleştirilip ETAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir.

Komarek ve Kuban [6] sürekli sıvı ekstraksiyonu yöntemini kullanarak diyaliz sıvısında bulunan alüminyumu ayırıp ETAAS ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırı 0,3 ppb olarak bulunmuştur.

Hongzhen ve arkadaşları [25] doğal su örneklerindeki toplam monomerik alüminyumu EBBR ile pH 4,5-8'de ve labil monomerik alüminyumu ise morin ile pH 4'te florometrik olarak tayin etmişlerdir

Rodrigues ve arkadaşları [26] diyaliz sıvısında bulunan alüminyumu Eriokrom siyanin R ile kompleks oluşturulup FIA yöntemiyle analiz edilmiştir.

Güray ve ark. [21] Al^{3+}'ün tayini için seçici ve duyarlı yeni bir spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem pH 4'te 2,2/3,4-tetrahidroksi-3/-sülfo-5/-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN) ile Al^{3+} arasındaki turuncu renkteki kompleks oluşumuna dayanmaktadır.

R. F. Fleming ve R. M. Lindstrom [27] nötron aktivasyon cihazı ile alüminyumun tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin doğruluğu yüksek saflıktaki kristal safirin analizinde gösterilmiştir.

Shuping BI ve Zhengjiang ZHANG [28] asılı damla civa elektrotta Al(III) -1,2-dihidroksiantrakinon-3-sülfonik asit kompleksinin a.c. osilopolarografik adsorptif dalgasını kullanarak, doğal sular ve içme sularındaki alüminyumun tayini için basit ve hızlı bir yöntem uygulamışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 1.10^{-6} mol L^{-1} olarak verilmektedir.

Kamino ve ark. [29] yüzey aktif maddeler varlığında m-karboksifenilfloron ile alüminyum arasındaki renkli reaksiyonu temel alan bir spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Spektrofotometrik ölçümler pH 8,7-9,2 aralığında yapılmıştır.

Komersova ve ark. [30] arsenazo (III) kullanarak, voltametrik adsorptif sıyırma yöntemi ile alüminyum (III)'un tayinini gerçekleştirmişlerdir. Alüminyumun eser miktarlarının tayini için bu yeni analitik yöntem, asılı cıva damlası elektrodu üzerine bir azo boyarın biriktirilmesine dayanmaktadır. Gözlenebilme sınırı $3,7x10^{-8}$ mol. L^{-1} olarak bulunmuştur.

Carpani ve ark. [31] sentetik hidrokalsit örneklerinde alüminyum ve nikelin hızlı tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem ksilenol oranj (XO) ve EDTA ile kompleks

oluşumuna dayanmaktadır. Bu yöntemde alüminyum derişiminin 0,14-1,8 µg/mL olduğu aralıkta kalibrasyon grafiği doğrusaldır. Standart ekleme yöntemi kullanılarak oldukça iyi doğruluk ve geri kazanma değerleri elde etmişlerdir.

Røyset [32] katyonik yüzey aktif maddeler ve eriokrom siyanin R kullanarak doğal sulardaki alüminyumun tayini için akış enjeksiyonlu spektrofotometrik metot üzerinde çalışmıştır.

Zhou [33] lantanit katyonları ve berilyum matriksli ortamda alüminyumun seçici tayini için bir spektrofotometrik yöntem önermiştir. Yöntem, pH 2,6'da Al^{3+} ile ksilenol oranjın seçici reaksiyonuna dayanmaktadır.

Müller ve arkadaşları [34] ambalaj malzemeleri ve yemek kaplarından gelen alüminyumun, günlük alüminyum alımına katkısını incelemişlerdir. Meşrubat, gıdaların pişirilmesi, depolanması sırasında, pişirme kapları ve ambalaj malzemelerinden alüminyum alımının grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemi kullanarak tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Klaus ve Quade [35] gıdalarda alüminyum tayinini fotometrik yöntemle gerçekleştirmişleridir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 1-2 mg/L'dir.

Liu ve ark. [36] pH 5,2'de yaptıkları çalışmada Solokrom Viyolet RS kullanarak a.c. osilopolarografi ile içme sularındaki alüminyum tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 2×10^{-7} mol.dm^{-3} ve bağıl standart sapması 5×10^{-5} mol.dm^{-3} için %2,2 bulunmuştur.

El-Kateb ve ark. [37] bakır-alüminyum alaşımlarındaki alüminyum derişiminin tayininde tek ve çift enerjili gama ışın yayım tekniğini temel alarak yaptıkları bir nükleer ölçümdür.

Sivaramaiah ve arkadaşları [38] sulu çözeltilerde alüminyumun tayini için basit ve duyarlı spektrofotometrik bir yöntem geliştirmişlerdir. Kompleksleştirici reaktif olarak da 2,4-dihidroksibenzaldehid kullanarak alüminyumun türev spektrofotometrisi

üzerinde çalışmışlardır. Yöntem silikat ve karbonat minerallerinin bulunduğu örneklerde alüminyum tayini için uygulanmıştır.

Idriss ve arkadaşları [39] portland ve klinker çimentosu içinde alüminyum oksidin direkt spektrofotometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma alüminyumun direkt spektrofotometrik tayini için pH 3,8'de Al^{3+} ile Quinizarin (QUIN) arasındaki kompleksin oluşumuna dayanmaktadır.

Satienperakul ve Liawruangrath [40] musluk suyundaki alüminyumun tayini için akış enjeksiyonlu spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem asidik ortamda Al^{3+} ile piridoksal salisilo hidrazonun (PSH)'un kompleks oluşumuna dayandırılmıştır. Musluk suyundaki alüminyum miktarı 0,08-0,29 mg/L aralığında bulunmuştur.

2. BÖLÜM

BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ

2.1. Eser Analiz ve Birlikte Çöktürme Yöntemi

Teknolojinin gelişmesiyle sanayileşme ve hızlı nüfus artışının sebep olduğu toprak, su ve hava kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyada çalışılan en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Eser element terimi, genel olarak mg/L veya µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Kimyanın en önemli dallarından biri haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [41-42].

"Eser Derişim" olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940'lardan önce, $\%10^{-1}$-10^{-2}, seyrek olarak da $\%10^{-3}$ eser derişim olarak kabul edilirken, 1950' lerde $\%10^{-3}$-10^{-5}, 1965'lerde ise $\%10^{-6}$-10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını

vermiştir. Bugünki yaygın kullanım ise $\%10^{-2}$-10^{-6} derişim aralığı **eser**, $\%10^{-6}$'nın altındaki derişimler de **ultra eser** olarak bilinmektedir [43].

Bir sulu çözeltide 1 mg/L' den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme teknikleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle zor veya mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile eser elementlerin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır.

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yönteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser metal iyonu derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde cihazdan alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişime sahip eser elementleri farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması başka bir eser analiz problemi olup "matriks etkisi" adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu göz önüne alınarak, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden biridir. Yukarıda sözü edilen konuları da kapsamak üzere, eser element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser metal iyonlarının tayininde şu problemlerle karşılaşılır [44-45].

1. Çok düşük miktardaki başlangıç örneğinde; ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,

2. Eser element derişiminin, doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük derişimde olması,
3. Ortamdaki girişimleri önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için, analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması,
4. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması.

2.2. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Zenginleştirme yöntemleri vasıtasıyla eser ağır metal iyonları bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir

Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözeltide kalır (Makro-mikro ayırma).
2. Eser bileşenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır (Mikro- Makro ayırma).
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma).

Eser analizinde, özellikle ikinci uygulama sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıdaki kolaylıklar sağlanmış olur.

Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar.

2.3. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizi için en yaygın kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda incelenmiştir.

2.3.1. Özütleme

Bu yöntem, basitliği, hızlı ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir.

2.3.2. İyon Değiştirme

Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 103-105 büyüklüğündedir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır.

2.3.3. Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

2.3.4. Uçurma

Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Ancak metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS'de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için) uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir.

2.3.5. Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Eluat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur

2.3.6. Birlikte Çöktürme

Bu yöntemde, sıvı fazda çözünen maddeleri, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsetme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Birlikte çöktürmede oluşan çökelek, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek olarak da adlandırılır. Bu çökelek oluşurken istenilen eser element çözeltiden çökelek üzerine adsorblanır. Toplayıcı çökelekler inorganik veya organik esaslı olabilir. Bazı elementler, her iki durumda da grup şeklinde veya spesifik olarak çözeltiden izole edilebilir.

2.4. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Geleneksel çöktürme teknikleriyle bir sulu çözeltide 1 mg/L'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşiğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır.

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltideki eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementlerin toplayıcı çökelek üzerinde toplanmaları başlıca üç farklı olay sonucu gerçekleşir. Bunlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.4.1. Birlikte Çöktürmenin Mekanizması

Birlikte çöktürme olayının mekanizması genellikle karışık kristal oluşumu, hapsetme ve adsorpsiyon ile açıklanmaktadır.

Karışık kristal oluşumu (inclusion), birlikte çöken iyonların, toplayıcı çökeleğin kristal örgüsünde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde açıklanır. MR ve TR bileşiklerinin izomorf ve kristal yapı sabitleri (veya M ve T'nin iyon yarıçapları) birbirinden çok farklı olmadığı zaman, matriks çökeleği MR'nin iyonik kristal yapısındaki M matriks iyonu (M, T) R karışık kristalini oluşturmak üzere aynı işaretli T iyonu ile yer değiştirir. Karışık kristaller oldukça farklı boyutlardaki iyonlar ile de oluşturulabilir. Fakat bu durumda birlikte çöktürülen iyonların miktarı sınırlıdır. Bu karışık kristallerden birinci türdekiler "izomorf karışık kristaller", ikinci türdekiler ise, "anormal karışık kristaller" olarak adlandırılırlar. M ve T'nin yüklerinde bir farklılık

olduğu zaman karışık kristal oluşumu için örgü boşlukları veya zıt yüklü iyonların eş zamanlı yer değiştirmesi söz konusu olmaktadır. Karışık kristal oluşumuna bir örnek $BaSO_4$ toplayıcı çökeleği ile eser Pb'un birlikte çöktürülmesi verilebilir.

Hapsetme (occulusion), birlikte çöktürme olayında yer alan toplayıcı çökelek kristalinin hızlı büyümesi sırasında çökelek yüzeyinde ve çökelek tabakaları arasında eser iyonların adsorplanması veya hapsedilmesi ile meydana gelir. Bazen çözücü molekülleri de çökelek içinde mekanik olarak yakalanır. Hapsetme oluşumu için büyük kristal çökeleklerden çok kolloidal çökelekler ve yavaş çöktürmelerden çok da hızlı çöktürmeler daha uygundur. Aksi takdirde yavaş çöktürmeler genellikle hapsetmeyi önler ve saf çökeleklerin oluşumuna izin verir.

Yüzey adsorpsiyonu, zıt yüklü iyonlar tarafından tamamen sarılmayan kristal yüzeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yüzeyin yüklü olmasına dayanır. Yüzeydeki bu yük, çözeltideki zıt yüklü iyonları, özellikle de kristal iyonları çeker. Eğer çözeltideki ortak iyonlardan birisi mevcutsa, bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötraliteyi sağlamak için de adsorplanır. Örneğin; $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar.

2.4.2. Toplayıcı Çökelekler ve Özellikleri

Büyük yüzeyli toplayıcı çökelekler, birlikte çöktürmeyle oluşturulur. İnorganik veya organik karakterli olabilir. Toplayıcı çökeleğin inorganik veya organik karakterli olması durumunda, her iki halde de grup şeklinde veya spesifik olarak bazı elementler çözeltiden ayrılabilir. Analiz basamağında grup biriktirilmesinin tercih edilebilmesi için, aynı anda çok elementin tayin edilmeye müsait olması gerekmektedir. Genel olarak birlikte çöktürme yönteminde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligantlar) olarak iki reaktif türü kullanılır. Birinci tür reaktifler anyonik kompleksler yapan SCN^-, Cl^-, Br^- gibi ligandlar olabilir. Diğeri ise suda az çözünen veya hiç çözünmeyen organik bileşiklerdir. Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla, birlikte çöktürme yönteminde kullanılan toplayıcı çökeleklerle başarılı çalışma yapmak için bu çökeleklerin şu özelliklere sahip olması gerekir:

1. Oluşan çökelek kolayca süzülebilmeli ve yıkanabilmelidir.
2. Özellikle yöntem, emisyon yöntemleriyle birlikte kombine olarak kullanılırsa, çökelekten spektral tampon, spektral taşıyıcı ya da iç standart olarak yararlanılmasına dikkat edilmelidir.
3. Eser elementlerin tamamını çöktürmek için gerekli çökelek miktarı çok küçük ve aynı zamanda süzme, santrifüjleme ve diğer çalışmalar sırasında zorlanılmaması için yeteri kadar büyük olmalıdır.
4. Çökelek analiz basamağında bozucu bir etki göstermemeli veya analiz öncesinde kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

Bu sayılan özelliklere sahip olan toplayıcı çökelekler, sulu örnek çözeltilerinde şu dört farklı yöntemden birisi ile oluşturulur:

1. Örnek çözeltide miligram düzeyinde bulunan element üzerine çöktürücü reaktifin ilavesiyle,
2. Örnekte bulunan eser elementlerden daha büyük çözünürlüğe sahip matriks elementin kısmi çöktürülmesiyle,
3. Bir inorganik veya organik çöktürücüyü takiben bir toplayıcı elementin ilavesiyle,
4. Suda çözünmeyen bir organik çöktürücünün su ile karışan bir organik çöktürücüde çözülüp, sulu ortama ilavesiyle.

Seçilen uygun bir toplayıcı çökelek türü bu yöntemlerden uygun olan birisi ile oluşturulup, eser elementler çökelek üzerinde toplandıktan sonra, toplayıcı çökelek süzme veya santrifüjleme ile örnek çözeltiden ayrılır. Bunu takiben çökelek su veya uygun bir çözeltinin küçük miktarlarıyla yıkanır. Çökelek kurutulduktan sonra optik emisyon spektroskopisi, X-ışını floresans spektroskopisi ya da aktivasyon analizi uygulanır veya çökelek az miktardaki seyreltik mineral asitler ya da organik çözücüler ile çözüldükten sonra çözelti analiz teknikleri uygulanır [46].

2.5. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Teorik olarak sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi düşünülebilir. Ancak pratikte aşağıda açıklanan bir takım sınırlamalar vardır [47].

Element Kaybı: Eser elementlerin, zenginleştirilmesinde geri kazanma değeri, ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle %100'den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olamayan ayırma, araştırıcının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilmektedir.

Kirlenme: Ayırma sırasında örneğe, değişik kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğer cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek " kör deneme " yapılır.

Tekniğin Basitliği ve Hızı: Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve daha fazla reaktife olan ihtiyacı arttırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini arttırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar.

Örnek Miktarı: Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı, örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultrasaf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı yaklaşık 0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL'dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kontaminasyon riskini arttırır.

3. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması temeli üzerine kurulmuş bir metottur. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o element önce atomlaştırılmalıdır. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki alev içine püskürtülmesi (alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, FAAS) ile ya da elektrotermal (ETAAS) olarak gerçekleştirilir.

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 4.1'de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde araştırılan analiz elementi üzerine, onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri, temelde aynı bileşenlere sahiptirler ve en önemli bileşenleri element atomlarının absorplayacağı ışını yayan primer ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomlarının oluşturulduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör ve ışın enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir [48].

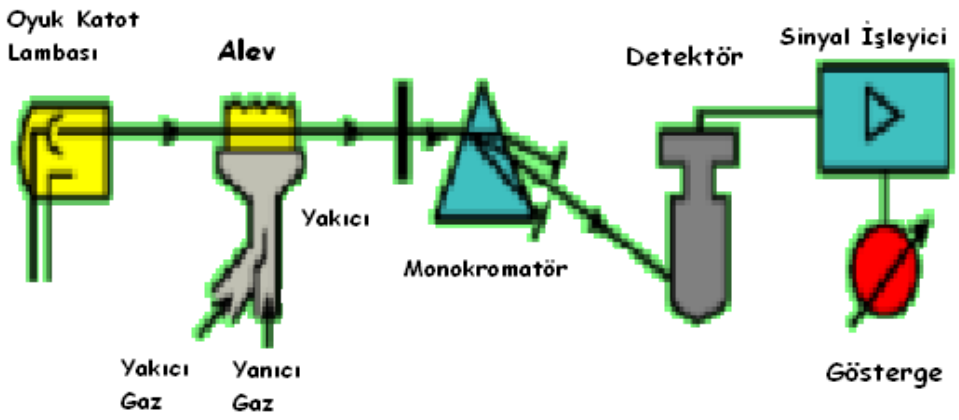
3.1.1.Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışık kaynakları, numunedeki atomların absorplayacağı ışınları yayan cihazlardır. Atomik absorpsiyon

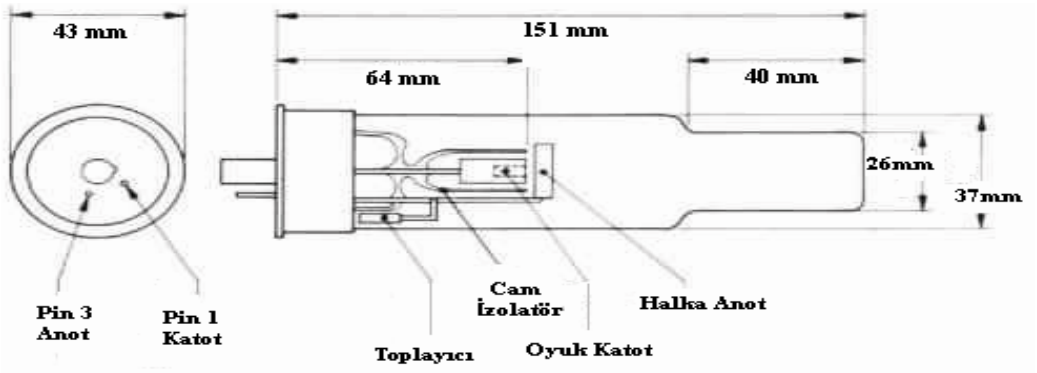
spektrometresinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır.

3.1.1.1. Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambası düşük basınçta neon veya argon gibi inert bir gazla doldurulmuş silindirik bir cam tüptür. Katot, yaklaşık 1 cm derinliğinde ve 1 cm çapında oyuk silindir biçiminde olup, ya analiz elementinin çok saf metalinden veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Anot ise nikel veya tungstenden yapılmış bir teldir (şekil 4.2).



Şekil 3.1. AAS'nin blok şeması[43]



Şekil 3.2. Oyuk Katot Lambas[43]

Elektrotlar arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA'lik bir akım oluşturulur. İnert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır.

3.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

3.1.1.4.Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

3.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır. Düşük basınç altında 1-2 mg analiz elementi ve boşalımı başlatan inert bir gaz (Ar, Ne, He gibi) içeren kuvartz veya cam bir tüpten yapılmıştır. Tüpe hızla değişen elektromanyetik alan uygulanarak yüksek frekans elde edilir ve inert gazın iyonlaşmasıyla boşalım başlar. Boşalımla oluşan elektronlar element atomlarıyla çarpışarak onları uyarmaları sonucu emisyon sağlanır. Elektrotsuz boşalım lambaları ile çalışılacak elementlerin, lamba sıcaklığında (500°C-1100°C) yeterli buhar basıncına sahip olması gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları özellikle iyodürleri kullanılır.

Elektrotsuz boşalım lambaları, emisyon şiddetleri yüksek ve Doppler genişlemesinin küçük olması, kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi üstünlükler gösterir.

3.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

3.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir [43].

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [48,49]. En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 3. 1. Alev türleri

Yanıcı gaz	Yükseltgen gaz	Ortalama sıcaklık ($^{\circ}$C)	Yanma hızı (cm sn^{-1})
Asetilen	Hava	2400	160-266
Asetilen	Nitröz Asit	2800	260
Asetilen	Oksijen	3140	800-2480
Hidrojen	Hava	2045	324-440
Hidrojen	Nitröz Asit	2690	390
Hidrojen	Oksijen	2660	900-3680
Propan	Hava	1925	43

3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılarda denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır:

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100-110˚C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200–700 ˚C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyle olur.(1800–2500˚C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100–200˚C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlılık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür [50].

3.1.3. Monokromatör

Monokromatörün başlıca görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışık kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Deneyler 0,2 nm'lik bant genişlinin pratikte bütün elementler için uygun olduğunu göstermiştir. AAS'de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

3.1.4. Dedektörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, art arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan oluşan bir vakum fotoseldir.

3.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

3.2.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır.

Çalışılan şartlarda, duyarlığı, bir elementin kalibrasyon eğrisinin eğimi olarak belirlemek için karakteristik konsantrasyon terimi kullanılır. Atomik absorpsiyonda duyarlık, özel olarak, analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen konsantrasyon olarak tanımlanmıştır.

3.2.2. Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak gerçek değerle aynı olmalıdır. Ancak, analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle, gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değerin gerçek değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir.

3.2.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

3.2.4.Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı %95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanır ve atomik absorpsiyon spektrometresinde kör numunenin sinyaline oranla analitik sinyalin büyüklüğü ile ilgilidir.

3.2.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim DL değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir. Tayin sınırı, ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen derişimdir. Sağlıklı tayinler için en az L.O.Q değeri kadar bir konsantrasyon gereklidir.

3.3. AAS İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Eğer bu dalga boyunda ortamda spektral girişim oluşturan başka element veya molekül varsa, girişimin olmadığı ve absorpsiyon şiddetinin yeterli olabileceği başka bir dalga boyu tercih edilir.

AAS'de kantitatif analiz, örnekteki tayin elementi derişiminin referans çözeltilerle karşılaştırıldığı bağıl bir metot ile gerçekleştirilir. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltiler hazırlanırken, tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absopsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları (çözelti ortamı, pH vb. gibi) ayarlanmalıdır.

AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

3.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert–Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimini bulunur.

3.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Beer kanununa göre absorbans, çözeltideki absoplayan tanecik derişimiyle orantılıdır. Fakat numune çözeltisindeki matriksten gelen bazı fiziksel ve kimyasal girişimler yanlış sonuçlar bulunmasına sebep olabilir. Numunedeki matriks tam olarak bilinmiyorsa, matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani numunedeki absorbans-derişim ilişkisi standart çözeltilerdekinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme metodu kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay ekseni kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyenin derişimini verir.

4. BÖLÜM

ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

4.1.Temel Kavramlar

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir hücrede bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve hücreyi I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Beer–Lambert eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile orantılıdır:

$$\log(I_o/I) = \varepsilon bC = A$$

A ile C arasında bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte derişim C, mol L^{-1}, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ε ,molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L $mol^{-1}.cm^{-1}$' dir. A ise absorbans adını alır. A'ya optik yoğunluk veya sönüm adları verilir. Derişimin g L^{-1} olarak kullanılması halinde A'yı C 'ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L $g^{-1}cm^{-1}$ olarak verilir. a, sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır, A = abC

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik, T adı verilir,

$$I_0/I=T=10^{-\varepsilon bC}$$

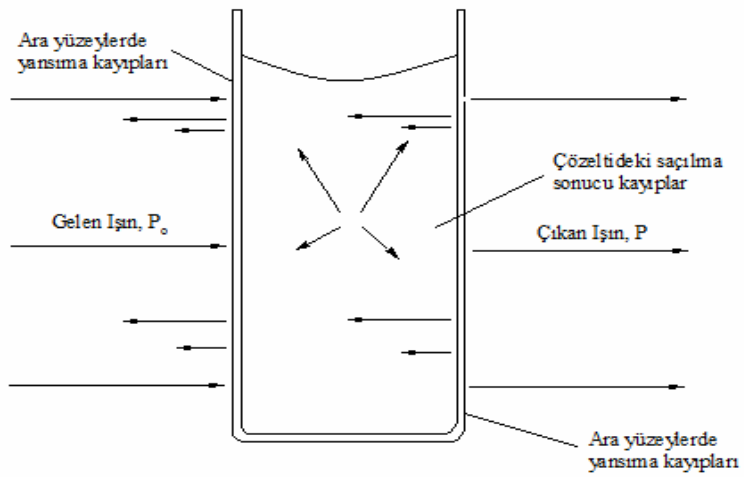
$$-\log(I_o/I) = -\log T = \varepsilon bC = A$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A= -\log T = \log(1x100)/(Tx100) = 2-\log \%T$$

şeklindedir ve % T, yüzde geçirgenlik adını alır. Normal olarak geçirgenlik ve absorbans ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarda ölçülemezler. İki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur. Ayrıca ışın şiddetinde, büyük moleküllerin ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir. Bu etkileri düzeltmek için analit çözeltiden geçen ışın gücü, genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır. Gerçek geçirgenlik ve absorbansa çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbans değerleri bu eşitlikten bulunur:

$$T = (P_{çözelti} / P_{çözücü}) = P / P_0$$



Şekil 4. 1. Yansıma ve saçılma kayıplarının gösterimi.[51]

Çözeltide, uygulanan dalga boyundaki ışığı absorplayacak birden fazla molekül varsa, A toplamsal bir değer olduğundan

$A=A_1 + A_2 + ... = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + ...$ eşitliği geçerlidir.

4.2. Beer Yasasının Karışımlara Uygulanması

Beer Yasası birden çok absorplayıcı madde içeren karışımlar için de geçerlidir. Türlerin birbirlerini etkilememesi koşuluyla, çok bileşenli bir sistemin toplam absorbansı

$A_{toplam} = A_1 + A_2 + ... + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + ... + \varepsilon_n bc_n$ olarak verilir.

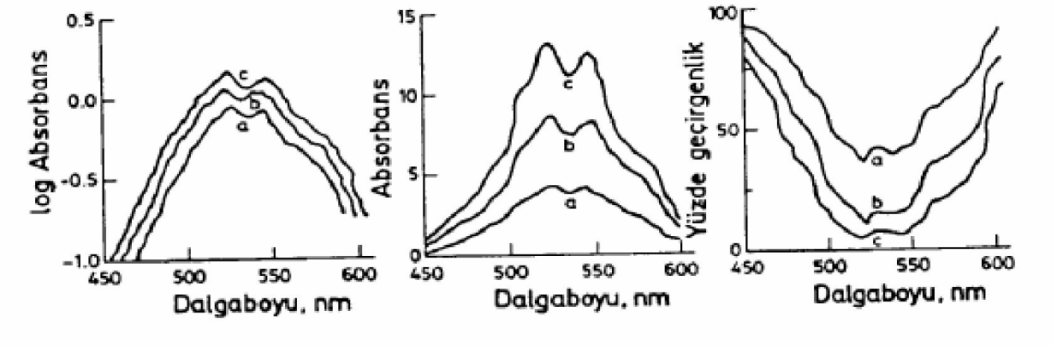
Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalga boyu değerinde olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması yani, örneğin homojen olması, ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde, her bir bileşenin, diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. Bu koşulların sağlanması halinde, A ile C arasındaki ilişki doğrusaldır. Genellikle C değerinin 0,01 M'dan daha küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır. Daha derişik çözeltilerde, moleküller arası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler A ile C arasındaki doğrusal ilişkinin bozulmasına neden olur. A ile C arasındaki bağıntıda orantı katsayısı aslında ε değil, $\varepsilon n/(n^2+2)^2$'dir ve ancak seyreltik çözeltilerde $n/(n^2+2)^2$ değerinin derişimle değişimi ihmal edilebilir. Derişim arttıkça çözeltinin kırılma indisi, n, artar ve $n/(n^2+2)^2$ değeri azalır. Bu etki nedeniyle derişik çözeltilerde A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif yönde sapmalar ortaya çıkar. Beer-Lambert eşitliğinde sapmalara yol açabilecek bir başka faktör ise, örneğe gönderilen ışığın tam monokromatik olmaması veya örneğin ışık kaynağından gelen ışığa ek olarak dışarıdan kaçak ışığın gelmesidir. Bunu daha kolay anlayabilmek için örneğe iki ayrı dalga boyunda I_o ve I_o şiddetlerindeki ışığın geldiğini ve örneğin bu ışınları absorpladığını düşünelim. Bu durumda,

$$A = \log\left(\frac{I_0 + I_0}{I + I}\right) = \log\left(\frac{I_0 + I_0}{I_0 10^{-\varepsilon bC} + I_0 10^{-\varepsilon bC}}\right)$$

eşitliği geçerli olur. Eşitlikten görüldüğü gibi, örnek her iki dalga boyundaki ışımayı aynı miktarda absorpluyorsa, yani ε=ε ise, eşitlik tek dalga boyundaki eşitliğe indirgenir ve bu nedenle doğrusallıktan bir sapma gözlenmez. ε > ε ise ölçülen A, tek dalga boyu için ölçülmesi gereken değerden daha küçük olur ve doğrusal ilişkiden negatif bir sapma ortaya çıkar. ε < ε olması durumunda ise bu sapma pozitiftir. Bir spektrofotometrede ışık kaynağından çıkan polikromatik, yani çok dalga boylu ışık demetinden monokromatör adı verilen düzenek yardımı ile monokromatik, yani tek dalga boylu ışık seçilir ve bu ışık ince bir aralıktan geçirilerek örneğe gönderilir. Işık ne kadar dar bir aralıktan geçirilirse istenilen dalga boyundaki ışık o kadar saf olarak elde edilir. Aralığın fazla açılması halinde istenilen dalga boyu ile beraber buna yakın değerlerdeki dalga boyları da örneğe gönderilmiş olur. Örneğe gönderilen ışık, geniş bir dalga boyu aralığı içeriyorsa, dalga boyu aralığının kenarlarındaki kısmı, merkezdeki kısmından daha az absorbans değerlerinin ölçülmesine neden olur. Böylece, Beer-Lambert eşitliğinden negatif sapmalar ortaya çıkar. İncelenen örnekte disosyasyon, asosyasyon, polimerleşme, kompleks oluşumu gibi dengelerin oluşması ile de Beer-Lambert eşitliğinden sapmalar ortaya çıkar. Sistem her iki türü de içeriyor ve pH'nin tamponlamadığı bir çözeltide inceleniyorsa, Beer-Lambert eşitliğinden sapmalar olur.

Bir dengede ışığı absorplayan türlerin ışığı absorplama miktarlarının eşit olduğu bir dalga boyu da bulunabilir. Bu dalga boyuna izobestik nokta adı verilir. Ölçümlerin bu dalga boyunda yapılması ile dengede bir türden diğerine geçiş olsa bile, Beer-Lambert doğrusal ilişkisi elde edilir. İncelenen maddenin floresans özelliğine sahip olması, aynen kaçak ışık gibi etki yapar. Ölçüm sırasında ışığı absorplayan türün fotokimyasal bir tepkimeye girerek bozunması da istenmeyen bir durumdur. Her iki olay da A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif sapmalara neden olur. Maddenin incelendiği çözücünün değiştirilmesi ile hem absorbans değeri hem de maksimum dalga boyu değeri değişir. Sıcaklık değişmeleri de ölçümlerde hatalara neden olabilir.

Ölçülen absorbans, A, değerlerinin dalga boyuna karşı grafiğe geçirilmesi ile söz konusu maddenin absorpsiyon spektrumu elde edilir. Ölçümlerde elde edilen log A veya %T değerleri de dalga boyuna karşı grafiğe geçirilebilir. Aşağıdaki şekilde bu üç tür absorpsiyon spektrumu için örnekler görülmektedir.



Şekil 4. 2. Üç farklı ölçüm çeşidi için absorpsiyon spektrumları[51]

Beer-Lambert eşitliğine göre, A-C doğrusal ilişkisinin sağlanması için, absorbansın dalga boyu değerlerindeki küçük değişmelerden pek fazla etkilenmediği bir dalga boyunun seçilmesi gerekir. Bu da ölçümlerin absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu değerlerinde yapılması ile sağlanır.

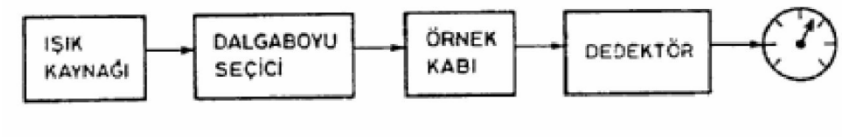
Absorpsiyon ölçümleri sırasında karşılaşılan bir başka güçlük ise, incelenen örneğin geçirgenliğinin çok az veya çok fazla olduğu zaman ortaya çıkar. Geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki logaritmik olduğundan, T'nin ölçümünde yapılacak bir hata (ΔT) hesaplanan C değerlerinde oldukça büyük bağıl hataya neden olur.

$$\Delta C/C = (0.434 / T \log T)\ \Delta T$$

eşitliği ile hesaplanacak bu hata, görüldüğü gibi ölçülen T değerine de bağlıdır. $\Delta C/C$'nin T'ye karşı grafiğinin incelenmesi, aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi, uygulamada ölçümlerin T= 0,2-0,7 arasında yapılması ile bağıl hatanın en aza indirilmesi mümkün olduğunu göstermektedir. Bağıl hatanın en az olduğu T değeri ise 0.368'dir.

4.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometrede düzeneği aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi başlıca; ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi, dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.



Şekil 4. 3.UV-VIS spektrofotometresinin şematik gösterimi.

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri ve giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir.

4.3.1. Işık Kaynakları

UV-VIS bölgede D_2, W, H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık, siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 K'de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mm Hg) H_2 veya D_2 gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Bu lambalar, 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D_2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H_2 lambasına göre çok daha fazladır. UV-VIS bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilecek bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı, Xe-ark lambasıdır. Bundan başka cıva buhar lambası da her iki bölgede ışıma yapabilen bir ışık kaynağıdır. Cıva buhar lambası, sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir. Ksenon ve cıva lambaları, daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar.

4.3.1.1. Döteryum ve Hidrojen Lambaları

Ultraviyole bölgede döteryum veya düşük basınçtaki hidrojenin elektriksel uyarılması ile sürekli spektrum elde edilir. Bu tip modern lambaların çoğu döteryum içerir ve düşük potansiyel tipi olup, ısıtılan oksit kaplanmış tel ile metal elektrot arasında elektrik arkı oluşur. ısıtılan tel 40 V uygulandığında doğru akım oluşturmak üzere elektron verir; sabit şiddet elde etmek için sabit güç kaynağı gereklidir. Döteryum ve hidrojen boşalım lambalarının önemli bir özelliği iki elektrot arasındaki deliğin şeklidir. Bu delik, ışının dar bir yol üzerinde ilerlemesini belirler. Sonuçta 1-1,5 nm çapında şiddetli bir ışın topu elde edilir. Döteryum hidrojene göre daha büyük ve daha şiddetli ışın topu verir, bu nedenle yaygın olarak kullanılır. Hem hidrojen ve hem de döteryum lambaları 160 ile 375 nm aralığında sürekli spektrumlu ışın verirler. Daha uzun dalga boylarında (>400 nm), bu lambalar sürekli spektrumun üstüne binmiş atomik çizgiler oluştururlar. Birçok uygulamada, bu çizgiler sorun çıkarırlar; ancak bu çizgiler absorpsiyon cihazının dalga boyu ayarı için kullanılabilirler. Cam 350 nm'nin altında şiddetli absorpsiyon yaptığı için döteryum ve hidrojen lambalarda kuvars pencereler kullanılmalıdır.

4.3.1.2. Tungsten Telli Lambalar

Görünür bölge ve yakın infrared bölge için en yaygın olarak kullanılan lamba tungsten telli lambalardır. Bu lambaların enerji dağılımı siyah cisim ışımasına benzemektedir ve sıcaklığa bağlıdır. Birçok absorpsiyon cihazında, telin çalışma sıcaklığı 2870 K'dir. Bu nedenle enerjinin büyük bir bölümü infrared bölgede yayınlanmaktadır. Tungsten telli lamba spektrumun 350 ile 2500 nm aralığında kullanılabilir. Kararlı bir ışın şiddeti için potansiyelin çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. İstenen kararlılığı elde etmek için, genellikle sabit potansiyel transformatörleri veya elektrik potansiyel regülatörleri kullanılmaktadır. Alternatif olarak, bu lambalar kararlı potansiyel sağlayan, iyi bakımlı, 6 V'luk akülerle beslenebilir.

Tungsten/halojen lambalarının ömrü halojensiz lambaların ömründen iki kat fazladır. Ömrünün uzun olmasının nedeni; lambanın gaz fazına geçen ve lambanın ömrünü azaltan tungstenin iyotla reaksiyon vermesidir; ürün uçucu WI_2'dir. Bu bileşiğin

molekülleri tele çarptığında, bozunur ve tungsten yeniden ortaya çıkar. Tungsten/halojen lambaları belirgin olarak daha yüksek verimlidir ve spektrumu ultraviyole bölgelere kadar gider. Bu nedenle, bu lambalar birçok modern spektroskopik cihazda bulunmaktadır.

4.3.1.3. Ksenon Ark Lambaları

Bu lambalarda, ksenon atmosferinden geçen elektrik akımı şiddetli ışın oluşturur. Spektrum 200 ile 1000 nm arasında süreklidir ve 500 nm civarında en yüksek şiddete ulaşır. Bazı cihazlarda, lamba bir kapasitörden düzenli boşalmalarla kesikli çalışır; böylece yüksek şiddet elde edilmektedir.

4.3.2. Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene dedektör adı verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir.

Bir absorpsiyon spektrumundaki değişmelerin sadece incelenen örneğin özelliği olduğundan emin olabilmek için, absorbans ölçümünün yapıldığı her dalga boyunda kaynaktan yayılan ışığın eşit şiddette ve dedektörün duyarlığının her dalga boyunda aynı olması istenir. Bu yüzden kaynağın şiddetinin az olduğu ve dedektörün duyarlığının düşük olduğu dalga boylarında ışığın geçtiği aralık geniş tutulur ve daha şiddetli ışık elde edilir. Ancak bu durumda, ışığın bant genişliği büyük olduğu için monokromatiklikten sapmalar olur. Günümüz elektronik teknolojisini kullanarak fotoçoğaltıcı dedektörlerle çok düşük şiddetteki ışıma söz konusu olduğunda bile, fotonları tek tek saymak mümkündür. Foton sayma adını alan yöntem spektrofotometrik uygulamalarda giderek daha yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Daha hızlı bir dedektör türü; fotodiyot dizisidir. Fotodiyot dizisi ile birçok dalga boyu değerlerinde, aynı zamanda ve çok hızlı bir biçimde ölçüm yapmak mümkündür. Bu nedenle özellikle

bilgisayarlı spektrofotometreler kullanılmaktadır. Fotodiyot dizisindeki her bir fotodiyot, farklı dalga boyundaki ışığın şiddetini ölçebilmektedir. Bu tür dedektörlerin kullanıldığı spektrofotometrelerde dalga boyu seçicisi, diğer uygulamalarda olduğu gibi ışık kaynağı ile örnek arasına değil, örnek ile dedektör arasına yerleştirilir. Bu tür bir optik yerleştirmede, ışık kaynağından gelen ışığın tümü birden örneğe gönderilerek duyarlık arttırılmış olur.

4.3.3. Monokromatörler (Dalga Boyu Seçicileri)

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır.

4.4. Tek Işın Yollu Spektrofotometreler

En basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür, bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye, tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir.

4.5. Çift Işın Yollu Spektrofotometreler

Her dalga boyunda ″sıfır″ ve özellikle ″yüz″ ayarlarının yapılması, oldukça zaman alıcı bir işlemdir. Spektrofotometrede, monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işleme gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışın yollu spektrofotometreler denir [51].

5. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

5.1.Spektrofotometrik Çalışma Sonuçları

Bu çalışmada diyaliz sıvısında eser miktarda bulunan alüminyum iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için önce lantan(III) fosfat ile birlikte çöktürüldü sonra bu çökelek derişik HNO_3'te çözüldü ve katyon değiştirici reçine içeren kolondan geçirilerek fosfat iyonları ortamdan uzaklaştırıldı. Sonra 3 M HNO_3 ile kolondan elüe edilen çözelti pH 5'te kromo azural S ile kompleks oluşturularak UV-VIS spektrofotometrede tayini amaçlandı.

5.2.Kullanılan Aletler

UV-VIS Spektrofotometresi: Spektrofotometrik ölçümlerin alınmasında HITACHI marka 150–20 model çift ışın yollu UV–VIS spektrofotometre kullanıldı. Çalışmada 1 cm ışın yollu standart kare kesitli küvet kullanıldı.

pH metre: Örnek ve model çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

Santrifüj: Çalışmalar boyunca ALC marka PK 120 model santrifüj cihazı kullanıldı.

Analitik Terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları Precisa marka analitik terazide yapıldı.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca kullanılan saf suyun elde edilmesinde Elga marka saf su cihazı kullanıldı.

5.3. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

1000 ppm Lantan(III) çözeltisi: 0,3 g $La(NO_3)_3$ $6H_2O$ tartıldıktan sonra 100 mL'ye saf suyla tamamlandı.

3 M H_3PO_4 çözeltisi: Derişik H_3PO_4 (d: 1,679 g/mL, %85'lik) 5 mL alınıp 25 mL'ye saf suyla tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: 8,3 mL derişik HCl (d: 1,19 g/mL, %37'lik) alınıp saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

1000 ppm Al^{3+} stok çözeltisi: 1,4 g $Al(NO_{3)3}.9H_2O$ tartılıp saf suda çözülerek 1 M HNO_3 ile 100 mL'ye ile tamamlandı.

10 ppm Al^{3+} ara stok çözeltisi: 1000 ppm'lik stoktan 500 µL alınıp 50 mL'ye saf suyla seyreltilerek hazırlandı.

Kromo azurol S %1 (w/v) çözeltisi: 0,25 g kromo azurol S alınıp 25 mL saf suyla tamamlandı.

pH 6 tampon çözeltisi: 588,5 g NH_4CH_3COO saf suda çözüldü. 2.5 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilip 500 mL'ye saf su ile tamamlandı.

1 M HNO_3 çözeltisi: 6,93 mL derişik HNO_3 (d = 1,40 g/mL, %65'lik) alınarak saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

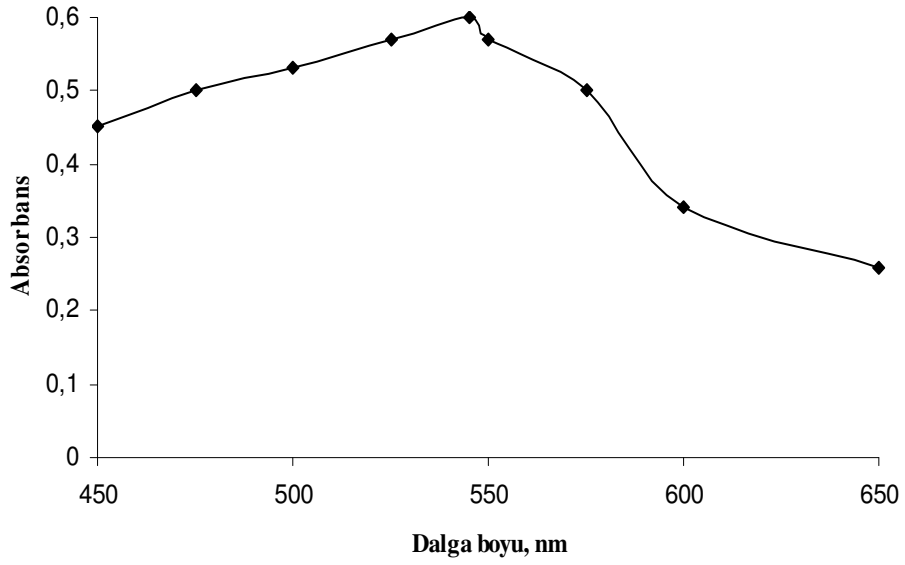
1M NaOH çözeltisi: Analitik saflıktaki katı NaOH'ten 4 g. alınıp saf suda çözüldü ve 100 mL'ye tamamlandı.

Katyon değiştirici reçine (Doweks 50): Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine asetonda 1M HNO_3 ile yıkanıp kurutulduktan sonra kolona dolduruldu.Alüminyum ve lantan (III) iyonları reçinede tutunurken kolonda tutunmayan fosfat iyonlarının ayrılması sağlandı.

5.4.Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi

5.4.1. Dalga Boyu Taraması

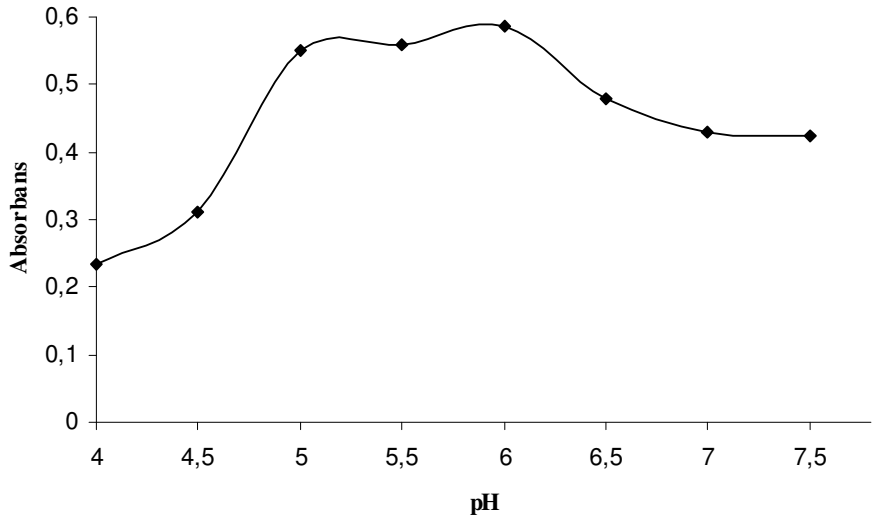
Oluşan alüminyum kromo azurul S kompleksinin absorpsiyon-dalga boyu spektrumu alınarak oluşan kompleksin maksimum dalga boyu belirlendi. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi maksimum dalga boyu 545,0 nm olarak belirlendi.



Şekil 5. 1. Al-CAS kompleksinin dalga boyu taraması

5.4.2. Kompleks Oluşumuna pH Etkisi

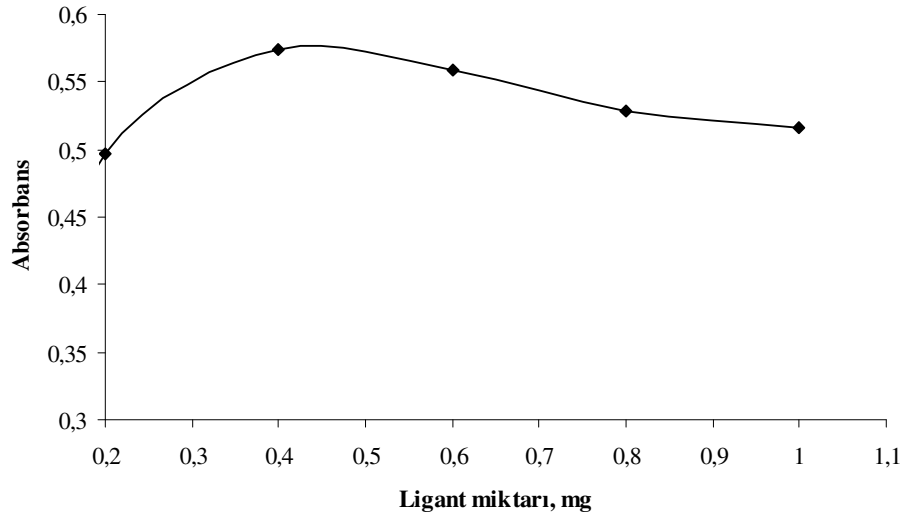
Alüminyumun kromo azurol S kompleksinin oluşumuna pH'nin etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerindeki model çözeltiler üç paralel halinde hazırlanarak okumaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5. 2. Kompleks oluşumuna pH etkisi (N:3)

5.4.3. Ligand Miktarı Etkisi

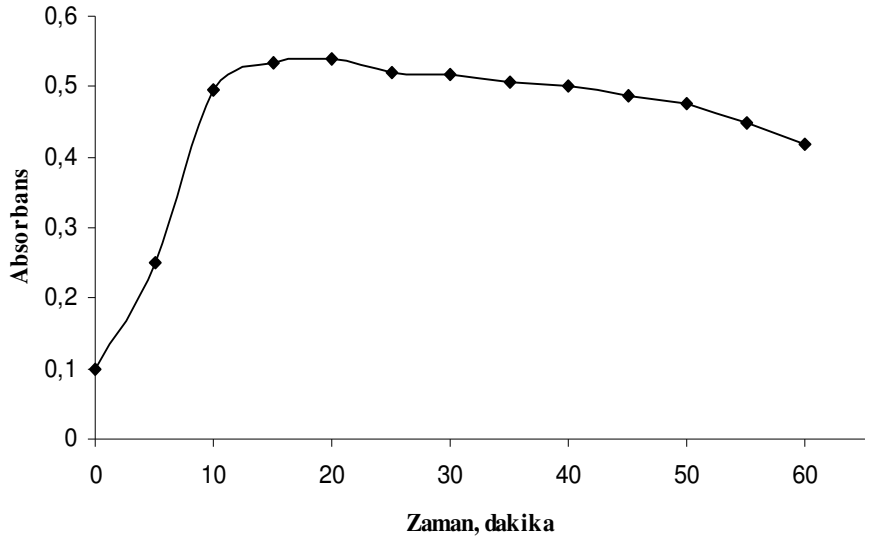
Alüminyumun spektrofotometrik tayinine ligand miktarının etkisi incelenmek amacıyla alüminyum içeren model çözeltilere %1'lik CAS'ten değişik miktarlarda eklendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5. 3. Ligand miktarının absorbansa etkisi (N:3)

5.4.4.Ligand Ekleme Sonrası Bekleme Süresinin Etkisi

Alüminyum kromo azurol S kompleksi oluşturulduktan ne kadar süre sonra okumanın yapılacağı önemli olduğundan zaman taraması yapıldı. Bu amaçla hazırlanan model çözeltilerde (N:3) kompleks oluşum süresi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5. 4. Absorbansın bekleme süresiyle değişimi

5.4.5. Tampon cinsi taraması

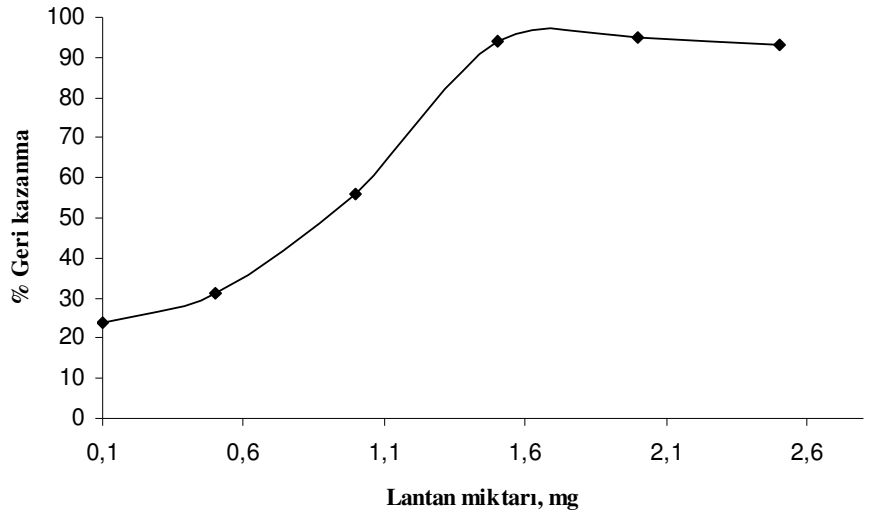
Alüminyum kromo azurol S kompleksi oluşumu için en uygun pH 5,5-6,0 arası bulundu. Ortam pH'sını sabit tutmak için kullanılan tamponların cinsi ve absorbans değerleri Tablo 5.1'de verildi.

Tablo 5. 1. Tampon cinsinin kompleks oluşumuna etkisi

Tampon cinsi	Absorbans
Sitrat tamponu	0,004
Fosfat tamponu	0,006
Potasyum Hidrojen Ftalat tamponu	0,120
Asetat tamponu	0,584

5.4.6.Lantan(III) Miktarı Taraması

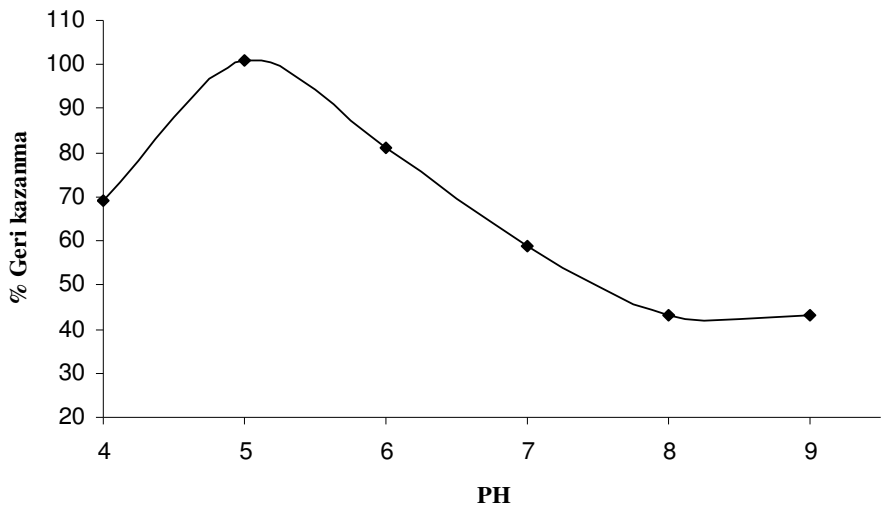
Lantan (III) miktarının alüminyumun geri kazanımına etkisi araştırıldı. Bu amaçla 1000 ppm lantan(III) çözeltisinden ortama 0,1-2,5 mg aralığında Lantan(III) eklendi. Sonuçta lantan (III) için en uygun miktar 2 mg olarak belirlendi. Yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5. 5. Analit iyonunun geri kazanımına lantan(III) miktarının etkisi

5.4.7. Çökelek Oluşum pH Taraması

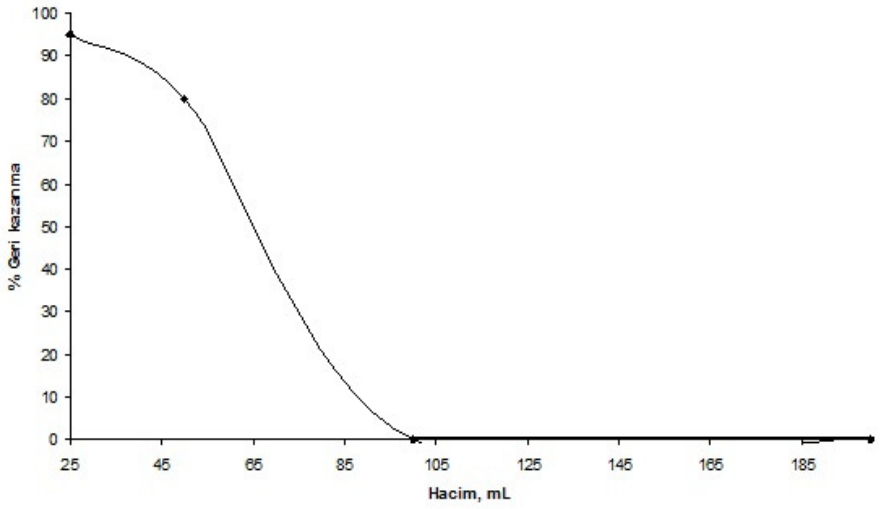
Optimum çökelek oluşturmak için uygun pH belirlemek amacıyla model çözeltilere (N:3) değişik pH'larda çökelek oluşturuldu, çökelek 1mL derişik HNO_3'te çözüldükten sonra kolondan geçirildi sonra 3 M HNO_3 ile elüe edilip ortam pH'sı tampon çözelti ile 6 civarına getirildi ve Al-CAS kompleksi oluşturularak UV-VIS spektrofotometre ile ölçümler alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir.



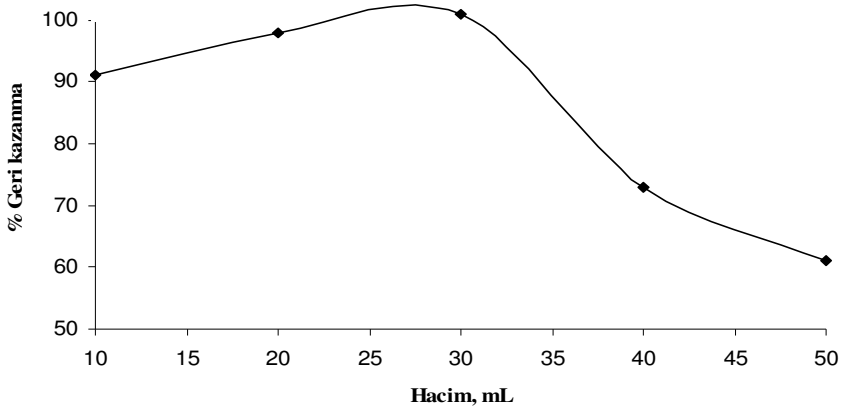
Şekil 5.6. Analit iyonunun geri kazanımına pH etkisi

5.4.8. Hacim Miktarı Taraması

Hacim miktarı taraması için farklı hacimlerdeki (25-200 mL) model çözeltiler (N:3) pH 5'te çöktürülüp selülöz nitrat membran filtreden süzüldü çözelti kolondan geçirildi sonra 3 M HNO_3 ile elüe edilip çözeltiye CAS, tampon çözelti eklendi ve pH yaklaşık 6 civarına ayarlanıp ölçümler UV-VIS spektrofotometre ile alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de verilmiştir. 50 mL hacmin üzerinde selülöz membran filtre kullanıldığı için kompleks oluşumunda girişim gözlendiğinden ayrıca santrifüj yapabilme kapasitesi maksimum 50 mL olduğundan çalışma bu kez 10-50 mL arasında yapıldı. Sonuçlar Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5. 7. Analit iyonunun geri kazanımına hacim etkisi (mL)



Şekil 5. 8. Analit iyonunun geri kazanımına hacim etkisi (mL)

Elde edilen sonuçlara göre yüksek hacimlerde çalışma yapılırsa ölçümlerde UV-VIS spektrofotometre yerine atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılması uygun görüldü.

5.5. AAS ile Yapılan Çalışmaların Sonuçları

5.6. Kullanılan Aletler

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Tez çalışması süresince eser metal iyonunun tayini Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak asetilen/azot protoksit alevi kullanıldı. Tayin edilen alüminyum için aletsel çalışma parametreleri Tablo 6.2'de verilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve saf su kullanıldı. Çalışmalarda kullanılan asidik diyaliz sıvısının bileşenleri Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 5. 2. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Lamba akımı (mA)	Gaz akış hızı (L/dk)	
				Yakıcı gaz (Azot protoksit)	Yanıcı gaz (Asetilen)
Al	309,3	0,7	25	16	6,8

Tablo 5. 3.Yerli marka asidik diyaliz sıvısının bileşimi.

	NaCl	KCl	$CaCl_2.2H_2O$	$MgCl_2.6H_2O$	CH_3COOH
(g/L)	214.767	5.219	7.719	3.558	4.204

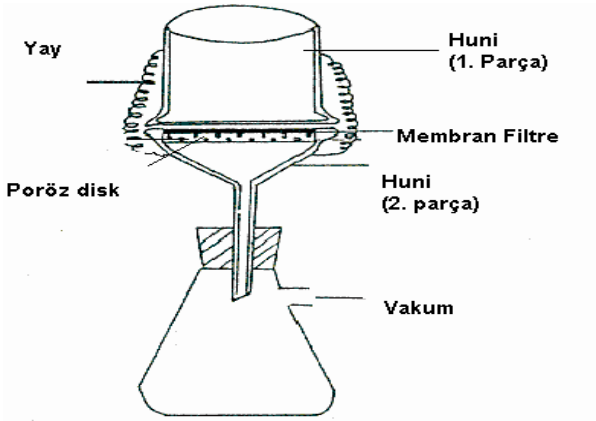
Yine çalışmada kullanılan yerli marka bazik diyaliz sıvısının bileşimi %8,4'lük $NaHCO_3$'tır.

5.7. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Lantan(III) fosfat halinde birlikte çöktürme yönteminin incelenmesi amacıyla model çözeltiler hazırlandı. Bunun için yapılan ön denemelerde 50 mL hacimli bir santrifüj tüpü alındı. Tüp içerisine 5-6 mL saf su konuldu, üzerine stok Al(III) çözeltisinden

mikro pipetle 500 µL Al(III), 150 µL lantan(III) ve 150 µL H_3PO_4 çözeltisinden eklendi. Çözelti 20 mL'ye saf su seyreltildi, sonra model çözeltilere seyreltik NaOH eklenerek çözelti pH 5'e ayarlanarak lantan(III) fosfat çökeleği oluşturuldu. 15 dakika bekletildikten sonra, çökelti santrifüjde 3500 rpm hızında 15 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon yapılarak üstteki berrak çözelti atıldı. Geri kalan çökeleğe 500 µL derişik nitrik asit eklenerek çözüldü ve son çözelti hacmi saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. Son çözeltide bulunan Al(III) tayini alevli AAS ile gerçekleştirildi. 50 mL'den büyük hacimlerde çalışma yapılırken ise, santrifüj yerine membran filtre kullanıldı. Oluşan çökelek selülöz nitrat membran filtreden geçirildi. Çökelek ile yüklü membran filtre, 25 mL'lik behere alındı. Daha sonra üzerine 1 mL derişik HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde membran filtre çözünene kadar ısıtıldı. Son çözelti hacmi 10 mL'ye tamamlandıktan sonra Al(III) tayini yapıldı. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak yapılan zenginleştirme yönteminde, kullanılan süzme düzeneği Şekil 5.9'da gösterilmiştir.

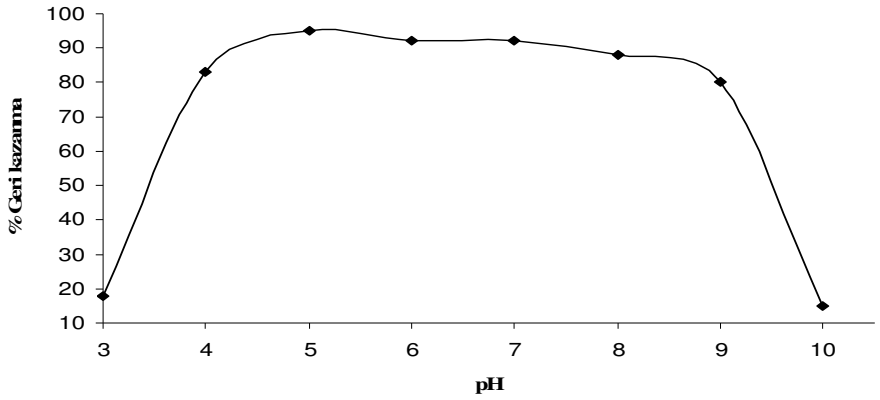
Geliştirilen yöntemin optimum şartlarının belirlenmesi için pH, ligant miktarı, taşıyıcı element miktarı, çökelek oluşum süresi, santrifüj süresi, santrifüj hızı, örnek hacmi, incelenen metal iyonunun geri kazanımlarına etkileri incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 5. 9. Membran filtreli süzme düzeneği[49]

5.7.1. Alüminyumun Geri Kazanılmasına pH'nın Etkisi

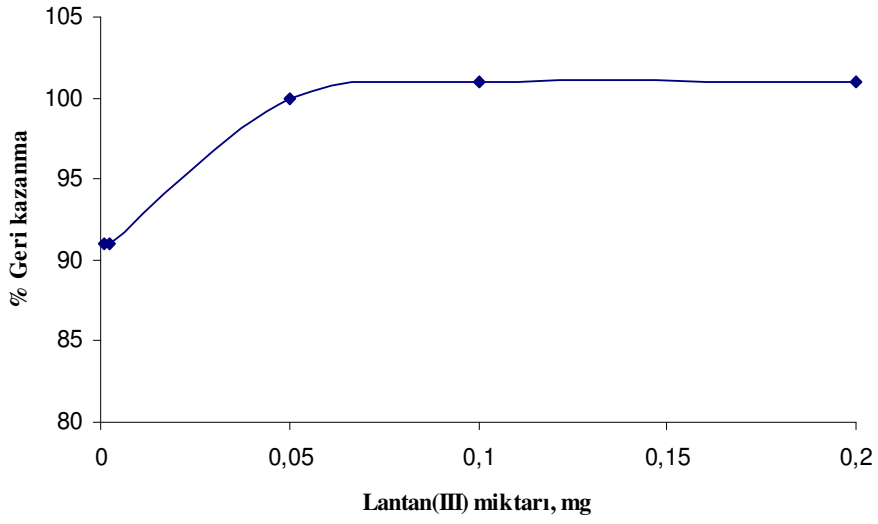
Alüminyumun geri kazanma değerlerine pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerindeki model çözeltilerden üç paralel halinde çalışıldı. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5.10'da verildi. Alüminyum için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH 5 olarak belirlendi. Bundan sonraki çalışmalar pH 5'te yapıldı.



Şekil 5. 10. Analit iyonunun geri kazanılmasına pH'nın etkisi (N:3)

5.7.2. Lantan (III) Miktarının Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi

Lantan(III) fosfat birlikte çöktürme yöntemiyle incelenen alüminyumun zenginleştirildiği son çözeltide lantan(III) ana matriks olacaktır. Bu sebeple, alevli AAS ile alüminyum iyonlarının tayinine lantan(III) miktarının etkisi incelendi. Lantan (III) miktarının alüminyumun geri kazanımına etkisini incelemek için ortama 1000 ppm La^{3+} çözeltisinden değişen miktarlarda ilaveler yapıldı. Buradan da lantan (III) için en uygun miktar 0.150 mg olarak belirlendi. Yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 5.11'de verilmiştir.



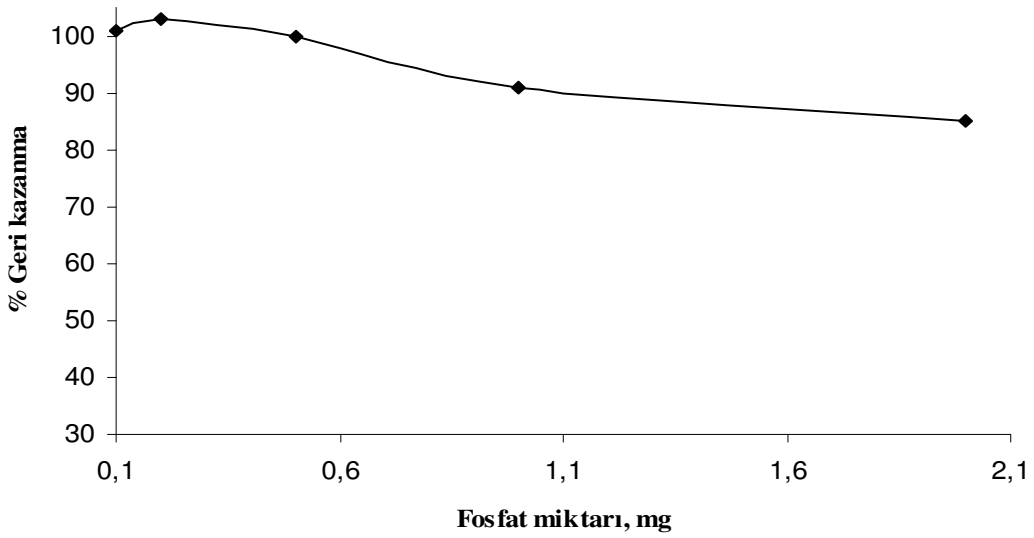
Şekil 5. 11. Analit iyonunun geri kazanımına La^{3+} miktarının etkisi (N:3)

5.7.3. H_3PO_4 Miktarının Geri Kazanım Değerine Etkisi

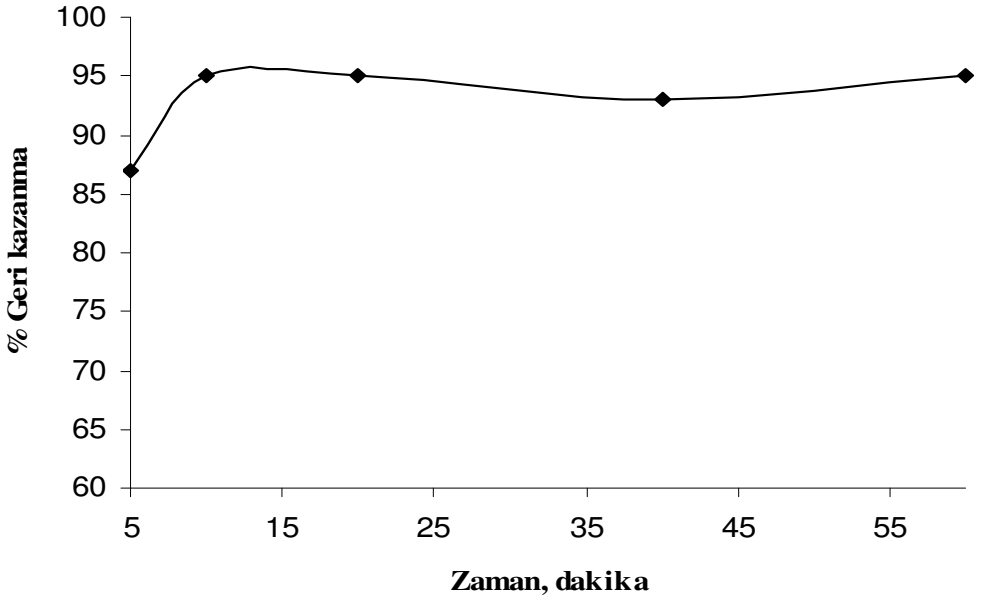
Lantan (III) iyonunun ve beraberindeki eser düzeydeki alüminyumun fosfatları şeklinde çökelmesi için ortama ilave edilecek uygun fosfat miktarını bulmak için H_3PO_4'ün molarite cinsinden seyreltik çözeltisinden 0,1-2 mg arası model çözeltilere ilave edilerek taranmıştır. Her bir miktar için üç paralel çalışma yapıldı ve fosfat halinde çökelmede en uygun miktar 0,200 mg olarak bulundu. Geri kazanma verimlerinin fosfat miktarı ile değişimi Şekil 5.12'de gösterilmiştir.

5.7.4. Çökelek Oluşum Süresinin Etkisi

Lantan(III) fosfat ile alüminyumun birlikte çöktürülmesinde yöntemin optimizasyonu ile bulunan lantan(III) miktarı, fosfat miktarı, uygun pH belirlendikten sonra, oluşturulan çökeleğin bekletilme süresinin, geri kazanmaya etkisi incelendi. Bu amaçla, incelenen analitin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi, 5-60 dakika arasında incelendi. Lantan(III) fosfat ile çöktürmede kantitatif sonuç için 15 dakikalık bekleme süresi yeterli olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar, Şekil 5.13'te verilmiştir.



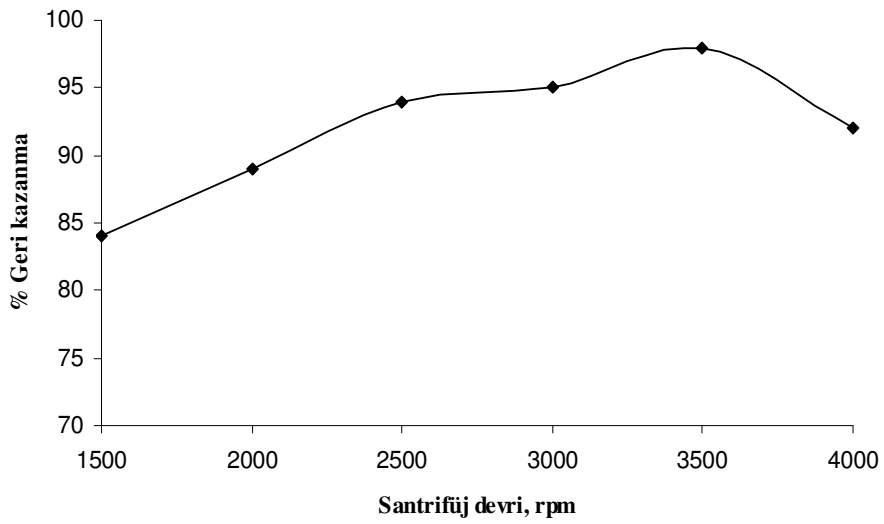
Şekil 5.12. Analit iyonunun geri kazanımına PO_4^{3-} miktarının etkisi (N:3)



Şekil 5.13. Analit iyonunun geri kazanımına çökelek oluşum süresinin etkisi

5.7.5. Santrifüjleme Hızının Etkisi

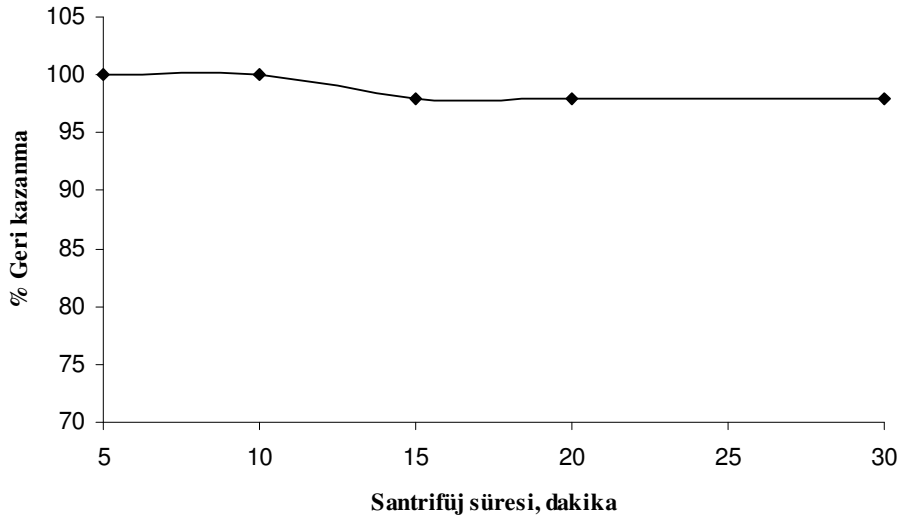
Al(III) iyonlarının geri kazanma değerlerine santrifüjleme hızının etkiside incelendi. Bu amaçla 1500-4000 rpm (devir/dk) aralığında optimum şartlarda oluşturulan çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Şekil 5.14'te verilmiştir. Analit iyonları 3500 rpm'de kantitatif olarak geri kazanıldı. Çalışmalar 3500 rpm santrifüj hızında sürdürüldü.



Şekil 5.14. Analit iyonunun geri kazanımına santrifüj hızının etkisi

5.7.6. Santrifüjleme Süresinin Etkisi

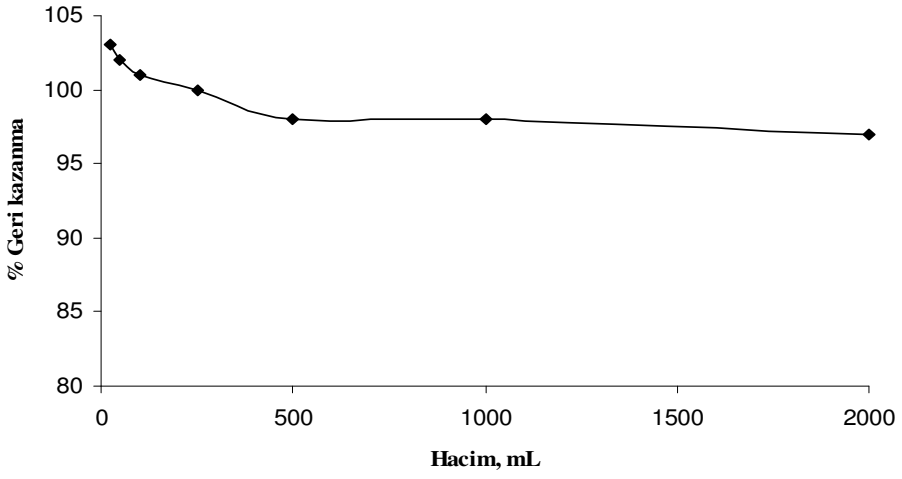
Al(III) iyonunun geri kazanma değerlerine santrifüjleme süresinin etkiside incelendi. Bu amaçla 5-30 dakika boyunca optimum şartlarda oluşturulan çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Şekil 5.15'te verilmiştir. Analit iyonları tüm dakikalarda kantitatif olarak geri kazanıldı. Bundan sonraki çalışmalarda örnekler 10 dakika santrifüj edildi.



Şekil 5.15. Analit iyonunun geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi

5.7.7. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin alüminyumun geri kazanımı üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (25-2000 mL) model çözeltilerde Lantan(III) fosfat ile birlikte çöktürme işlemi yapıldı. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5.16'da verilmiştir. Analit iyonları tüm örnek hacimlerinde kantitatif olarak geri kazanıldı. Bundan sonraki çalışmalar 500 mL örnek hacminde gerçekleştirildi.



Şekil 5.16. Analit iyonunun geri kazanımına örnek hacminin etkisi

5.7.8. Gözlenebilme Sınırı

Analit iyonunun gözlenebilme sınırının tayini için 21 paralel 50 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2,0 mL'ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katının doğrunun eğimine bölünmesiyle gözlenebilme sınırı hesaplandı. Alüminyum için gözlenebilme sınırı 0,5 $\mu g.L^{-1}$ olarak bulunmuştur.

5.7.9. Diyaliz Suyu Örneklerinden Analit İyonunun Geri Kazanılması

Yöntemin doğruluğunu test etmek için ekleme yöntemi uygulandı. Asidik ve bazik diyaliz sıvısından alınan 500 mL örneğe 5 µg Al(III) eklendi ve geliştirilen yöntem uygulandı. $LaPO_4$ ile yapılan birlikte çöktürme ile zenginleştirme sonrası diyaliz sıvısında bulunan analit iyonu kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Sonuçlar tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5. 4. Diyaliz sıvısından analitin geri kazanılma sonuçları

	AHK1*	**AHK2**	**AHK3**	**BHK1****	**BHK2**
Eklenen	-				-
($\mu g.L^{-1}$)	5				5
Bulunan	8,3 ± 0,1	18,7 ± 0,2	16,2 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1
($\mu g.L^{-1}$)	13,2 ± 0,2				6,7 ± 0,2
% Geri	-				-
kazanma	99 ± 2				100 ± 2

*: Asidik diyaliz konsantratı
**: Bazik diyaliz konsantratı

6. BÖLÜM

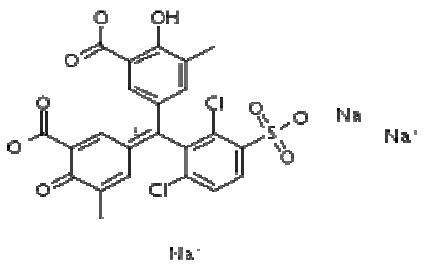
TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. UV-VIS Bölümü

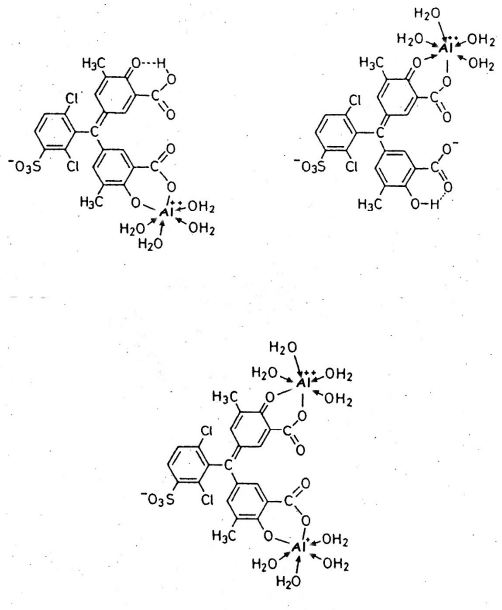
Zenginleştirme yöntemlerinin amacı, ortamda çok düşük miktarda bulunan türlerin tayinlerinin yapılabilmesi ve tayin edilecek türün bulunduğu ortamdan ayrılmasıdır. Zenginleştirme işlemlerinde kullanılan teknikler; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, adsorbent ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değiştirme ve elektro biriktirmedir. Ortamda eser düzeyde bulunan türlerin analizlerini klasik yöntemlerle yapmak mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile ortamdaki düşük derişimli türlerin oluşturacağı bileşiklerin oluşum sabiti çok yüksek, $K_{çç}$' si çok düşük olsa bile, küçük miktarlı çökelekler ve kolloidal çökelekler nedeniyle klasik analiz yöntemlerinin kullanılması mümkün değildir. Bu nedenlerle uygulanan birlikte çöktürme işlemi sayesinde, analitlerin hem zenginleştirilmesi hemde matriks bileşenlerinden ayrılması sağlandı.

Bu tez kapsamında başlangıçta diyaliz sıvısında eser miktarda bulunan alüminyum önce lantan(III) fosfat ile birlikte çöktürülmüş; sonra bu çökelek derişik HNO_3'te çözülüp katyon değiştirici (Doweks 50) doldurulmuş kolondan geçirilerek analiz sonuçları üzerinde negatif etkisi bulunan fosfat ayrılmış ve 3M HNO_3 ile elüe edilip zenginleştirilen çözeltinin pH 5'te kromo azurol S ile kompleksi oluşturularak UV-VIS spektrometrede tayini amaçlanmıştır. Tüm çalışmalar üç paralel halinde yapıldı. Amaçlanan bu zenginleştirme yönteminde reaktif miktarı, pH, ve örnek hacmi etkisi gibi analitik parametreler incelendi. Alüminyumun kantitatif olarak tayini için analitik kriter olarak %95 geri kazanma (alt sınır) değerleri kullanıldı.

Kompleksin hangi dalga boyunda maksimum absorbans yaptığı incelendi ve Şekil 5.1'de 545,0 nm dalga boyunda maksimum absorbans yaptığı görüldü. Bundan sonraki çalışmalar 545,0 nm'de gerçekleştirildi. Kromo azurol S metal iyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyeti ve yüksek molar absorplama gücü olan organik bir maddedir. Spektrofotometrik çalışmalarda alüminyumla çok duyarlı kompleks oluşturur. Bu kompleks 545,0 nm'de (pH 5,5-5,9) maksimum absorbans yapar. Çeşitli elementlerin tayininde hassas metotlar sağlar. Ayrıca biyolojik ve farmakolajik maddelerin tayini için kullanışlıdır. Kromo azurol S alüminyumla ML_2 kompleksi oluşturur. Kromo azurol S'nin molekül yapısı ve alüminyumla oluşturduğu kompleks aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.1. Kromo azurol S'nin molekül yapısı



Şekil 6.2. Alüminyum Kromo azurol S kompleksi

Oluşan kompleksin absorbans değerinin pH ile değişimi incelendi (Şekil 5.2). En uygun

pH değerinin en yüksek absorbansın gözlendiği 5,5-6,0 arasında olduğu bulundu.

Oluşan kompleksin absorbans değerinin eklenen ligandın miktarı ile değişimi incelendi (Şekil 5.3). 0,1-1,0 mg arasında eklenen ligand miktarlarından 0,4 mg'da yüksek absorbans gözlendi. Yapılan analizlerde ligand miktarı 0,4 mg olarak kullanıldı.

Alüminyum ile kromo azurol S arasında kompleks oluşum reaksiyonu başlatıldıktan sonra, reaksiyonun ne zaman durdurulacağı önemlidir. Bu amaçla zaman taraması yapıldı. Kompleks 5-20 dakikalar arasında kararlılık göstermektedir. 25. dakikanın üzerinde kompleks bozunduğu için absorbans değerlerinde düşme gözlendi. Kompleksin kararlı olması çalışmaların sağlıklı yürütülmesi için gerekli olduğundan ölçümler 15 dakika beklendikten sonra alındı.(Şekil 5.4)

Kompleksin pH'sını ayarlarken kullanılan tampon cinsinin çökelek oluşumu üzerindeki etkisi incelendi. En yüksek absorbans veren asetik asit- amonyum asetat tamponu ileriki basamaklarda kullanıldı (Tablo 5.1).

Çökelek oluşumuna lantan(III) miktarının etkisi tarandı (Şekil 5.5) ve 2 mg lantan(III)ın kantitatif sonuç için yeterli olduğu bulundu.

Örnek hacminin analit iyonunun geri kazanma üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (25-200 mL) model çözeltilerde pH 5'te çökelek oluşturdu sonra bu çökelek santrifüjlendi ve çözelti kısmı atılıp çökelek 1mL derişik HNO_3'te çözüldü. 50 mL'den büyük hacimlerse selüloz nitrat membran filtreden süzüldü. Membran filtre derişik 1mL HNO_3'te biraz ısıtılarak çözüldü ve su ile seyreltilen çözelti kolondan geçirildi. 3 M HNO_3 ile elüe edilen çözelti asetat tamponu ile pH yaklaşık 6 civarına ayarlandı ve CAS ile kompleksi oluşturularak, oluşan kompleksin UV-VIS spektrometrede tayini yapıldı. Sonuçlar Şekil 5.7 ve 5.8'de görülmektedir. Buna göre 50 mL üzerinde selüloz nitrat membran filtrenin girişim yaptığı ve sinyallerin çok düştüğü görüldü. Bunun üzerine membran filtreyi HNO_3 yerine H_2SO_4, HCI, $HCIO_4$ ile çözme denendi bu kezde çökelek oluştu. Membran filtre değiştirilerek çözüm bulunmaya çalışıldı. Selüloz nitrat yerine selüloz asetat membran filtre kullanıldı ama geri kazanımların çok düşük olduğu ve çökelek oluştuğu görüldü. Ayrıca lantan(III) miktarının model çalışmalarda 30 mL üzerindeki hacimlerde yeterli

olmadığı, fazlasının ise girişim yaptığı şekil 5.5'te ve 5.8'de görülmektedir.

Tüm bu olumsuz durumlar sonucunda yöntemin sınırlı hacimde uygulanabileceği görüldü ve daha büyük hacim çalışmalarında ölçüm için atomik absopsiyon spektrometresinin kullanılmasının uygun olacağı düşünüldü. Çalışmaya FAAS'de devam etmeye karar verildi.

6.2. AAS Bölümü

Diyaliz sıvısında eser miktarda bulunan Al(III) iyonlarının zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanıldı. Çözeltideki analitler atomik absopsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Amaçlanan bu zenginleştirme yönteminde analitik parametreler olarak reaktif miktarı, pH, çökelek oluşum süresi, santrifüj süresi, santrifüj hızı ve örnek hacmi etkisi gibi analitik parametreler incelenmiştir. Analitlerin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak %95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı.

Geri kazanma değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifade edilir.

Birlikte çöktürme yönteminde, $LaPO_4$ ile Al(III) iyonunun çökmesi ortamın pH' sına bağlı olduğundan, pH'nın etkisi incelendi. Bunun için analit iyonunu ihtiva eden model çözeltilerde 3-10 aralığındaki pH değerleri çalışıldı. Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 5.10'da verildi. Her bir pH değeri için üç paralel çalışıldı. Ortaya çıkan sonuçlar incelendiğinde, % geri kazanma pH 5'te en yüksek düzeye (%95) ulaşmış, pH 5'ten sonra ise azalmaya başlamıştır. Yapılan çalışmaların sonunda pH 5'te çalışmaya karar verildi.

Birlikte çöktürme yönteminde La(III) miktarının geri kazanma değerlerine etkisi Şekil 5.11'de verilmiştir. Ortama 0-0,2 mg arası La(III) iyonları ilave edildi. Elde edilen sonuçlara göre, La(III) ilavesi olmadan yapılan çalışmalarda analitlerin geri kazanmalarının düşük olduğu görüldü. Yapılan bu çalışmaların sonucunda kullanılacak La(III) miktarının 0,15 mg olmasına karar verildi.

Birlikte çöktürme yönteminde fosfat miktarının geri kazanma değerlerine etkisi Şekil 5.12'de verilmiştir. Ortama 0,1-2,0 mg arası molar oranında seyreltilmiş H_3PO_4 ilave edildi. Optimum şartlardaki zenginleştirme işlemi uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre, fosfat ilavesi olmadan yapılan çalışmalarda analitlerin geri kazanmalarının düşük olduğu görüldü. 0,1 mg ve üzerinde ise sonuçların kantitatif olduğu görüldü. Bu sonuçlar dikkate alınarak fosfat miktarının 0,15 mg olmasına karar verildi.

Çökeleğin bekletilme süresinin, incelenen analitin geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bekleme süresinde çökeleğin oluşumu ve çökelek üzerinde eser elementlerin adsorpsiyonu tamamlanır. Bu sebeple incelenen analitin geri kazanılmasına bekleme süresinin etkisi 5-60 dakika arasında incelendi. Şekil 5.13'te elde edilen sonuçlara göre, kantitatif geri kazanmalar için 10 dakika ve üzerinde beklemenin yeterli olduğu görüldü. Çalışmalarda 15 dakikalık bekleme süresi kullanıldı.

Al(III) iyonlarının geri kazanma değerlerine santrifüjleme hızının etkiside incelendi. Bu amaçla 1000-4000 rpm (devir/dk) aralığında optimum şartlarda oluşturulan çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Şekil 5.14'te verildi. Çalışmalar 3500 rpm santrifüj hızında sürdürüldü.

Birlikte çöktürme yönteminde analitin geri kazanma değerlerine santrifüj süresinin etkisi incelendi. Bu çalışmada optimize edilmiş şartlarda hazırlanan model çözeltilerin pH 5'e ayarlandıktan sonra 3500 rpm santrifüj hızında farklı sürelerde (5-30 dk) çökelekler santrifüjlendi. Sonuçlar Şekil 5.15'te verilmiştir. Santrifüj süresinin analitlerin geri kazanma değerleri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. İleriki çalışmalarda santrifüjleme süresinin 5 dakika olmasına karar verildi.

Örnek hacminin analit iyonlarının geri kazanma üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (25-2000 mL) model çözeltilerde lantan(III) fosfat ile birlikte çöktürülmesi gerçekleştirildi. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5.16'da verildi. Tüm hacimlerde kantitatif geri kazanma elde edilmiştir. İleriki çalışmalarda 500 mL örnek hacminde çalışılmaya karar verildi.

Analit iyonunun gözlenebilme sınırının tayini için 21 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 2,0 mL'ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değerleri doğrunun eğimine bölünerek bulundu. Gözlenebilme sınırının 0,5 µg/L olduğu bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için üç asidik, iki bazik diyaliz sıvısı örnekleriyle çalışıldı. Asidik ve bazik diyaliz sıvılarının birer tanesine ekleme yapıldı. Bu amaçla 500 mL asidik diyaliz sıvısına analitten 5 µg eklendi. Geliştirilen yöntem uygulandı. Üç ayrı diyaliz sıvısına ise ekleme yapılmadan direk geliştirilen yöntem uygulandı. Son çözeltideki analitler AAS ile tayin edildi. Aynı şekilde 2 farklı bazik diyaliz sıvısından 500 mL alındı. Önce derişik HCI ile pH 2 civarına düşürüldü ve yaklaşık 15 dakika kaynatılarak içindeki $CO_{2(g)}$ uçuruldu, soğutuldu ve geliştirilen yöntem uygulandı. Bunlardan birine 5 µg analitten eklendi, geliştirilen yöntem uygulandı. İki ayrı bazik diyaliz sıvısına ise ekleme yapılmadan direk geliştirilen yöntem uygulandı. Son çözeltideki analit iyonu AAS ile tayin edildi. Eklenen analit iyonu kantitatif olarak geri kazanıldı. Sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen birlikte çöktürme yöntemiyle hem eser düzeydeki alüminyum iyonları zenginleştirilmiş hem de bozucu etki gösteren matriks iyonlarının ayrılması başarılı bir şekilde asidik ve bazik diyaliz sıvılarına uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Street, R., 2005. Total Content and Speciation of Alüminium in Tea Extracts', Czech University of Agriculture Prague, Faculty of Agribiology, Food and Natural Resources, MSc. Tezi, Prague 150 s.

2. Sargazi, M., Shenkin, A., Roberts, N., 2006. Aluminiun induced injury to kidney proximal tubular cells: effect on markers of oxidative damage. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, 19: 267-273.

3. Becaria, A., Lahiri, D.K., Bondy, S.C., 2006. Chen, D.M, Hamadeh, A., Li, H., Taylor, R. ve Campbell A., Aluminum and Copper in drinking water enhance inflammatory or oxidative events specifically in the brain. **Journal of Neuroimmunology**, 176: 16-23.

4. Bocca, B., Alimonti, A., Petrucci, F., 2006. Quantification of trace elements by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with parkinson's disease. **Spectrochimica Acta Part B. Atom. Spec.,** 59: 559-566.

5. European Pharmacopeia,third ed., Council of Europe. Strasbourg,1997, 1540-1542.

6. Komarek, J., Kuban, V., 2007. ETAAS determination of aluminium in dialysis concentrates after continuous flow solvent extraction. **Pharmaceutical and Biomedical Analysis.** 45: 504-509.

7. Kazdal, Z.H., Alüminyum alaşımları otomotiv endüstrisinde uygulamaları ve geleceği, Mam-Mktae/Osd, Mayıs, 2000.

8. TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Alüminyum Raporu, **http:// www.maden.org.tr4** (Erişim tarihi: Mart 2011).

9. Exely, C., Korcahnzkina, J., 2001. Promotion of Formation of amyloid fibrils by aluminium adenosine thriphosphate (AlATP). **J. Inorganic Biochemistry** 84: 215-224.

10. Yokel., R.A., 2004. Elements and their compounds in the environment, 2nd eddition, Wiley-VCH Vergland Gmbh&Co. KgaA. Weinheim.

11. Şahin,Ü., 2007. Çeşitli Örneklerde ve Matrikslerde Alüminyumun Spektrofotometrik Tayini, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 49s.

12. Hazer, B., 1992. Genel Kimya. Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 399 s.

13. Tayar, M., http://homepage.uludag.edu.tr/~mtayar/suhijyeni.htm(23.03.2011).

14. Ulucak, T:, http://www.aluminyumsan.com (23.03.2011).

15. Onur, E., 1997. Evaluation of aluminium toxicity the point of view of quality control **Official Journal of the Turkish Nephrology, 1** (2): 74-79.

16. http://www.lenntech.com/periodic-chart.htm (20.04.2011)

17. Balkaya, N., Balkaya, M., 2004. İçme suyu kalitesini etkileyen faktörler, http://public.cumhuriyet.edu.tr/~cevre2004/pdf/147-152.pdf. (29.04.2011).

18. Zor, D.L., Kanserojenik, Mutajenik ve Teratojenik Kimyasallar, Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 408 s.

19. http://www.tsn.org.tr/egcalhem/kronik_bobrek_yetmezligi.pdf (29.04.2011)

20. Guray, T., Gedikbey, T., Huseyinli, A.A., 2004. Spectrophotometric determination of aluminium, pp. 91-93 Adnan Menderes University, 4th AACD Congress 29 Sept -3 Oct. 2004, Turkey.

21. Srinivasan, P.T., 2000. Profile and Characterization of Aluminum During Drinking Water Treatment, Univ. of Massachusetts, Ph.D. A Thesis, USA, 138 s.

22. Bohrer, D., Gioda, A., Binotto, R., 1998. On-line separation and spektrofotometric determination of low level of aluminum in high-salt content samples:application to analysis of hemodialysis fluids. **Chem. Anal**. **362:** 163-169.

23. Bulut, B., Aslan, D., Özdeş,D., 2010. Preconcentration, separation and spectrophotometric determination of aluminum(III) in water samples and dialysis concentrates at trace level with 8-hydroxyquinoline-cobalt(II) coprecipitation system. **Journal of Hazardous Materials**, **182:** 331-336.

24. Veber, M., et al., 1998. ETAAS determination of aluminium and copper in dialysis concentrates after microcolomn chelating ion-exchange preconcentration. **Fresenius j Anal. Chem**. **362:** 162-166.

25. Lian, H., Kang, Y., Arkin, Y., Bi, S., 2004 Fractionation of aluminum in natural waters by fluorometry based on competitive complexation. **Analytica Chimica Acta, 511:** 25-31.

26. Rodrigues, J., Luccas, P., 2005. Flow inection spectrophotometric determination of alüminium in hemodialysis solutions. **J. Pharm. Biomed. Anal. 36:** 1119-1123.

27. Fleming, R. F., Lindstrom, R. M., 1987. Precise determination of aluminum by instrumental neutron activation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 113:** 35-42.

28. Shuping, B.I., Zhang, Zhengjiang, A.C., 1996. Oscillopolarographic determination of aluminum in natural and drinking waters using the adsorption of the Al(III)-1,2- Dihydroxyanthraquınone-3- Sulfonic Acid complex. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 61**(12): 1745-1753.

29. Kamino, S., Yamaguchi, T., Mori,T., 2005. Spectrophotometric determination of aluminum with m- Carboxyphenylfluorone, A Novel Chemical Probe, and Its Application. **Analytical Sciences, 21:** 1549-1556.

30. Komersova, A., Bartos, M., Kalcher, K., Vytras, K., 2001. Adsorptive stripping voltammetric determination of aluminium using arsenazo III. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 66**(3): 456-464.

31. Carpani, I. Scavetta, E., Tonelli, D., 2004. Spectrophotometric determination of aluminium and nickel, entrez pubmed. **Annali di Chimica, 94**(5-6): 365-372,

32. Røryset, O., 1987. Flow ınjection spectrophotometric determination of aluminum in natural water using eriochrome cyanine R and cationic surfactants. **Anal. Chem, 59**(6), 899-903.

33. Zhou, N., 2003. Selective spectrophotometric determination of aluminium in the presence of beryllium and lantanide cations. **Microchimica Acta 142:** 89-94.

34. Müller, J. P., Steinegger, A., Schlatter, C., 1993. Contribution of aluminium from packaging materials and cooking utensils to the daily aluminium İntake. **Springer Berlin/Heidelberg, 197:** 332–341.

35. Klaus, H., Quade, H.D., 1979. Determination of aluminum in foods. **pubmed, 23**(3): 237-240.

36. Lian, Z.H., 1999. Determination of aluminum in drinking waters by A.C. oscillopolarography using solochrome Violet RS. **Chem. Papers, 53**(2): 93-97.

37. El-Kateb, A.H., R i z k , R . , 2000. Determination of aluminum in copper-aluminum alloy using gamma-ray spectrometry. **J. Sol., 23**: 147-158.

38. Sivaramaiah, S., et al., Derivative Spectrophotometric Determination of Aluminium Using 2,4 -Dihydroxybenzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone as a Complexing Agent, Chem. Anal. (Warsaw), 49, 2004.

39. Idriss, K.A., et al., Direct Spectrophotometric Determination of Aluminum Oxide in Portland Cement and Cement Clinker, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, Etats-Unis, 23, 57-65, 2000.

40. Satienperakul S., ve Liawruangrath, S., 1999. Flow injection spectrophotometric procedure for aluminium determination in tap water. Chemistry, The 1st International Conference on Water Resources Management In Intermontane Basins, 29 January- 5 Febuary ,1999 Chiang Mai.

41. Mizuike, A., 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York.

42. Morrison, G.H., 1967. Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York.

43. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS İle Tayinleri, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 51 s.

44. Mizuke, A., 1986. Preconcentration techniques in inorganic trace analysis. **Fresenius Z Anal. Chem., 324:** 672 – 677.

45. Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E., 1998. Co-precipitative pre-concentration with Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water. **Talanta, 47:** 1237–1243.

46. Önal, G., 2005. Doğal Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürülmeyle Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 56 s.

47. Yıldız,S., 2007. Cu(II) ve Ni(II) Salisilaldoksim ile Birlikte Çöktürme Sonrası FAAS ile Su Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 55 s.

48. Altan, M., 2008. Bakır (II) Alfa Benzoin Oksim Kompleksi Kullanılarak Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 60 s.

49. Tokalıoğlu, Ş., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 61 s.

50. Elçi,L., Kartal,Ş., Ülgen,A., 1998. Ensrümantal Analiz Ders Notları, Kayseri.

51. Tosun, E., 2010. Çeşitli Örneklerdeki Borun Spektrofotometrik Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 77 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Emine KILIÇKAYA SELVİ
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 15 Şubat 1986, Kayseri
Medeni Durumu: Evli
Tel: +90 505 243 39 72
Email: emine.kk@hotmail.com
Yazışma Adresi: Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü RİZE

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2011
Lisans	EÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2008
Lise	Behice Yazgan Kız Lisesi	2003

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2009- Halen	Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce, Orta