

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ ÖRNEK VE MATRİKSLERDE ALÜMİNYUMUN
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ**

**Tezi Hazırlayan
Ülkü ŞAHİN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Şubat 2007
KAYSERİ**

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ ÖRNEK VE MATRİKSLERDE ALÜMİNYUMUN
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ

Tezi Hazırlayan
Ülkü ŞAHİN

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-06-79 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Şubat 2007
KAYSERİ

Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN danışmanlığında **Ülkü ŞAHİN** tarafından hazırlanan “**Çeşitli Örnek ve Matrikslerde Alüminyumun Spektrofotometrik Tayinleri**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

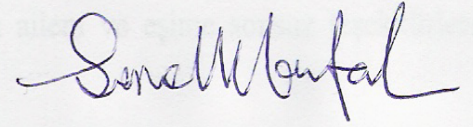
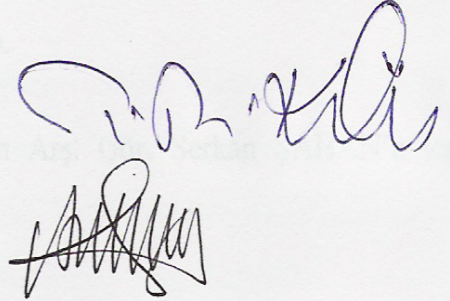
01.02.2007

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Tevfik Rıza KÖK

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

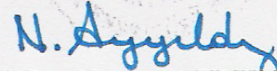
Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun **06/02/2007** tarih ve **2007/04-09** sayılı kararı ile onaylanmıştır.

06 / .02 / 2007



Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında değerli bilgileri ve laboratuvar deneyimleriyle beni yönlendiren, maddi ve manevi her konuda yanımda olan değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Her zaman desteklerini gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Uğur ŞAHİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca hiçbir zaman destek ve yardımını benden esirgemeyen hocam Arş. Gör. Zeki AYDIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Serkan ŞAHAN'a teşekkür ederim.

Her an yakın ilgi ve desteğini yanımda hissettiğim ailem ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÇEŞİTLİ ÖRNEK VE MATRİKSLERDE ALÜMİNYUMUN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ

Ülkü ŞAHİN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2007

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

ÖZET

Alüminyumun yerkabuğunda en çok bulunan üçüncü element olmasından dolayı tüm bitkilerde ve diğer canlı organizmalarda da bulunması sürpriz değildir. Tüm yiyecekler alüminyum içerir. İnsanlar tarafından çeşitli yerlerde kullanılmaları, tabiatta her yerde bol miktarda olmasından dolayı günlük alüminyuma maruz kalma kaçınılmazdır.

Bu çalışmada Al^{3+} 'nin UV-VIS spektrofotometresi ile matriks iyonları varlığında doğrudan tayini kompleksleştirici reaktif olarak aluminon kullanılarak yapıldı. Burada Al^{3+} -aluminon kompleksinin 538 nm'deki absorpsiyon pikinden yararlanıldı. Metod hiç bir ön ayırma ve zenginleştirme işlemi gerektirmemesi bakımından önemlidir.

Deneyssel olarak belirlenen optimum şartlarda yöntemin kesinliği incelendi. Tüm numuneler için geri kazanma değeri $\geq$ %95. Gözlenebilme sınırları 0.02 mg/L arasındadır.

Alüminyum tayini için önerilen yöntem yoğurt, sucuk, meyve suyu, tuz, maden suyu, peynir ve bisküviye başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğrudan tayin, Alüminyum, UV-GB spektrofotometrisi, Aluminon

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM
IN VARIOUS SAMPLES AND MATRIXES**

Ülkü ŞAHİN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, February 2007

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

ABSTRACT

Since Aluminium is the third most abundant element in the earth's crust, it is not surprising that aluminium is found in all plants and other living organisms. All food contains aluminium. Daily exposure to aluminium is inevitable due to its abundance and ubiquitous occurrence in nature and its diverse use by man.

In this study, direct UV-VIS spectrophotometric determination of aluminium in the presence of matrix ions was carried out using aluminon as complexing agent. The peak of Al^{3+} -aluminon complex at 538 nm was taken to be reference. This method is important as requires no pre-separation and preconcentration technique.

The repeatability of method at the optimum conditions which was experimentally determined was investigated. The recovery values for all samples were found as $\geq 95\%$. The detection limits is 0.06 mg/L.

The method has been successfully applied to the analysis of beverages, yoghurt, salt, a kind of Turkish sausage, seltzer, cheese, and biscuit for the determination of aluminium.

Keywords: Direct determination, Aluminium, UV-VIS spectrophotometry, Aluminon

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
TABLolar LİSTESİ	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX

1. BÖLÜM

GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI	1
---------------------------------	---

2. BÖLÜM

ALÜMİNYUM	2
2.1. Tabiatta Bulunuşu ve Elde Edilişi.....	2
2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	2
2.3. Alüminyum Kullanımı	3
2.4. Alüminyumun İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	5
2.5. Alüminyum Türlerinin Tayini için Analitik Metotlar ve Yapılan Çalışmalar	8

3. BÖLÜM

SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	14
3.1. Spektroskopi.....	14
3.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	14
3.2.1. Geçirgenlik ve Absorbans Ölçümü	14
3.2.2. Beer Yasası	16
3.2.2.1. Beer Yasasının Gerçek Sınırlamaları	17
3.2.2.1.1. Kimyasal Sapmalar	17
3.2.2.1.2. Polikromatik Işıktan Kaynaklanan Aletsel Sapmalar	18
3.2.2.1.3. Kaçak Işınlardan Kaynaklanan Aletsel Sapmalar	18
3.2.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	19
3.2.3.1. Işık Kaynakları.....	19
3.2.3.2. Dalga Boyu Seçicileri	20
3.2.3.3. Dedektörler.....	20

3.2.3.4. Tek Işık Yollu Spektrofotometreler	22
3.2.3.5. Çift Işık Yollu Spektrofotometreler	23

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM	26
4.1. Kullanılan Metot	26
4.2. Kullanılan Aletler ve Ölçüm Düzeneği Materyal ve Metot	26
4.2.1. UV-Vis Spektrofotometre	26
4.2.2. pH metre	26
4.3. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı	26
4.3.1. Alüminyum Stok Çözeltisi	27
4.3.2. 10 ppm'lik Ara Stok Çözeltisi	27
4.3.3. Ligand	27
4.3.4. Tampon Çözelti	27
4.3.5. Askorbik Asit Çözeltisi	28
4.3.6. Amonyum Hepta Molibdat Çözeltisi	28
4.4. Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi	28
4.4.1. pH Etkisi	28
4.4.2. Ligand Miktarının Etkisi	29
4.4.3. Zamanın Etkisi	30
4.4.4. Çalışma Aralığının Belirlenmesi	30
4.4.5 Matriks Etkisinin İncelenmesi	31
4.4.6 Sıcaklığın Etkisi	35
4.5. Kompleks Stokiyometrisinin Bulunması	36
4.6. Gözlenebilme Sınırı	37

5. BÖLÜM

YÖNTEMİN ÖRNEKLERE UYGULAMASI	38
5.1. Yöntemin Yoğurt Örneklerine Uygulanması	38
5.2. Yöntemin Sucuk Örneğine Uygulanması	39
5.3. Yöntemin Meyve Suyu Örneğine Uygulanması	40
5.4. Yöntemin Bisküvi Örneğine Uygulanması	41
5.5. Yöntemin Peynir Örneğine Uygulanması	42

VII

5.6. Yöntemin Maden Suyu Örneğine Uygulanması	42
5.7. Yöntemin Tuz Örneğine Uygulanması	43

6. BÖLÜM

SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	50

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı Alüminyum Bileşiklerinin Kullanımı.....	4
Tablo 2.2. Bazı Gıdalardaki Alüminyum Miktarları	7
Tablo 3.1. Absorpsiyon Ölçümü İçin Önemli Terimler ve Semboller.....	15
Tablo 3.2. Spektroskopide Kullanılan Dalga Boyu Seçicileri	20
Tablo 4.1. Bazı Katyonların Al^{3+} 'ün Tayinine Etkileri	32
Tablo 4.2. Bazı Anyonların Al^{3+} 'ün Tayinine Etkileri	34
Tablo 5.1. Yoğurt Örneklerindeki Alüminyum Derişimi	39
Tablo 5.2. Sucuk Örneklerindeki Alüminyum Derişimi.....	40
Tablo 5.3. Meyve Suyu Örneğindeki Alüminyum Derişimi.....	41
Tablo 5.4. Bisküvi Örneğindeki Alüminyum Derişimi.....	41
Tablo 5.5. Peynir Örneğindeki Alüminyum Derişimi.....	42
Tablo 5.6. Maden Suyu Örneğindeki Alüminyum Derişimi.....	43
Tablo 5.7. Tuz Örneğindeki Alüminyum Derişimi.....	43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Yansıma ve Saçılma Kayıpları	16
Şekil 3.2. Tek Kanallı Bir Absorpsiyon Spektrofotometresinin Blok Diyagramı (Çift oklar ışın hattı, tek oklar ise elektrik sinylidir)	19
Şekil 3.3. D_2 , W, H_2 ve Xe, Lambalarının Yayıdıkları Sürekli Işıma Spektrumları..	19
Şekil 3.4. UV ve Görünür Bölgede Kullanılan Dedektörleri	21
Şekil 3.5. Fotovoltaik (Se), Fotoiletken (CdS) ve Fotoemisif (CsSb) Tür Dedektörlerin Ölçebildiği Fotonların Spektral Dağılımı	22
Şekil 3.6. Tek Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı	23
Şekil 3.7. Çift Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı	24
Şekil 3.8. Çift Işık Yollu Spektrofotometrede Tek Dedektör Kullanılması Durumunda Alınan Sinyaller	24
Şekil 3.9. Çift Dalga Boylu Absorpsiyon Spektrofotometresi	25
Şekil 3.10. Bir Örneğin Normal ve Türevsel Absorpsiyon Spektrumları	25
Şekil 4.1. Aluminonun Kimyasal Yapısı	27
Şekil 4.2. Kompleks Oluşumuna pH'ın Etkisi	29
Şekil 4.3. Eklenen Ligand Miktarı ile Absorbansın Değişimi	29
Şekil 4.4. Oluşan Kompleksin Zamanla Absorbansının Değişimi	30
Şekil 4.5. Alüminyuma Ait Kalibrasyon Doğrusu ($\lambda_{max}=538$ nm)	31
Şekil 4.6. 0,4 ppm Al^{3+} Derişimi İçin Reaksiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	36
Şekil 4.7. Al-Aluminon Kompleksinin Mol Oranının Tayini	36

1. BÖLÜM

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Alüminyum elementinin çevrede yaygın bulunması ve günümüzde endüstriyel gelişmeler nedeni ile insan sağlığı ile ilişkisi gittikçe önem kazanmaktadır. 1972 yılına kadar bu elementin zararlı olmadığı düşünölmekteydi. Fakat, yine de alüminyumun yüksek konsantrasyonlarının gıdalar, soluma ve deri teması yollarıyla uzun süreli yüksek alımları ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Nitekim bu tarihte devamlı hemodiyaliz tedavisi gören hastaların çoğunda beyin hastalıkları görölmesi sonucu, alüminyumun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi ile ilgili araştırmalar başlamıştır. Bu araştırmaların sonunda devamlı diyaliz tedavisi gören hastalarda, bazı ciddi rahatsızlıklara neden olduğı saptanmıştır. Bunlar; diyaliz demansı (diyaliz dementia), diyaliz ensefalopati sendromu ve Alzheimer hastalığı, kemik yumuşaması (diyaliz osteomalizisi) ve adinamik kemik hastalığıdır [1].

Alüminyumun insan ve çevre sağlığı için öneminden dolayı gerek dünyada gerekse ölkemizde birçok çalışma yapılmış ve alüminyum tayini için farklı yöntemler önerilmiştir. Bu çalışmada ise çeşitli örnek ve matrikslerde ayırma ve zenginleştirme işlemlerine gerek duymadan kompleksleştirici reaktif olarak aluminon kullanılarak alüminyumun spektrofotometrik tayini amaçlanmıştır.

2. BÖLÜM

ALÜMİNYUM

Alüminyum boya tespit edici, ateşe karşı koruyucu anlamına gelen "ALÜM" kelimesinden türemiştir [2].

2.1.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 [3].

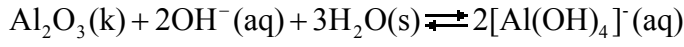
Alüminyum üretilebilen tek mineral grubu, alüminyum oksitli ve hidroksitli mineraller olup, en önemlileri; gibsit/hidrarjilit ($\text{Al}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), böhmit (AlOOH veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), diaspör (HAlO_2 veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), korund (Al_2O_3)'dur [4].

2.2. 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 [4].

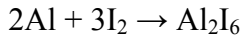
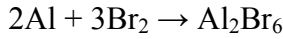
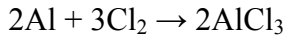
Saf alüminyum, atomik kütle numarası 26.9815, atom numarası 13 olan gümüş beyazı rengine dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. Periyodik cetvelin 3 A grubunda yer alır. Genellikle bileşiklerinde Al^{3+} halinde bulunur. Yerkabuğunun yaklaşık % 8 ini oluşturur. Yüksek reaktifliğinden dolayı saf halde bulunmaz genellikle diğer elementlerle bileşim halinde bulunur. 8 tane radyoaktif izotopu vardır. Meteorlarda yarılanma süresi $7,4 \times 10^5$ yıl olan ^{26}Al izotopuna rastlanmıştır.

Alüminyum oksit mineral asitlerde ve güçlü alkalilerde çözünür ama suda çözünmez.[5]

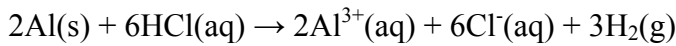
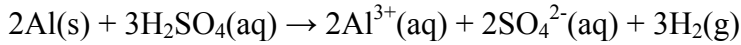


[6].

Alüminyum halojenürleri, hidroksitleri su ile şiddetli reaksiyona girerler. Alüminyum; oksijen, silisyum, alkali ve toprak alkali metallere 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.



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



Oksijen, su yada 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 yada sıcak sülfürik asit) çözünür. Alüminyum düşük sıcaklıklarda süper iletkenlik özelliği gösteren bir metaldir [5].

2.3. 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 malzemelerinde de kullanım alanı vardır. Alüminyum elektrik sanayiinde; tel ve kablo izolasyonu, elektrik kondüktörleri ve güç hatları için de kullanılır. Tablo 2.1’de bazı alüminyum bileşiklerinin başlıca kullanım alanları verilmiştir.

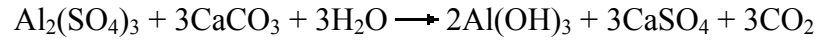
Tablo 2.1 Bazı Alüminyum Bileşiklerinin Kullanımı

Alum	Kan durdurucu ve damar büzücü olarak
Alumina	Çimento bileşeni (katılaştırma için hızlandırıcı olarak)
Alkoksit	Verniklerde, kozmetiklerde ve farmasotik ürünlerde
Borat	Cam ve seramik yapımında
Karbonat	Antiasit
Klorürler	Lastik yapımında, ham yağların arıtılmasında, tahtaların korunmasında petrokimya endüstrisinde, antiperspirantlarda aktif bileşen olarak, nem çekici ürünlerde katalizör olarak
Hidroksit	Mide antiasidi, diğer farmasotikler
İzopropoksit	Alüminyum sabunlarının ve boyalarının yapımında ve sugeçirmez kumaşların hazırlanmasında
Fosfat	Antiasit
Silikat	Diş çimentolarında, gıda katkılarında, antiasidlerde, cam endüstrisinde
Sülfat	İçme sularının arıtılmasında, kağıt üretiminde, boyalarda mordant olarak ve diğer alüminyum bileşiklerinin elde edilmesinde
Trioksit	Absorban, aşındırıcı ve refraktör madde olarak
Sodyum alüminyum fosfat	Gıda katkısı olarak

Alüminyum tozu donanma fişekleri, koruyucu kaplamalar ve boyalarda kullanılmaktadır. Doğal alüminyum mineralleri bilhassa zeolit ve bentonit su arıtmalarında, bira ve kağıt sanayiinde kullanılmaktadır. Killer seramik üretiminde alüminantlar çimento bileşeni olarak kullanılmaktadır [5].

Alüminyum toz halde demir-III-oksiti elementel demire indirgeyerek büyük miktarda ısı açığa çıkarır ve bu esnada indirgenmiş olan demir erir. Bu reaksiyona termit reaksiyonu denir ve kaynakçılıkta kullanılır [7].

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.



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 [8].

Elektronikte, alüminyum kullanım yerleri arasında, şaseler, yongalar, transistör soğutucuları, data kayıt diskleri ve elektronik cihazların kasaları bulunmaktadır [9].

2.4. 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 itirahını arttırdığı, kemik rezorpsiyonunun artması ile kalsiyumun kemikten uzaklaştığı ve yerine alüminyumun biriktiği, dolaşıma geçen kalsiyumun ise, paratiroid hormon 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, paratiroid 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 pirojen 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, hemoroid preparatları ve Antepsin (karfat) gibi antiülseratif ilaçlardır. Sitrat bileşiklerinin de alüminyum absorpsiyonunu arttırdığı bildirilmiştir [1].

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 karmaşılaşmaktadır [10].

İçme sularındaki alüminyum miktarının ham sudaki alüminyum miktarının yanı sıra, koagülant olarak kullanılan alüminyum tuzlarının miktarına ve alüminyum floklarının fitrasyon etkinliğine bağlı olduğu bilinmektedir. Gereğinden fazla ve bilinçsizce kullanılan alüminyum tuzları, içme sularında alüminyum derişimlerini artırmaktadır [11].

Ayrıca bazı Japon gıda maddelerinde alüminyum tayini yapılmış olup bulunan değerler Tablo 2.2’de verilmiştir [12].

Tablo 2.2 Bazı Gıdalardaki Alüminyum Miktarları

Gıda İsimleri	Alüminyum İçeriği (µg/g)	Gıda İsimleri	Alüminyum İçeriği (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 [13].

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 demansı şeklinde merkezi sinir sistemi değişiklikleri yanısıra düşük dönüşüm hızlı kemik hastalığına da yol açar. Hastalar yaygın kemik ve eklem ağrılarından yakınırırlar, kas güçsüzlüğü ve spontan kırıklar görülebilir [14].

2.5. Alüminyum Türlerinin Tayini için Analitik Metotlar ve Yapılan Çalışmalar

Alüminyumun tayininde, spektrofotometrik yöntemin yanında diğer analitik metotlar da kullanılmaktadır. Bunlar arasında gravimetrik metotlar, titrimetrik metotlar, polarografik metotlar, radyokimyasal metotlar ve X-ışını metotları yer almaktadır.

Literatürde alüminyumun spektrofotometrik tayini için birçok reaktif bulunmaktadır. Bunlar arasında aluminon, erikrom siyanin R, krom azurol S, alizarin, 8-hidroksikinolin, ksilenol orange, tetrahidrazon SN, ferron, hematoksilin, pirokatekol viyole, metiltimol mavisi, bromopirogallol kırmızısı (n-tetradesiltrimetil amonyum bromür) bulunmaktadır [15 –16].

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 teknik kullanılmaktadır. 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’daki değişimlere duyarlıdır. Bu yüzden analitik çözeltiler alüminyum kompleksinin maksimum absorpsiyonunun 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 yada kompleksleştirici madde kullanarak girişim yapan iyonun organik faza ekstraksiyonu ile en aza indirilir. Reaksiyon çözeltisinin pH değerinin ayarlanması ile girişim yapan türlerin etkisi bazen en aza indirilir. Ayrıca organik bileşikler reaksiyondan önce yükseltgenme ile ortadan kaldırılabilir. Aluminon, erikrom siyanin R ve pirokatekol viyole alüminyum tayinlerinde kompleksleştirici madde olarak kullanılmaktadır [16].

Güray ve ark. [15] 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. 479 nm'de oluşan 1:2 kompleksinin molar absorblama katsayısı $5.46 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dir. Yöntem $0.027 \mu\text{g/mL}$ ile $1.079 \mu\text{g/mL}$ aralığında Beer kanununa uymaktadır. Girişim yapan türler araştırılmıştır. Mn^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Be^{2+} , askorbik asit, üre, sülfatlar, fosfatlar, nadir toprak elementleri, alkali metaller, toprak alkalilerin girişim yapmadıklarını bulmuşlardır. Girişim yapan Fe^{3+} ve Cu^{2+} 'nin etkisini sırasıyla askorbik asit ve tiyoüre kullanarak maskeleymişlerdir.

R. F. Fleming ve R. M. Lindstrom [17] nötron aktivasyon cihazı ile alüminyumun tayinini gerçekleştirmişlerdir. Nötron aktivasyon ile alüminyum tayininde Al-28 in kısa yarı ömrü birçok yanlışlıklara sebep olmuştur. Standart ile örnek arasındaki çalışma koşullarının farklılığı, zamanlamadaki belirsizlik ve diğer kaynaklardan gelen hatalar uzun ömürlü çekirdekler tarafından kontrol edilmelidir. Dört analizden sonra bulunan ortalama alüminyum miktarı %14.085, ortalama standart sapma %0.023 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu yüksek saflıktaki kristal safirin analizinde gösterilmiştir.

Bu çalışmada Shuping BI ve Zhengjiang ZHANG [18] 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 çok basit ve hızlı bir yöntem uygulamışlardır. Yöntemin $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ alüminyum için bağıl standart sapması %6.0 ve gözlenebilme sınırı $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ olarak verilmektedir.

Kamino ve ark. [19] 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. Bu pH'da 561 nm dalga boyunda kararlı Alüminyum(III)-MCPF (1:2) kompleksi oluşmaktadır. Uygulanan yöntemin molar absorptivite katsayısı $1.70 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve bağıl standart sapması %0.35 (n=6) olarak verilmiştir. Bu yöntemde alüminyum derişiminin $3.0 \mu\text{g/L}$ ve $140 \mu\text{g/L}$ olduğu aralıkta kalibrasyon grafiği doğrusallık göstermiştir.

Komersova ve ark. [20] arsenazo (III) kullanarak, voltametrik adsorbif sıyırma yöntemi ile alüminyum (III)'ün tayinini gerçekleştirmişlerdir. Alüminyumun eser miktarlarının tayini için bu yeni analitik yöntem, asılı cıva damlası elektrodu üzerine bir azo boyarın biriktirilmesine dayanmaktadır. Uygun deneysel koşullar altında kalibrasyon grafiği alüminyumun $0-6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ derişim aralığında doğrusaldır. Gözlenebilme sınırı $3.7\cdot 10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. L-askorbik asidin eklenmesi ile Fe^{3+} 'ün girişimi engellenmiştir. İki değerlikli birçok metalin matriks etkisi önemsenmeyecek kadar düşüktür.

Simpson ve ark. [21] sulu çözeltilerde potansiyometrik titrasyonla Al(III) ve pirokatekol viyoleto arasındaki denge reaksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Spektrofotometrik ölçümler pH 5.6-6.5 aralığında yapılmıştır. Bu aralıkta kararlı 1:2 kompleksi oluşmaktadır. Bu yöntemde doğal sulardaki cipsitin (gibbsite) varlığı ciddi hatalara sebep olmuştur.

Müller ve arkadaşları [22] ambalaj malzemeleri ve yemek kaplarından gelen alüminyumun, günlük alümiyum alımına katkısını incelemişlerdir. Meşrubat ve gıdaların pişirilmesi ve depolanması sırasında pişirme kapları ve ambalaj malzemelerinden alüminyum alımının grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemi ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma kaplanmamış alüminyum tavalardan domates sosu gibi asidik ürünler içine yüksek miktarlarda alüminyum göçünün olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma, El-Kateb ve ark. [23] bakır-alüminyum alaşımlarındaki alüminyum derişiminin tayininde tek ve çift enerjili gama ışın yayım tekniğini temel alarak yaptıkları bir nükleer ölçümdür. Gama ışın kaynağı olarak ^{133}Ba kullanmışlardır. Gama ışın fotonları için hedef olarak, alaşımlardan hazırlanan kalınlığı 0.48 ile 0.834 cm aralığında ve alanı 7.07 cm^2 olan disk folyolardan faydalanılmıştır. Hem tek hem de çift enerjili gama ışın yayım tekniği ile elde edilen alüminyum derişimlerin doğruluğu sırasıyla % 98.5 ve % 99.1 olarak bulunmuştur.

Klaus ve Quade [24] gıdalarda alüminyum tayinini fotometrik yöntemle gerçekleştirmişleridir. Örneklerdeki yağlar uzaklaştırıldıktan sonra organik maddeler

%80 perklorik asitle minerallerine ayrılmıştır. Aluminon ile reaksiyondan sonra alüminyum, 530 nm’de fotometrik olarak tayin edilmiştir. Tayin için gerekli süre (minerallerine ayırma işlemi için geçen süre hariç) 1 saattir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 1-2 mg/L’dir.

Bu çalışmada Liu ve ark. [25] pH 5.2’de Solokrom Viyolet RS kullanarak a.c. osilopolarografi ile içme sularındaki alüminyum tayinini gerçekleştirmişlerdir. Ciddi girişim yapan türler bulunmamıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 2×10^{-7} mol.dm⁻³ ve bağıl standart sapması 5×10^{-5} mol.dm⁻³ için %2.2 bulunmuştur. Bu yöntem gerçek su numunelerine uygulanarak, sonuçların ICP-AES yöntemi ile elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sivaramaiah ve arkadaşları [26] sulu çözeltilerde alüminyumun tayini için basit ve duyarlı spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Kompleksleştirici reaktif olarak ise 2,4-dihidroksibenzaldehid kullanarak alüminyumun türev spektrofotometrisi üzerinde çalışmışlardır. Al³⁺, 2,4-dihidroksibenzaldehid izonikotinol hidrozon ile pH 5.5’de 395 nm dalga boyunda maksimum absorbands yapan sarı renkli kompleks oluşturmaktadır. Türev spektrumunda 445 nm’de maksimum absorbands yapmaktadır. Her iki yöntem silikat ve karbonat minerallerinin bulunduğu örneklerde alüminyum tayini için uygulanmıştır.

Røysset [27] katyonik yüzeyaktif maddeler ve erikromsiyanin R kullanarak doğal sulardaki alüminyumun tayini için akış enjeksiyonlu spektrofotometrik metot üzerinde çalışmıştır. Spektrofotometrik ölçümler pH 7.5’de gerçekleştirilmiştir. 40 element test edilmiştir. Yalnızca demir, berilyum, seryum ve lantan girişime sebep olmuştur.

Zhou [28] lantanit katyonları ve berilyum matriksli ortamda alüminyumun seçici tayini için bir spektrofotometrik yöntem önermiştir. Yöntem, pH 2.6’da Al³⁺ ile ksilenol oranjin seçici reaksiyonuna dayanmaktadır. %8 (v/v)’lik 1,2-etandiolün varlığında 100 °C ’de 5 dakika ısıtma ile şelat oluşumu gerçekleşmektedir.

IDRISS ve arkadaşları [29] portland ve klinker çimentosu içinde alüminyum oksidin direkt spektrofotometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma alüminyumun direkt spektrofotometrik tayini için pH 3.8’de Al³⁺ ile Quinizarin (QUIN) arasındaki

kompleksin oluşumuna dayanmaktadır. 550 nm dalga boyunda absorpsiyonlar okunmuştur. Sunulan yöntemde alüminyumoksit derişiminin 1.4 µg/mL ve 5.75 µg/mL olduğu aralıkta kalibrasyon grafiğı doğrusallık göstermiştir. Türev spektrofotometresi ile maskeleyici reaktif kullanılmadan alüminyumun direkt spektrofotometrik tayinini başarıyla gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmada Ferreira ve arkadaşları [30] katı faz ekstraksiyonundan yararlanarak demir madenlerindeki alüminyumun spektrofotometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yöntem tiyosiyanat kompleks formu içinde demirin katı-faz ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Kromojenik reaktif olarak metil timol mavisi kullanarak, demir ekstraktı üzerinde tiyosiyanat derişimi ve pH'ın etkisi, demirin toplam ekstraktı için gerekli PU miktarı ve diğer katyonlardan alüminyumun ayrılması gibi parametreler üzerinde çalışmışlardır. Yöntemde 528 nm dalga boyunda molar absorpsiyon katsayısı $1.32 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve gözlenebilme sınırı ise 5 ng mL^{-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. Ligand eklemeden önce inorganik maddeler sülfürik asitte çözülmüştür. Uygun koşullar altında Al-XO ve Ni-EDTA komplekslerinin maksimum absorpsiyonları 554 nm ve 380 nm'dir. Bu yöntemde alüminyum derişiminin 0.14-1.8 µg/mL olduğu aralıkta kalibrasyon grafiğı doğrusaldır. Standart ekleme yöntemi kullanılarak çok iyi doğruluk ve geri kazanım değerleri elde etmişlerdir.

Satienperakul ve Liawruangrath [32] musluk suyundaki alüminyumun tayini için akış enjeksiyonlu spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem asidik ortamda Al^{3+} ile piridoksal salisilohidrazonun (PSH)'un kompleks oluşumuna dayandırılmıştır. KNO_3 ilaveli %0.15 lik PSH, akış oranı 2.1mL/dk olan taşıyıcı akımla örnek ve/veya standart içine enjekte edilmiştir ve aynı akış oranında da 0.05 M HCl de ilave edilmiştir. Oluşan sarı renkli çözelti spektrofotometrik olarak 415 nm'de ölçülmüştür. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.01 mg/L'dir. Bu yöntem Chiang Mai Üniversitesinin kampüsünden alınan musluk suyu örneklerdeki alüminyumun tayininde uygulanmıştır. Musluk suyundaki alüminyum miktarı 0.08-0.29 mg/L aralığında bulunmuştur.

Gao ve Yu [33] birincil-ikincil dalga boyu spektrofotometriyi alüminyumun eser miktarlarının tayininde alışılmış spektrofotometrinin yerine kullanmışlardır. Yöntem pH 8.5’de gerçekleşen dibromo-o-nitrofenilfloron (DBNPF) ve alüminyum arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. Ayrıca pH 8.5’da sodyumsiyanidli ortamda seçicilik ve duyarlılık yüksektir.

Luis da Silva ve ark. [34] sularda eser miktarda bulunan alüminyumun spektrofotometrik tayininde ön zenginleştirilmeli akış enjeksiyon sistemi üzerinde çalışmışlardır. Akış sistemi amberlit IR-120 kation değiştirici reçine doldurulmuş minikolon, enjektör ve peristaltik pompadan oluşturulmuştur. Zenginleştirme işleminden sonra alüminyum HCl çözeltisi ile elüe edilmiştir. Daha sonra elüat NaOH çözeltisi ile nötralleştirilmiştir. Kimyasal ve akış değişkenleri üzerinde çalışmışlardır. Gözlenebilme sınırı $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak elde edildi. (örnek hacmi=40.0 mL).

Allan ve Ritcey [35] uranyum metalindeki alüminyumun eser miktarının tayini için hızlı bir spektrofotometrik yöntem önermiştir. Yöntem pH 9.5-10 da alüminyum ve oksin(8-hidroksikinolin) arasındaki sarı renkli kompleksin oluşumuna dayanmaktadır. Kompleks karbontetraklorür ile ekstrakte edilmiştir. Girişim yapan türler 8-hidroksikinaldin ile ekstrakte edilmiştir. Yöntem % 0.1 den daha fazla alüminyum içeriği olması halinde tayin için uygundur.

3. BÖLÜM

SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopiye dayanan geniş bir analitik yöntemler grubudur. Spektrometri ve spektrometrik yöntemler ise ışın şiddetinin bir fotoelektrik transduser veya başka bir türden bir elektronik araç ile ölçülmesi ile ilgilidir[36].

3.1. Spektroskopi

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır [37].

3.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole, görünür ve infrared ışınlarla dayanan moleküler spektroskopi, onbinlerce inorganik, organik ve biyokimyasal türün tayininde kullanılır. Moleküler ultraviyole / görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, başlıca kantitatif analizlerde kullanılır [38].

3.2.1. Geçirgenlik ve Absorbans Ölçümü

Normal olarak Tablo 3.1’de tanımlanan geçirgenlik ve absorbans ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuarda ölçülemezler.

Tablo 3.1. Absorpsiyon Ölçümü İçin Önemli Terimler ve Semboller [36]

Terim ve Sembol*	Tanımı	Diğer İsmi ve Sembolü
Işın gücü P, P_0	Dedektörün 1cm^2 'lik alanına bir saniyede düşen ışının enerjisi (erg)	Işın şiddeti I, I_0
Absorbans A	$\log \frac{P_0}{P}$	Optik yoğunluk D ; ekstinksiyon E
Geçirgenlik T	$\frac{P}{P_0}$	Transmittans T
Işın yolu† b	—	l, d
Absorptivite‡ a	$\frac{A}{bc}$	Ekstinksiyon katsayısı k
Molar absorptivite‡ ϵ	$\frac{A}{bc}$	Molar ekstinksiyon katsayısı

*Amerikan Kimya Derneği tarafından önerilen terimler (*Anal.Chem.*, 1990, 62, 91).

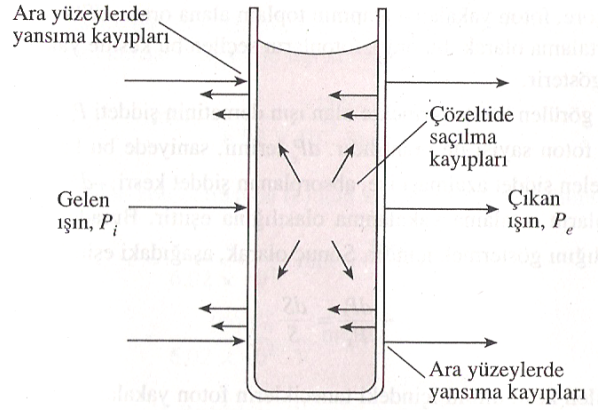
† c g/L veya diğer derişimi birimleri cinsinden verilebilir; b cm veya diğer uzunluk birimleri cinsinden verilebilir.

‡ c mol/L cinsinden verilir; b cm cinsinden verilir.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, iki hava/kap ve iki kap/çözeltili 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 çözeltiliden 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:

$$T = \frac{P_{\text{Çözeltili}}}{P_{\text{Çözücü}}} = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_{\text{Çözeltili}}}{P_{\text{Çözücü}}} \approx \log \frac{P_0}{P}$$



Şekil 3.1. Yansıma ve saçılma kayıpları

3.2.2. Beer Yasası

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü 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 ışıma absorptivite 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:

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon bc = A$$

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

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-abc}$$

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

$$A = - \log T = 2 - \log \%T$$

şeklindedir ve % T, yüzde geçirgenlik adını alır [36].

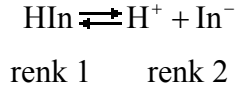
3.2.2.1. Beer Yasasının Gerçek Sınırlamaları

Beer yasası, oldukça düşük derişimde analit içeren ortamların absorpsiyonları ile ilgili davranışını başarılı bir şekilde ifade eder; bu bakımdan Beer yasası sınırlayıcı bir yasadır. Yüksek derişimlerde (genellikle $> 0,01$ M) absorpsiyon yapan moleküller arasındaki uzaklık çok azalır ve moleküller, komşularının yük dağılımını etkiler. Bu etkileşim sonucu moleküllerin absorplama özelliği değişir. Etkileşim düzeyi derişime bağlı olduğu için, bu olayın oluşumu derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkiden sapmalara neden olur.

Bazen benzer etki düşük derişimlerde absorplayıcı ve yüksek derişimlerde diğer türleri, özellikle elektrolitleri içeren çözeltilerde de görülür. Absorplayıcının yakın çevresindeki iyonlar ve elektrostatik etki ile absorplayıcının molar absorptivitesini değiştirir; bu etki seyrelme ile azalır.

3.2.2.1.1. Kimyasal Sapmalar

Bir analit ayrıştığında, çeşitli türlere birleştğinde veya çözücü ile farklı absorpsiyon spektrumu olan bir ürün vermek üzere reaksiyon verdiğinde, Beer yasasından belirgin sapmalar görülür. Bu davranış, yaygın olarak asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde görülür. Örneğin, tipik bir HIn indikatörünün renk değişimi



Dengesindeki kaymalardan kaynaklanır.

Yukarıdaki verilen sebeplerden dolayı olan sapmalara kimyasal sapmalar denir.

3.2.2.1.2. Polikromatik Işıktan Kaynaklanan Aletsel Sapmalar

Beer yasasına uyum sadece monokromatik ışınlarla çalışıldığında gözlenir; bu durum, yasanın sınırlayıcı özelliğinin bir başka belirtisidir. Ne yazık ki, tek bir dalga boyuna sahip ışın kullanmak, nadiren pratiktir, çünkü sürekli bir ışın kaynağından gelen ışının belirli kısımlarını izole eden düzenekler arzu edilen dalga boyu çevresinde simetrik bantlar oluştururlar. Yani tam anlamıyla monokromatik ışını elde etmek mümkün değildir. Sadece monokromatiğe yakın ışın vardır. Monakromatiğe en yakın ışın kaynakları ise laserlerdir.

3.2.2.1.3. Kaçak Işınlardan Kaynaklanan Aletsel Sapmalar

Monokromatörden çıkan ışınların genellikle az miktarda da olsa kaçak ışınlar içerdiği gözlenilmiştir. Bu ışınlar, iç yüzeylerde yansıyarak veya saçılarak çıkış slitine ulaşırlar. Bu kaçak ışınların dalga boyu çoğu zaman esas ışınlardan farklıdır ve numuneden geçmemiş olabilir.

Kaçak ışınlar yanında ölçüm yapıldığında gözlenen absorbands

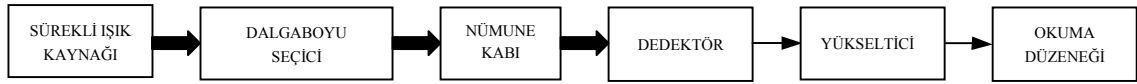
$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

eşitliği ile verilir, bu eşitlikte P_s absorplanmamış kaçak ışınların şiddetidir.

Kaçak ışınlardan dolayı oluşan aletsel sapmalardan dolayı absorbands her zaman teorik olarak hesaplanandan düşük okunur [36].

3.2.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi, dedektör ve yükselticiden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal çok yüksek amplifikasyon yapabilen devrelerle kullanışlı hale getirilir ve sinyal modifikasyonuna imkan verir. Daha sonra sinyal bir ölçü aletinde ibrenin sapması, dijital değer veya yazıcı üzerindeki sinyal kaydı şeklinde ölçülür.

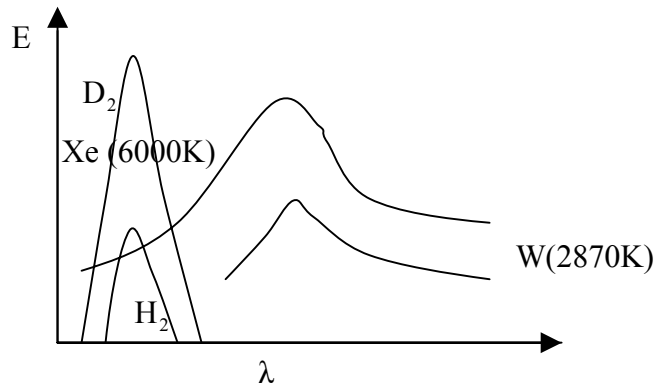


Şekil 3.2. Tek Kanallı Bir Absorpsiyon Spektrofotometresinin Blok Diyagramı (Çift oklar ışın hattı, tek oklar ise elektrik sinyalidir).

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

3.2.3.1. Işık Kaynakları

UV ve görünür bölgede D_2 , W, H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Şekil 3.3'te en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı spektrumlar görülmektedir.



Şekil 3.3. D_2 , W, H_2 ve Xe, Lambalarının Yaydıkları Sürekli Işıma Spektrumları

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Ksenon lambaları, daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar [39].

3.2.3.2. Dalga Boyu Seçicileri

Genel olarak spektroskopik cihazlar, analit tarafından absorplanan veya yayılan dar bir ışın bandını diğer ışıklardan ayırıp seçebilecek bir sistem gerektirir. Bu sistemler, cihazın hem seçiciliğini hem de duyarlılığını büyük ölçüde artırır. Tablo 3.2 de de görüldüğü gibi, dar bir ışın bandı elde etmek için kullanılan iki tip dalga boyu seçiciden biri filtreler, diğeri ise monokromatörlerdir. Monokromatörlerin dalga boyunu, geniş bir dalga boyu aralığında sürekli olarak değiştirebilme üstünlüğü vardır.

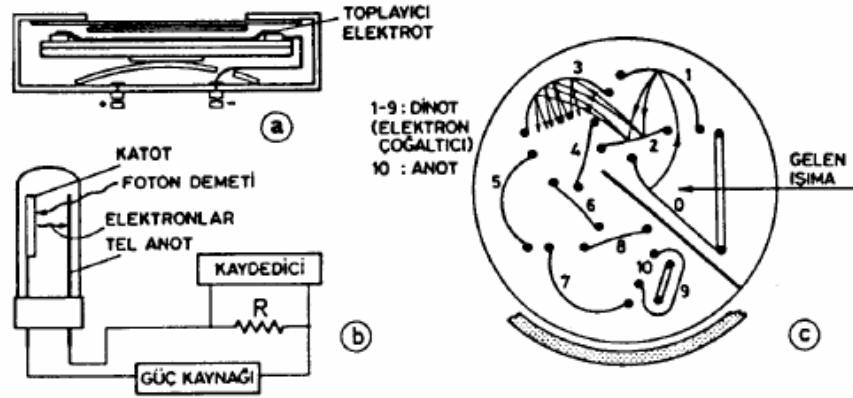
Tablo 3.2. Spektroskopide Kullanılan Dalga Boyu Seçicileri

Tipi	Dalga Boyu Aralığı, nm
Sürekli Değiştirilebilen	
Şebekeli monokromatör	100-40000
Prizmalı monokromatör	120-30000
Sürekli Olmayan	
Girişim filtreleri	200-14000
Absorpsiyon filtreleri	380-750

3.2.3.3. Dedektörler

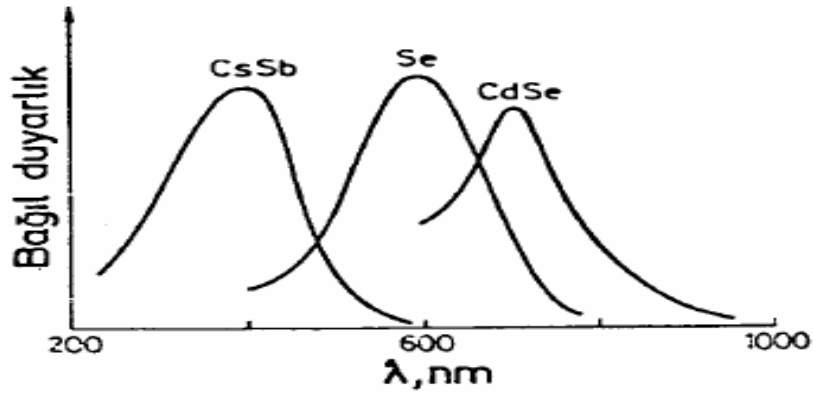
Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene dedektör adı verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır (Şekil 3.4.).

Fotovoltaik dedektörlerde ışık, Se veya Si gibi bir yarı iletken madde tarafından absorplandığında, iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle, bu yarı iletkenle temasta olan bir metal filmi (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur. PbS, CdSe ve CdS gibi yarı iletken maddelerle ise fotoiletken dedektörler yapılır. Bu tür dedektörlerde, ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur. Fototüp adını alan ikinci tür dedektörlerde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Foto çoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tür dedektörlerde ise fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.



Şekil 3.4. UV ve Görünür Bölgede Kullanılan Dedektörleri (a) fotovoltaik veya fotoiletken dedektör, (b) fototüp, (c) fotoçoğaltıcı tüp.

Şekil 3.5’de bu üç tür dedektörün, fotonların dalga boyuna göre duyarlık spektral dağılımı görülmektedir. Görüldüğü gibi, kullanılan ışık kaynağı her dalga boyunda eşit şiddette ışık yaymakta ve kullanılan dedektör üzerine düşen her dalga boyunu aynı duyarlıkta algılayamamaktadır.



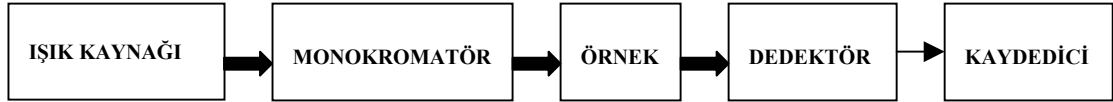
Şekil 3.5. Fotovoltaik (Se), Fotoiletken (CdS) ve Fotoemisif (CsSb)
Tür Dedektörlerin Ölçebildiği Fotonların Spektral Dağılımı.

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 duyarlılığının her dalga boyunda aynı olması istenir. Bu yüzden kaynağın şiddetinin az olduğu ve dedektörün duyarlılığının 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 ışımaya 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 spektrofotometrelerde 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 artırılmış olur [39].

3.2.3.4. Tek Işık 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 (Şekil 3.6.).

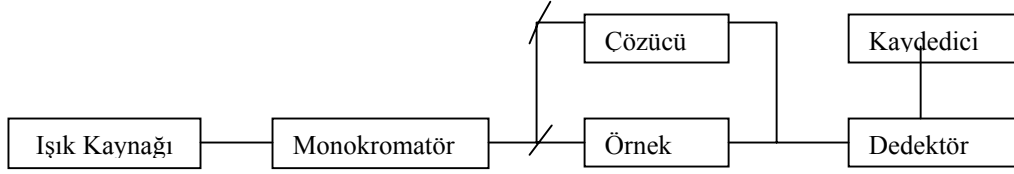


Şekil 3.6. Tek Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı (Çift oklar ışın hattı, tek oklar ise elektrik sinyalıdır.)

Çok değişik özelliklere sahip tek-ışınlı cihazlar mevcuttur. Bunlardan en ucuzu ve en basitinde kaynak olarak batarya ile beslenen tungsten lamba, dalga boyu seçimi için bir seri cam filtre, numune koymak için deney tüpleri, transduser olarak fotovoltatik hücre ve sinyal okumak için küçük bir mikroampermetre bulunur. En karmaşık olan tek-ışınlı bir cihaz ise, 200 ile 1000 nm veya daha geniş aralıkta çalışan bilgisayar kontrollü cihazlardır. Bu spektrofotometrelerde değiştirilebilen tungsten/döteryum lambalar, dikdörtgen prizması şeklinde silis numune kapları ve değiştirilebilen slitlerle yüksek ayırma güçlü optik ağıllı monokromatörler bulunur. Fotoçoğaltıcı tüpler transduser olarak kullanılır ve transduser cevapları çoğu zaman değişik şekillerde sunulabilmek için sayısal hale getirilir ve depolanır [39].

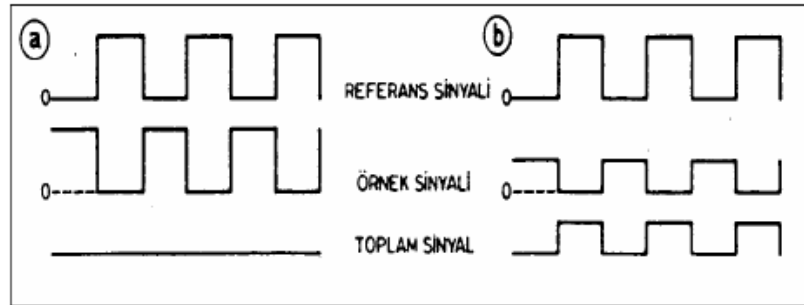
3.2.3.5. Çift Işık Yollu Spektrofotometreler

Bu tür spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe, diğeri ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. 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 ışık yollu spektrofotometreler denir. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir.



Şekil 3.7. Çift Işık Yollu Spektrofotometrenin Şematik Yapısı

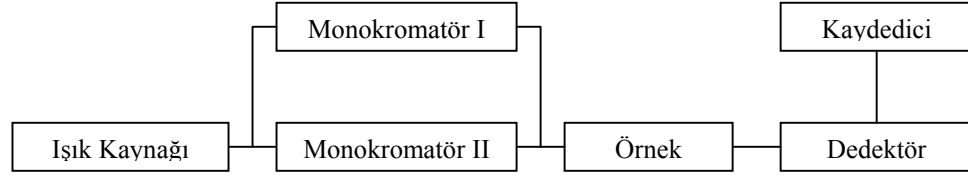
Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Bunun için örnekten ve çözücünden geçen ışık demetleri dedektör üzerine, dedektör önüne yerleştirilmiş dönen bir ışık bölücü yardımıyla ve ardarda gönderilir. Ardarda gelen bu ışık demetlerinin oluşturdukları sinyal ise, alternatif yani periyodik türden olur. Işık bölücünün frekansına ayarlı bir elektronik çoğaltıcı yardımı ile bu alternatif sinyal kaydedilir. Her iki ışık yolundan birbiri peşine gelen ışığın şiddetleri eşit ise, dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz (Şekil 3.8. (a)). Örnek bölmesinden geçen ışığın absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman ise, dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır (Şekil 3.8. (b)). Çift ışık yollu aletlerde, ışık kaynağının şiddetindeki değişimlerden doğan hatalar ortadan kalkar.



Şekil 3.8. Çift Işık Yollu Spektrofotometrede Tek Dedektör Kullanılması Durumunda Alınan Sinyaller

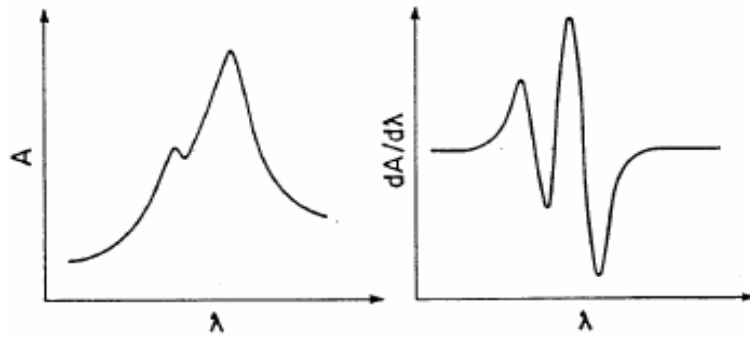
Spektrofotometrelerde, iki ayrı monokromatör kullanılarak Şekil 3.9’da görüldüğü gibi, iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımı ile örnekle ardarda etkileştirilir. Bu tür çift ışık yollu spektrofotometrelere çift dalga boylu spektrofotometre adı verilir. Örnekteki bu iki dalga boyunu absorplayacak iki bileşen varsa, bunların absorpsiyonlarında zamanla oluşan değişimler, dalga boyu taraması yapılmaksızın izlenebilir. Çift dalga boylu spektrofotometrelerde, her iki monokromatör

aralarında bir $\Delta\lambda$ değeri olacak şekilde beraberce taranırsa, absorpsiyon farkı, ΔA , spektrumu ölçülür.



Şekil 3.9. Çift Dalga Boylu Absorpsiyon Spektrofotometresi

Bir absorpsiyon spektrumu kaydedilirken, oluşan elektrik sinyalinin elektronik bir devre ile türevi alınabilir. Bu tür türevsel spektrumlar, dalga boyu modülasyonu yöntemi ile de elde edilebilir. Türevsel eğriler, normal absorpsiyon spektrumunda birbirinden kolayca ayıramayan bantların ortaya çıkarılmasını sağlar (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Bir örneğin normal ve türevsel absorpsiyon spektrumları

Kimyasal tepkimelerde bazı kısa ömürlü ara ürünlerin spektrumlarının çok kısa bir süre içinde kaydedilmesi gerekir. Bu tür çalışmalarda kullanılan ve dalga boyunun çok hızlı tarandığı spektrofotometrelerde hızlı taramalı spektrometre adı verilir. Spektrumun çok hızlı kaydedilmesi için hızlı tarama yerine, bir diyot dizisinin dedektör olarak kullanıldığı spektrofotometrelere de başvurulabilir.

Günümüzde kullanılan mikroprosesör teknolojisi, spektrometre tasarımlarına da girmiştir. Mikroprosesörler yardımı ile, A , $dA/d\lambda$, C değerlerinin kolayca elde edilmesi ve bu bilgilerin depolanarak saklanması ile spektrofotometrenin çalışmasının denetimi mümkün olmuştur [39].

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Metot

Bu çalışmada alüminyum- aluminon kompleksi oluşturularak alüminyum tayini yapıldı. Bu kompleksin oluşum mekanizması alüminyumun aluminonda bulunan hidroksil oksijeni ile kovalent ve çifte bağlı oksijenle de koordine kovalent bağ yapması esasına dayanır.

4.2. Kullanılan Aletler ve Ölçüm Düzenegi

4.2.1. UV-Vis Spektrofotometre

Bu çalışmada bilgisayar kontrollü Hitachi 150-20 model çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometre kullanıldı. Alüminyum tayini, alüminyum-aluminon kompleksinin absorpsiyon bandı maksimumu olan 538 nm’de absorbans ölçümü ile gerçekleştirildi. 10 mm ışın yollu standart kare kesitli küvetler kullanıldı.

4.2.2. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

4.3. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

Bu çalışmada kullanılan bütün çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve Elga marka deiyonize su cihazından sağlanan (10 megaohms-cm) ultrasaf su kullanıldı. Cam ve plastik malzemeler yıkandıktan sonra bir gece % 10 nitrik asitte bekletildikten sonra, üç kez saf su ile yıkanarak kurutuldu ve analizlerde kullanıldı.

4.3.1. Alüminyum Stok Çözeltisi

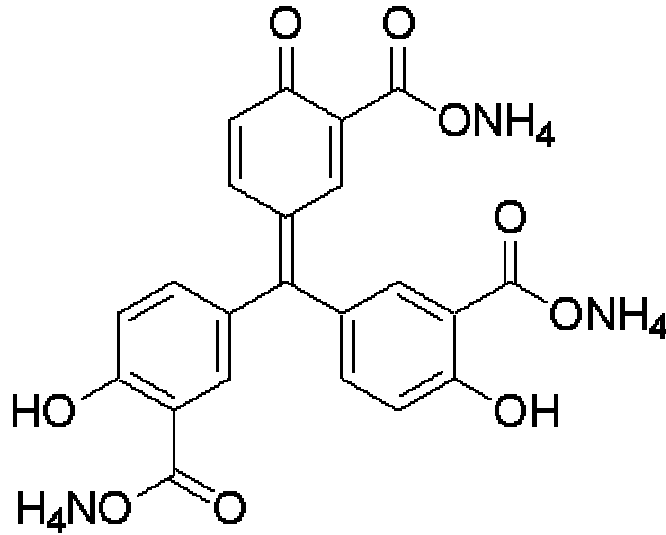
Bu çözelti, kalibrasyon grafiğini çizmek ve tayine etkileri araştırmak için kullanıldı. 14.635 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ saf suda çözülerek, 1M HNO_3 ile 1000 mL'ye seyreltildi. Çözelti karanlıkta saklandı. Alüminyum stok çözeltisinde alüminyum derişimi 1000 mg/L'dir.

4.3.2. 10 mg/L'lik Ara Stok Çözeltisi

Hazırlanan 1000 mg/L'lik Al çözeltisinden 1 mL alınarak 100 mL ye tamamlandı.

4.3.3. Ligand

1 g Aluminon ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9$) tartılarak bir miktar saf suda çözüldü ve yine saf su ile 100 mL'ye tamamlandı (10000 mg/L). Aluminon çözeltisi günlük hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiden 1 mL alınarak tayinde kullanıldı. Kompleksleştirici olarak kullanılan aluminonun kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir.



Şekil 4.1 Aluminon'un Kimyasal Yapısı.

4.3.4. Tampon Çözelti

pH'sı 5.0 olan tampon çözelti hazırlamak için 136 g $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bir miktar saf su içerisinde çözüldü. Üzerine %99.5'lik asetik asitten 31.5 mL eklenerek son hacim 1 L'ye tamamlandı.

4.3.5. Askorbik Asit Çözeltisi

5 g Askorbik asit ($C_6H_8O_6$) tartılarak bir miktar saf suda çözüldü ve yine saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözelti örnek ortamında bulunan Fe^{3+} ün Fe^{2+} 'ye indirgenerek maskelenmesi amacıyla her defasında analize başlamadan hemen önce hazırlandı.

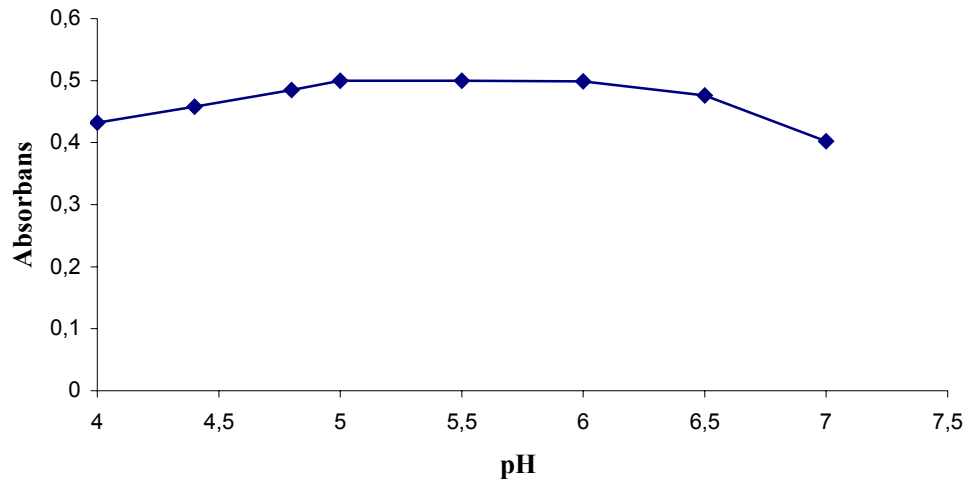
4.3.6. Amonyum Hepta Molibdat Çözeltisi

0.5 g Amonyum hepta molibdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) tartılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiden 100 μ L alınarak tayinde kullanıldı.

4.4. Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi

4.4.1. pH Etkisi

Alüminyum ile aluminon arasındaki kompleksin hangi pH değerinde daha kararlı olduğunu anlamak için çeşitli pH değerlerinde çözeltiler hazırlandı. Alüminyum ile aluminon kompleksinin bu pH değerlerinde absorbanslar ölçülerek grafiğe geçirildi (Şekil 4.2). 0,4 mg/L Al^{3+} derişimi ve 0,021 M ligand derişimi ve son hacim 10 mL olacak şekilde en az 3 paralel ve 2 kez olmak üzere çalışma yapıldı.

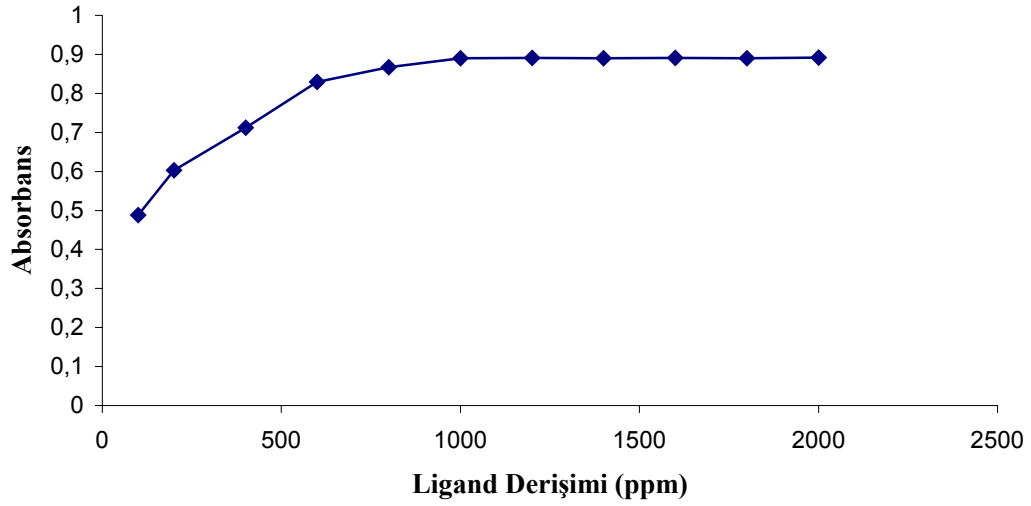


Şekil 4.2. Kompleks Oluşumuna pH'ın Etkisi

Şekil 4.2'de alüminyum ile aluminon arasındaki kompleksin çalışma pH aralığının 4.8-6,5 olduğu görülmektedir. Ölçümler bu pH aralığında gerçekleştirildi.

4.4.2. Ligand Miktarının Etkisi

Bu çalışmada oluşan kompleksin absorbans değerinin eklenen ligand miktarı ile nasıl değiştiği incelenerek elde edilen sonuçlar grafik olarak aşağıda verilmiştir.

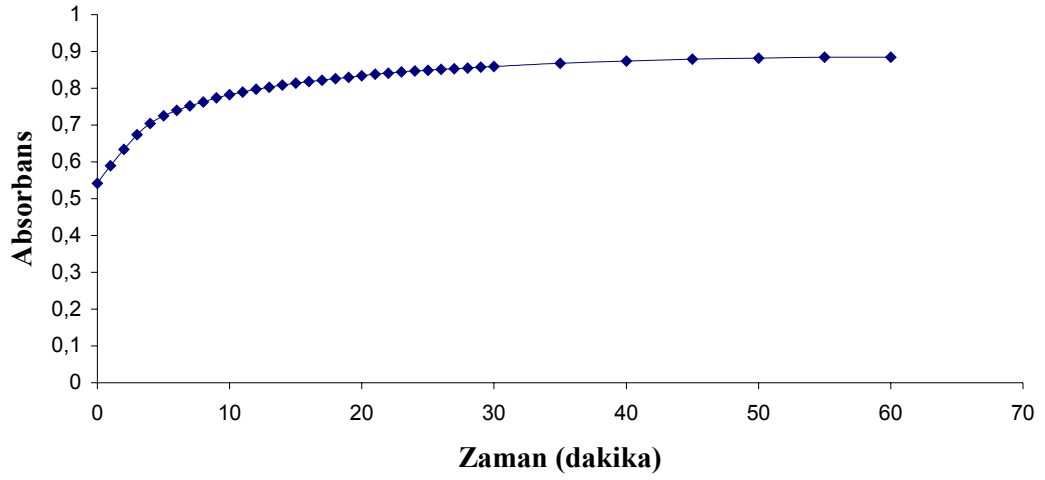


Şekil 4.3. Eklenen Ligand Miktarı ile Absorbansın Değişimi

Artan ligand derişimi ile absorbansın 1000 mg/L'e kadar arttığı daha sonrasında ise sabit kaldığı görülmektedir. Kullanılan ligandın stok derişimi 10000 mg/L'dir. Her çalışmadan önce ligand taze olarak hazırlandı. Çalışmada örnekler 3 paralel olarak ve her farklı ligand miktarında farklı kör çözeltiler hazırlanarak ölçümler yapıldı.

4.4.3. Zamanın Etkisi

Oluşan kompleksin absorbansının zamanla ne ölçüde değiştiğini anlamak için pH 5'de çözeltiler hazırlanarak zamana karşı absorbans değerlerinin değişimi grafiğe geçirildi.

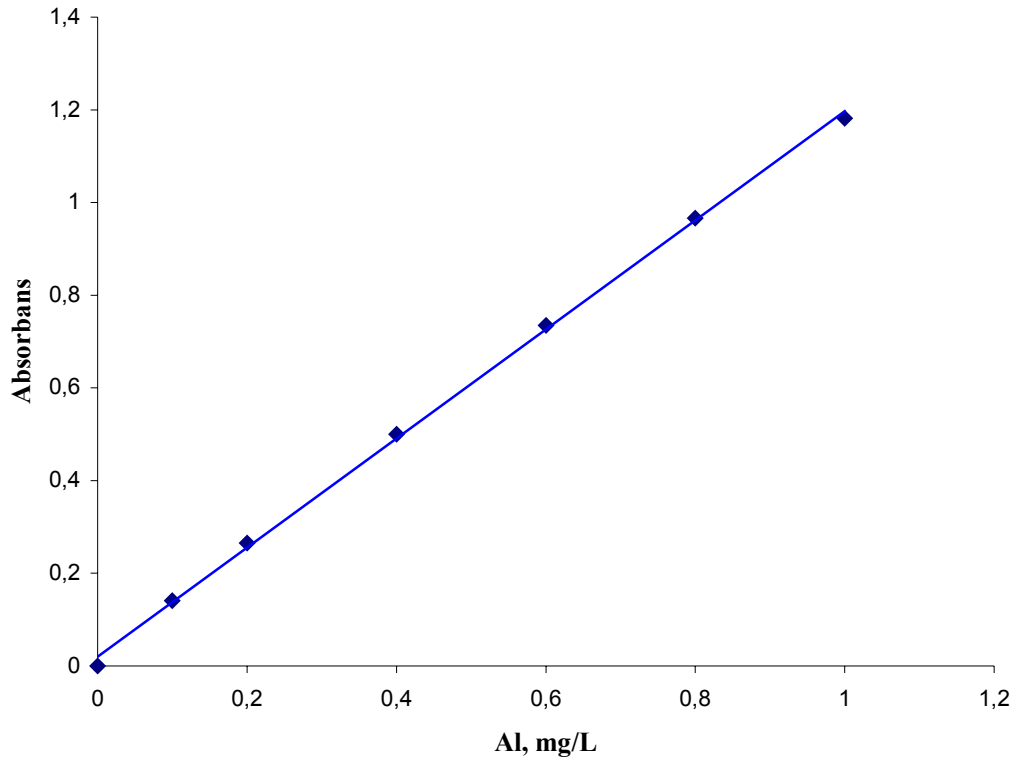


Şekil 4.4. Oluşan Kompleksin Zamanla Absorbansının Değişimi

Bir saat süre ile absorbanstaki değişim incelendi. 1. dakikada 0,590 olan absorbansın 21. dakikada 0,838'e, 54. dakikada 0,884'e çıktığı ve 60. dakikada da yine 0,884 olduğu görüldü. Yapılan çalışmada kompleks oluşturulduktan 20 dk sonra absorban ölçümlerinin yapılabileceği görüldü.

4.4.4. Çalışma Aralığının Belirlenmesi

Elde edilen kompleksin çalışma aralığının belirlenmesi amacı ile ilk olarak uygun koşullar altında 0,1 mg/L ile 1 mg/L arasında çeşitli çalışma çözeltileri hazırlanarak absorbanları okundu. Sonuçlar kalibrasyon grafiği olarak aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. Alüminyuma Ait Kalibrasyon Doğrusu ($\lambda_{\max}=538$ nm)

Yukarıdaki kalibrasyon eğrisinin denklemi $y = 0,0203 + 1,1765 x$ olarak bulundu.

$r = 0,9996$ ve $r^2 = 0,9992$ olarak bulundu. Burada r , korelasyon katsayısı ve r^2 tayin katsayısıdır.

4.4.5. Matris Etkisinin İncelenmesi

Katyonlardan K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Mn^{2+} 'nin çeşitli derişimlerinin kompleks sinyali üzerine etki edip etmediği araştırıldı. Bunun için matris iyonlarını artan derişimlerde ortama ekleyerek absorbans ölçümleri yapıldı. Ortam pH 5.2 ve son hacim 10 mL olacak şekilde 0,4 mg/L Al (III) ve 1 mL aluminon içermektedir. Elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerleri halinde Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Bazı Katyonların Al^{3+} 'ün Tayinine Etkileri (n=3, 0.4 mg/L Al^{3+})

İyon	İyonun Tuzu	Eklenen İyon Derişimi ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri Kazanma
K^+	KCl	500	101
		1000	100
		2000	100
		5000	99
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250	97
		500	96
		1000	95
		2000	94
Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200	101
		300	99
		600	95
		700	91
Cd^{2+}	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	100
		100	99
		300	95
		500	92
Cu^{2+}	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	100
		4	98
		5	95
		6	85
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2	100
		4	97
		8	95
		10	92

Tablo 4.1. (devamı)

İyon	İyonun Tuzu	Eklenen İyon Derişimi ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri Kazanma
Ni^{2+}	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	100
		30	100
		40	95
		50	91
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	100
		50	97
		100	96
		200	93
Cr^{3+}	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	100
		0.3	97
		0.5	95
		1	93
Zn^{2+}	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20	100
		50	100
		100	95
		200	90
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.1	95
		0.3	87
		0.5	75
		1	68
Mn^{2+}	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	98
		100	97
		200	96
		300	93

Yukarıdaki tablodan da anlaşılacağı gibi K^+ analit sinyali üzerinde bozucu bir etki göstermemektedir. Fe^{3+} ise 0,2 mg/L’de dahi girişim yaparak sinyali azaltmaktadır. Fe^{3+} bulunan bir örnek ortamında Al^{3+} ’ün sağlıklı bir şekilde tayin edilebilmesi için uygun bir maskeleyici yardımıyla Fe^{3+} ’ün etkisinin giderilmesi gerekmektedir. Bunun için

öncelikli olarak çeşitli reaktifler denendi. Bunlardan potasyum siyanür, potasyum tiyosiyanür, oksalik asit, sodyum potasyum tartarat ve sitrik asit, pH 5’de demirin bozucu etkisini gideremedi. Denenen reaktiflerden yalnızca askorbik asit 30 mg/L demiri maskeleyebildi.

Anyonlardan Cl^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , F^- , MnO_4^- , PO_4^{3-} HPO_4^{2-} iyonlarının çeşitli derişimlerinin kompleksin sinyali üzerine etki edip etmediği araştırıldı. Bunun için değişik derişimlerdeki matriks iyonları analit içeren ortama ilave edilmiş ve örnek absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerleri halinde Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Bazı Anyonların Al^{3+} ’ün Tayinine Etkileri (n=3, 0.4 mg/L Al^{3+})

İyon	İyonun Tuzu	Eklenen İyon Derişimi ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri Kazanma
Cl^-	NaCl	1000	100
		5000	100
		10000	101
		20000	101
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	100
		5000	101
		10000	101
		15000	99
CrO_4^{2-}	K_2CrO_4	100	99
		200	97
		300	95
		400	93
F^-	NaF	0.5	100
		1	99
		2	95
		5	86

Tablo 4.2. (devamı)

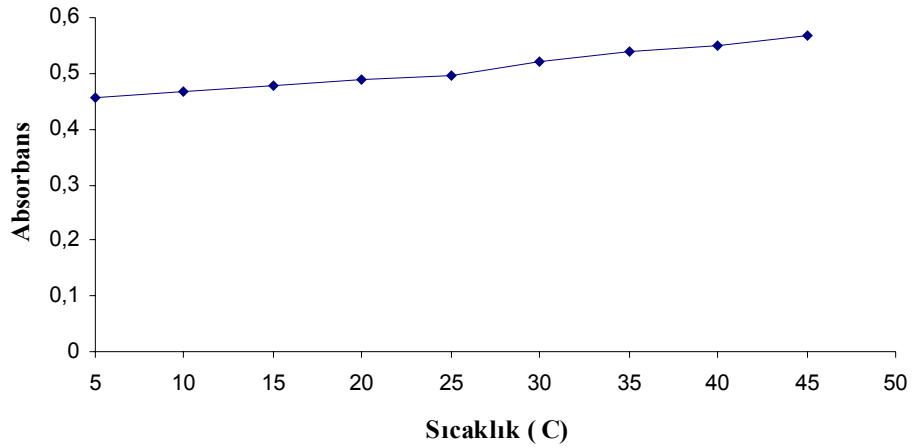
İyon	İyonun Tuzu	Eklenen İyon Derişimi (µg/mL)	% Geri Kazanma
MnO ₄ ⁻	KMnO ₄	0.5	100
		1	100
		2	95
		4	94
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	10	100
		40	96
		50	95
		100	70
HPO ₄ ⁻²	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	10	100
		25	97
		50	95
		100	70

Yapılan çalışmada Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarından hiç birisinin analit sinyali üzerinde bozucu bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Fosfat iyonlarının girişimi örnek ortamına amonyum hepta molibdat eklenerek, asitli ortamda molibdat iyonunun fosfat iyonu ile kompleks bir asit olan fosfomolibdik asidi (H₃PO₄12MoO₃2HNO₃·XH₂O) oluşturması ve fosfomolibdik asidin, askorbik asitle indirgenerek 660 nm’de absorpsiyon piki vermesiyle engellendi. Amonyum hepta molibdat eklenerek 200 mg/L fosfat maskelenebilmektedir.

4.4.6. Sıcaklığın Etkisi

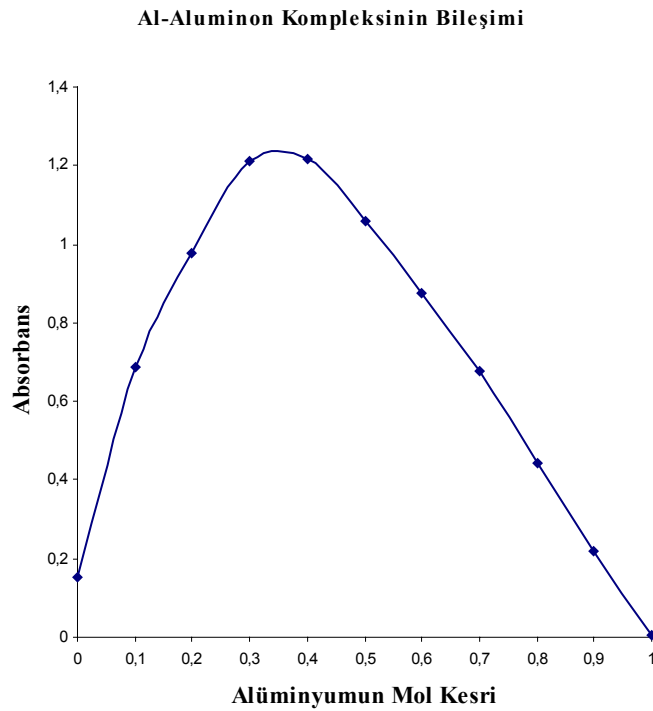
Uygun deneysel koşullar altında reaksiyon üzerine sıcaklığın etkisi altı farklı sıcaklıkta gözlemlendi. Sonuçlar sıcaklığa karşı absorbans değerlerinin değişimi şeklinde grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6). Ölçümler 20-25 °C’de gerçekleştirildi.



Şekil 4.6. 0,4 mg/L Al^{3+} derişimi için reaksiyon üzerine sıcaklığın etkisi

4.5. Kompleks Stokiyometrisinin Bulunması

Sürekli değişmeler yöntemi (Job yöntemi) ile tayin için aynı derişimde aşağıdaki alüminyum (III) ve aluminon çözeltileri hazırlandı. Bunlar 0,0037 M alüminyum (III) çözeltilisi ve 0,0037 M aluminon çözeltilisidir. Ölçülen absorbans değerleri, alüminyumun mol kesrine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Al-Aluminon Kompleksinin Mol Oranının Tayini

Grafikten $X_{Al}=0,33$ bulundu. Al-Aluminon kompleksi 1:2 oranında olup, formülü ML_2 'dir.

4.6. Gözlenebilme Sınırı

Yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için, tüm iyonları ve bileşenleri içeren, ancak alüminyum içermeyen 20 paralel kör örneklerle 1 mL tampon çözelti ve 1mL %1'lik aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti hacimleri 10 mL'ye tamamlanarak 1 saat beklendi. 538 nm'de absorban değerleri okundu. Gözlenebilme sınırı değeri $20.3 \mu g / L$ olarak bulundu.

5. BÖLÜM

YÖNTEMİN ÖRNEKLERE UYGULANMASI

Optimum parametreler sağlandıktan sonra yöntem yoğurt, sucuk, meyve suyu, bisküvi, maden suyu, tuz ve peynir örneklerine uygulandı. Bu araştırmanın materyalini oluşturan yoğurt, sucuk, meyve suyu (tetrapak kutuda) , bisküvi, peynir, maden suyu ve tuz örnekleri, Kayseri'deki süper marketlerden temin edilmiştir.

5.1. Yöntemin Yoğurt Örneklerine Uygulanması

Bünyan ilçesinde açıkta satılan süttten 3 L alındı. Köy koşullarında plastik bir yoğurt kabında mayalanması sağlandı. Ayrıca bu yoğurttan numune alma kurallarına uygun olarak alınan bir miktar yoğurt, Kayseri'de eski sanayiden alınan alüminyum kapta bir gün süreyle bekletildi.

Örneklerin tartım sonucu bilinen miktarları beherlere aktarıldı. Yoğurt örneklerinin üzerine 10 mL, $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ (1/3) çözeltisinden eklendi. Isıtıcı blok üzerinde 250 °C'de yaş külleme yapıldı. HNO_3 'ün kahverengi dumanları oluşup kaybolmasını takiben HClO_4 'ün beyaz dumanlarının oluşumu sağlandı. Devamında örnek hacmi yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar yakma işlemine devam edildi. Sonunda örnekler soğutularak üzerlerine 10 mL deiyonize su ilave edildi ve mavi band filtre kağıdından süzüldü. Daha sonra örnek hacimleri deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Süzüntüden 1 mL alınarak üzerine %5'lik 1 mL askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) çözeltisi ve %1'lik 100 µL amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1'lik 1 mL aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80 °C'de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda

sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbans ölçümleri 538 nm’de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1 Yoğurt Örneklerindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen µg/g	Bulunan µg/g	% Geri Kazanım
Yoğurt 1	0	2.50 ± 0.44	
	5	7.37 ± 0.10	97.4 ± 2.0
Yoğurt 1*	0	3.78 ± 0.50	
	5	8.98 ± 0.04	100.7 ± 0.6
Yoğurt 2	0	6.68 ± 0.30	
	5	11.65 ± 0.12	99.7 ± 2.5

Yoğurt 1 : Evde mayalanan yoğurt

Yoğurt 1* : Evde mayalanan ve 1 gün alüminyum kapta bekleyen yoğurt

Yoğurt 2 : Marketten alınan yoğurt

5.2. Yöntemin Sucuk Örneğine Uygulanması

Marketten alınan kangal sucuğun değişik bölgelerinden 6 g’lık 3 paralel örnek tartılarak beherlere aktarıldı. Sucuk örneklerinin üzerine 10 mL der. H₂SO₄ ve birkaç damla der. H₂O₂ eklendi. Isıtıcı blok üzerinde 250 °C’de yaş külleme yapılarak organik bileşiklerin yükseltgenmeleri sağlandı. Isıtma işleminin sonuna doğru 1 mL der. HNO₃ ilave edilerek organik maddelerin son zerreciklerinin de yükseltgenmesi hızlandırıldı. Devamında örnek hacmi yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar yakma işlemine devam edildi. Sonunda örnekler soğutularak üzerlerine 10 mL deiyonize su ilave edildi ve mavi band filtre kağıdından süzüldü. Daha sonra örnek hacimleri deiyonize su ile 50 mL’ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Süzüntüden 1 mL alınarak üzerine %5’lik 1 mL askorbik asit (C₆H₈O₆) çözeltisi ve %1’lik 100 µL amonyum hepta molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1’lik 1 mL aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL’ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80 °C’de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda

sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbans ölçümleri 538 nm’de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Sucuk Örneklerindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen µg/g	Bulunan µg/g	% Geri Kazanım
Sucuk 1	0	1.32 ± 0.08	
Sucuk 1	5	6.30 ± 0.02	99.6 ± 0.4
Sucuk 2	0	3.14 ± 0.17	
Sucuk 2	5	7.90 ± 0.01	95.3 ± 0.2

Sucuk 1 : Pişirilmemiş sucuk

Sucuk 2 : Alüminyum folyoda 250 °C ’de 15 dakika pişirilen sucuk

5.3. Yöntemin Meyve Suyu Örneğine Uygulanması

Örnekten 9.6 gram tartılarak behere aktarıldı. Meyve suyu örneğinin üzerine 10 mL, HClO₄/HNO₃ (1/3) çözeltisinden eklendi. Isıtıcı blok üzerinde 250 °C’de yaş külleme yapıldı. HNO₃’ün kahverengi dumanları oluşup kaybolmasını takiben HClO₄’ün beyaz dumanlarının oluşumu sağlandı. Devamında örnek hacmi yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar yakma işlemine devam edildi. Sonunda örnek soğutulularak üzerlerine 10 mL deiyonize su ilave edildi. Daha sonra örnek hacmi deiyonize su ile 25 mL’ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Örnekten 1 mL alınarak üzerine %5’lik 1 mL askorbik asit (C₆H₈O₆) çözeltisi ve %1’lik 100 µL amonyum hepta molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1’lik 1 mL aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL’ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80 °C’de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbans ölçümleri 538 nm’de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3. Meyve Suyu Örneğindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen $\mu\text{g/ml}$	Bulunan $\mu\text{g/ml}$	% Geri Kazanım
Meyve Suyu	0	2.95 ± 0.28	
Meyve Suyu	5	7.93 ± 0.08	99.5 ± 1.5

5.4. Yöntemin Bisküvi Örneğine Uygulanması

Marketten alınan bisküvinin değişik bölgelerinden numune alma kurallarına göre alınan 3 g örnek tartılıp behere aktarılarak üzerine 10 mL, $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ (1/3) çözeltisinden eklendi. Isıtıcı blok üzerinde 250°C 'de yaş külleme yapıldı. HNO_3 'ün kahverengi dumanları oluşup kaybolmasını takiben HClO_4 'ün beyaz dumanlarının oluşumu sağlandı. Devamında örnek hacmi yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar yakma işlemine devam edildi. Sonunda örnekler soğutularak üzerlerine 10 mL deiyonize su ilave edildi ve mavi band filtre kağıdından süzüldü. Daha sonra örnek hacimleri deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Süzüntüden 1 mL alınarak üzerine %5'lik 1 mL askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) çözeltisi ve %1'lik 100 μL amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1'lik 1 mL aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80°C 'de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbans ölçümleri 538 nm'de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.4 de görülmektedir.

Tablo 5.4. Bisküvi Örneğindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen $\mu\text{g/g}$	Bulunan $\mu\text{g/g}$	% Geri Kazanım
Bisküvi	0	7.14 ± 0.30	
Bisküvi	5	11.91 ± 0.07	96.7 ± 1.5

5.5. Yöntemin Peynir Örneğine Uygulanması

2.6 g örnek tartılıp behere aktarılarak üzerine 10 mL, $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ (1/3) çözeltisinden eklendi.. Isıtıcı blok üzerinde 250 °C’de yaş külleme yapıldı. HNO_3 ’ün kahverengi dumanları oluşup kaybolmasını takiben HClO_4 ’ün beyaz dumanlarının oluşumu sağlandı. Devamında örnek hacmi yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar yakma işlemine devam edildi. Sonunda örnekler soğutularak üzerlerine 10 mL deiyonize su ilave edildi. Daha sonra örnek hacimleri deiyonize su ile 25 mL’ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Örnekten 1 mL alınarak üzerine %5’lik 1 mL askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) çözeltisi ve %1’lik 100 μL amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1’lik 1 mL aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL’ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80 °C’de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbans ölçümleri 538 nm’de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.5’de görülmektedir.

Tablo 5.5. Peynir Örneğindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen $\mu\text{g/g}$	Bulunan $\mu\text{g/g}$	% Geri Kazanım
Peynir	0	14.38 ± 3.40	
Peynir	5	19.27 ± 1.50	97.7 ± 1.7

5.6. Yöntemin Maden Suyu Örneğine Uygulanması

200 g maden suyunun üzerine bir miktar derişik HNO_3 ilave edilip, kaynatılıp soğutulduktan sonra üzerine 10 mL deiyonize su ilave edildi. Daha sonra örnek hacmi deiyonize su ile 25 mL’ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Örnekten 1 mL alınarak üzerine %5’lik 1 mL askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) çözeltisi ve %1’lik 100 μL amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1’lik 1 mL

aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80 °C'de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbands ölçümleri 538 nm'de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.6'da görülmektedir.

Tablo 5.6. Maden Suyu Örneğindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen $\mu\text{g/ml}$	Bulunan $\mu\text{g/ml}$	% Geri Kazanım
Maden Suyu	0	0.07 ± 0.00	
Maden Suyu	5	4.91 ± 0.03	96.8 ± 0.5

5.7. Yöntemin Tuz Örneğine Uygulanması

3 g tuz örneğinin üzerine bir miktar derişik HNO_3 ilave edilip, kaynatılıp soğutulduktan sonra üzerine 10 mL deiyonize su ilave edildi. Daha sonra örnek hacmi deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Örnekten 1 mL alınarak üzerine %5'lik 1 mL askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) çözeltisi ve %1'lik 100 μL amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek birkaç dakika beklendi. Üzerine 1 mL pH=5.2 tampon çözeltisi ve %1'lik 1 mL aluminon çözeltisi eklendi. Çözelti deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlandı. Birkaç dakika santrifüj edildi. 80 °C'de 10 dakika su banyosunda bekletilip tekrar oda sıcaklığına getirildi. 30 dakika sonra absorbands ölçümleri 538 nm'de gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Tablo 5.7 de görülmektedir.

Tablo 5.7. Tuz Örneğindeki Alüminyum Derişimi (n=3)

Örnek	Eklenen $\mu\text{g/g}$	Bulunan $\mu\text{g/g}$	% Geri Kazanım
Tuz	0	51.16 ± 0.81	
Tuz	5	55.94 ± 0.70	95.5 ± 6.1

6. BÖLÜM

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Gerek dünyada gerekse ülkemizde birçok çalışma yapılmış ve alüminyum tayini için farklı yöntemler önerilmiştir. Bu çalışmada ise çeşitli örnek ve matrislerde ayırma ve zenginleştirme işlemlerine gerek duymadan kompleksleştirici reaktif olarak aluminon kullanılarak alüminyumun spektrofotometrik tayini gerçekleştirilmiştir. Öncelikle alüminyum - aluminon kompleksi için dalga boyu taraması yapılarak maksimum dalga boyunun 538 nm olduğu görüldü ve kompleks üzerine pH'ın etkisi pH 4-7 aralığında incelendi. Alüminyum ile aluminon arasındaki kompleksin çalışma pH aralığının 4.8-6,5 olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Literatürde alüminyum ile aluminon arasındaki kompleksin çalışma pH aralığı 4-6 olarak belirtilmektedir [40].

Bu çalışmada oluşan kompleksin absorbans değerinin eklenen ligand miktarı ile nasıl değiştiği incelenerek elde edilen sonuçlar grafik olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Kompleks kararlılığının 2 günden fazla olması metodun avantajlarından biridir.

Kompleks oluşum zamanı, pH 5.2'de zamana karşı absorbans değerlerinin değişimi şeklinde incelendi (Şekil 4.4.). Yapılan çalışmada kompleks oluşturulduktan 20 dk sonra absorbans ölçümlerinin yapılabileceği görüldü. Yöntemin dezavantajı en az 20 dk'lık bekleme süresidir. Ancak çok sayıda çalışma ile analiz başına süre azaltılabilir.

Optimum reaktif eklenerek çalışılan model çözeltilerde alüminyum tayini için çizilen kalibrasyon grafiği 100 – 1000 μL aralığında doğrusallık göstermektedir (Şekil 4.5.). (Şekil 4.5'deki bu derişimler 0.10 - 1.00 mg/L'lik 1.0 mL ara stok alüminyum çözeltisi eklenmesine karşılık gelmektedir.)

Çalışmada optimum şartlarda katyonlardan K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{+2} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Mn^{2+} , nin, anyonlardan Cl^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{-2} , F^- , MnO_4^- , PO_4^{3-}

HPO_4^{-2} iyonlarının çeşitli derişimlerinin kompleksin sinyali üzerine etki edip etmediğı araştırılarak elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerleri halinde tabloda verilmiştir (Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.). Yapılan çalışmada K^+ , Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarından hiç birisinin analit sinyali üzerinde bozucu bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Alüminyum tayinine bozucu etki yaptığı tespit edilen Fe^{3+} ve Cu^{2+} 'nin girişimi askorbik asitle, fosfat iyonlarının girişimi ise örnek ortamına amonyum hepta molibdat eklenerek giderildi.

Renk şiddeti sadece örneklerdeki Al (III) konsantrasyonuna bağılı değil aynı zamanda renk oluşumu sırasındaki sıcaklık ve zamana da bağılıdır [40]. Optimum şartlarda reaksiyon üzerine sıcaklığın etkisi altı farklı sıcaklıkta gözlemlenerek sonuçlar sıcaklığa karşı absorbans değerlerinin değişimi şeklinde grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6.). Şekilden'de görüldüğü gibi sıcaklık önemli bir değişken olup kontrol altına alınmıştır. Ölçümler 20-25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla renk şiddetinde artış gözlenmiştir. Oda sıcaklığında renk gelişimi(oluşumu) çok yavaş ilerlemektedir (Yaklaşık 1 saat).

20 °C'de, sıcaklıktaki 1 °C'lik bir değişim absorbansı %0.6 oranında değiştirmektedir. 30 °C'den 60 °C'ye sıcaklığın çıkması renk şiddetinde %27'lik bir artışa sebep olmaktadır [40].

KAYNAKLAR

1. Onur, E., Evaluation of Aluminium Toxicity the Point of View of Quality Control Official Journal of the Turkish Nephrology, 74-79, 1997.
2. Kazdal, Z.H., Alüminyum Alaşımları Otomotiv Endüstrisinde Uygulamaları ve Geleceği, MAM-MKTAE/OSD, Mayıs, 2000.
3. TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Alüminyum Raporu, [http:// www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr)
4. [http:// www.jmo.org.tr](http://www.jmo.org.tr).
5. WHO, Environmental Health Criteria for Aluminium, United Nations Environment Programme International Labour Organisation, Environmental Healt Criteria 194, Geneva, <http://www.inchem.org>, 1997.
6. Özkâr, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., Anorganik Kimya, s.128, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
7. Hazer, B., Genel Kimya, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Fakülte Yayın No 44, s. 399, Trabzon, 1992.
8. Tayar, M., <http://homepage.uludag.edu.tr/~mtayar/suhijyeni.htm>.
9. Ulucak, T., <http://www.aluminyumsan.com>
10. <http://www.lenntech.com/periodic-chart.htm>
11. Balkaya, N., Balkaya, M., İçme Suyu Kalitesini Etkileyen Faktörler, s. 149, 2004, <http://public.cumhuriyet.edu.tr/~cevre2004/pdf/147-152.pdf>
12. <http://www.longevinst.org>
13. Zor, D.L., Kanserojenik, Mutajenik ve Teratojenik Kimyasallar, s. 408, Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi
14. Akpolat, T., YALÇIN, A.U., http://www.tsn.org.tr/egcalhem/kronik_bobrek_yetmezligi.pdf
15. Guray, T., Gedikbey, T., Huseyinli, A.A., Spectrophotometric Determination of Aluminium, Adnan Menderes University, 4th AACD Congress, Proceedings Book 045.DOC, 91-93, 29 Sept-3 Oct.2004.
16. Srinivasan, P.T., Profile and Characterization of Aluminum During Drinking Water Treatment, Ph.D. A Thesis, Regina, September, 2000.

17. Fleming, R. F., Lindstrom, R. M., Precise Determination of Aluminum by Instrumental Neutron Activation, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 113, 35-42, 1987.
18. Shuping, B.I., Zhang, Zhengjiang, A.C. Oscillopolarographic Determination of Aluminum in Natural and Drinking Waters Using the Adsorption of the Al(III)-1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-Sulfonic Acid Complex, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 61(12), 1745-1753, 1996.
19. Kamino, S.T., et al., Spectrophotometric Determination of Aluminum with *m*-Carboxyphenylfluorone, A Novel Chemical Probe, and Its Application, *Analytical Sciences*, 21, 1549, 2005.
20. Komersova, A., Bartos, M., Kalcher, K., Vytras, K., Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Aluminium Using Arsenazo III, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 66(3), 456-464, 2001.
21. Simpson, S.L., Sjöberg, S., Powel, K.J., Aluminium(III)–Pyrocatechol Violet Equilibria: a Potentiometric Study, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1799 – 1804, 1995.
22. Müller, J. P., Steinegger, A., Schlatter, C., Contribution of Aluminium from Packaging Materials and Cooking Utensils to the Daily Aluminium Intake, *Springer Berlin / Heidelberg*, 197, 332 – 341, 1993.
23. El-Kateb, A.H., et al., Determination of Aluminum in Copper-Aluminum Alloy Using Gamma-Ray Spectrometry, *Egypt. J. Sol.*, 23, 147-158, 2000.
24. Klaus, H., Quade, H.D., Determination of Aluminum in Foods, *Entrez Pubmed*, 23(3), 237-40, 1979.
25. Lian, Z.H., et al., Determination of Aluminum in Drinking Waters by A.C. Oscillopolarography Using Solochrome Violet RS, *Chem. Papers*, 53(2), 93-97, 1999.
26. Sivaramaiah, S., et al., Derivative Spectrophotometric Determination of Aluminium Using 2,4 -Dihydroxybenzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone as a Complexing Agent, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 49, 2004.

27. Røyset, O., Flow Injection Spectrophotometric Determination of Aluminum in Natural Water Using Eriochrome Cyanine R and Cationic Surfactants, *Anal. Chem*, 59(6), 899-903, 1987.
28. Nan Zhou, Selective Spectrophotometric Determination of Aluminium in the Presence of Beryllium and Lanthanide Cations, Springer Wien, *Microchimica Acta*, 142, 89-94, 2003.
29. 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.
30. Sérgio, L.C.F., et al., Spectrophotometric Determination of Aluminium in Iron Ores Using Solid-Phase Extraction, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, 1998.
31. Carpani, I., Scavetta, E., Tonelli, D., Spectrophotometric Determination of Aluminium and Nickel, *Entrez Pubmed, Annali di Chimica*, 94(5-6), 365-372, 2004.
32. Satienperakul, S., ve Liawruangrath, S., Flow Injection Spectrophotometric Procedure for Aluminium Determination in Tap Water, *Chemistry, The 1st International Conference on Water Resources Management In Intermontane Basins*, Chiang Mai, 1999.
33. Gao, H.W., Yu, L.Q., Determination of Aluminum with Dibromo-o-nitrophenylfluorone by Primary-Secondary Wavelength Spectrophotometry, *Chemia Analityczna*, 46(1), 2001.
34. Luis da Silva, E., et al., Determination of Aluminum Traces in Hemodialysis and Tap Water Using Standard Method's Procedure Modified and Flow Injection Ionic Exchange Preconcentration, *Taylor & Francis*, 38, 2089 – 2101, 2005.
35. Allan, W.A., Ritcey, G.M., Spectrophotometric Determination of Aluminum in Uranium Metal and its Compounds, *Can. J. Chem./Rev. Can. Chim.*, 39(5), 1109-1112, 1961.
36. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz İlkeleri, Analitik Kimya*, s. 116-301-303, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
37. Altınışık, M., *Spektroskopik Analiz Yöntemleri Temel İlkeler, ADÜTF Biyokimya AD*, 2, 2004.

38. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Analitik Kimya Temelleri, s. 502 – 557, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
39. Yıldız, A., Genç, Ö., “UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri”, Enstrümantal Analiz , Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 1993.
40. Clark, R.A., Krueger, L.G., Aluminon, Histochemistry and Cytochemistry, Vol. 33 (7), 729-732, 1985.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ülkü ŞAHİN
Baba Adı : Süleyman
Ana Adı : Sevim
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 17.11.1971

İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 1992 yılında kazanmış olduğu Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliğini 1996 yılında bitirdi. Aynı yıl Şanlıurfa ilinde Fen Bilgisi Öğretmeni olarak göreve başladı. 2003 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Kayseri İlinin Bünyan İlçesinde Fen ve Teknoloji Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

İletişim Bilgileri:

Adres: Sağlık mah. Şh. Aziz Bayram cad. Akay sok. 2 A
38039 Bünyan/KAYSERİ
e-mail: ulkusahin38@hotmail.com