

33538

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YİYECEKLERDEKİ ALUMİNYUM'UN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

İsmail AKDENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ

1994

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YİYECEKLERDEKİ ALUMİNYUM'UN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ

İsmail AKDENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YAMAN

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****YIYECEKLERDEKİ ALUMİNYUM'UN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİYLE TAYİNİ****İsmail AKDENİZ****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****1994, Sayfa: 66**

Bu çalışmada, süt ve meyva suları örneklerindeki Alüminyum, Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayini amaçlanmıştır. Süt ve meyva sularının yaş çözümlüleştirilmesinden sonra, Alüminyum'un kuferron ligandıyla kompleksi oluşturulup aktif karbon üzerine absorplanmıştır. Yapılan çalışmalarda zenginleştirme için kompleksleştirici olarak kuferron seçildi ve optimum pH aralığının 4.5-6.0 olduğu gözlemlendi.

Bu teknikle süt ve meyva suları örneklerindeki 15-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığındaki Alüminyum miktarlarının tayin edildiği gözlemlenmiştir. Yöntemin relatif standart sapması % 8.8 $\mu\text{g/L}$ dir.

ANAHTAR KELİMELELER : Alüminyum'un tayini, Önderştirme, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, Süt ve meyva sularının analizleri

SUMMARY**Master Thesis****DETERMINATION OF ALUMINIUM IN FOODSTUFFS BY ATOMIC
ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY****İsmail AKDENİZ****Fırat University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****1994, Page: 66**

In this work, the determination of Aluminium in milk and fruit juices with Flame Atomic Absorption Spectrophotometry is proposed. After wet ashing of milk and fruit juices, Aluminium is chelated with cupferron and is adsorbed on the activated carbon. Cupferron was preferred as complexing reagent for enrichment and optimum working range is pH 4.5-6.0 when cupferron was used.

The analytical scheme allows the precise determination of 15-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the biological fluids such as milk and fruit juices. The relative standard deviation was observed as $\approx 8.8 \mu\text{g L}^{-1}$.

KEY WORDS : Aluminium determination, Preconcentration, Atomic Absorption Spectrophotometry, Analysis of milk and fruit juices

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya beni yönlendiren, çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini benden esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet YAMAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Kimya bölümünün imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

AAS analizleri esnasında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü imkanlarından faydalanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Şeref GÜÇER'e teşekkür ederim.

Tezimin yazılmasında bana yardım eden Kimya Bölüm Teknisyeni Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
SUMMARY	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
2. BİYOLOJİK MADDE - ESER ELEMENT İLİŞKİSİ	3
2.1. Biyolojik Madde - Alüminyum İlişkisi	7
2.2. Alüminyum'un Toksikitesi	9
2.3. Biyolojik Örneklerde ve Diğer Örneklerde Alüminyum Tayini İçin Yapılan Çalışmalar	9
2.3.1. Zenginleştirme ile yapılan çalışmalar	9
2.3.2. Diğer yöntemlerle yapılan çalışmalar	10
2.4. İnorganik Eser Elementleri Zenginleştirme Teknikleri	11
2.4.1. Çözeltilerden buharlaştırma	15
2.4.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	16
2.4.3. Çöktürme	18
2.5. Aktif Karbon ile Zenginleştirme	18
2.6. Alüminyum İçin Kompleksleştiriciler	20
2.6.1. 8-Hidroksikinolin ve türevleri	20
2.6.2. Kufferon ve analog bileşikler	22
2.7. Analiz Yöntemleri	23
2.7.1. Atomik spektroskopisi	23

2.7.2. Alevdeki atomların spektroskopik davranışları	25
2.7.3. Alev spektroskopisinin türleri	25
2.7.4. Atomik soğurum ve atomik yayınım hat genişlikleri ...	26
2.7.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi	26
2.7.5.1. Atomik soğurum ölçümü	27
2.7.5.2. Işık kaynakları	29
2.7.5.3. Alet	30
2.7.5.4. Alev başı	31
2.7.5.5. Alev için kullanılan yanıcı gazlar	31
2.7.5.6. Alevsiz atomlaştırıcılar	33
2.7.5.7. Monokromatör ve filtreler	34
2.7.5.8. Alıcı ve göstergeler	34
2.7.6. Uygulamalar	35
2.7.7. Girişimler	37
2.7.7.1. Katyon girişimleri	37
2.7.7.2. Anyon girişimleri	38
2.7.8. Analitik teknikler	38
2.7.8.1. Çalışma eğrisi	39
2.7.8.2. Standart ilave yöntemi	39
2.7.8.3. Doğruluk	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	41
3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	41
3.3. Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanması	42
3.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması	42
3.3.2. Aktif Karbon Zenginleştirilmesi İçin Kompleksleştirici Reaktiflerin Hazırlanması	42

3.3.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	43
3.3.4. Örneklerin çözünürleştirilmesi ve pH ayarlamaları için kullanılan kimyasal maddeler	44
3.3.5. Sulu standartlarda kalibrasyon eğrisinin çıkarılması ...	45
3.6. Aktif Karbon İle Zenginleştirme İçin Optimizasyon Çalışması.	46
3.6.1. Uygun kompleksleştirici ve pH'nın seçimi	46
3.6.2. Gerekli aktif karbon miktarının tayini	47
3.6.3. Gerekli ligand miktarının tayini	50
3.7. Zenginleştirme İşleminin Sonraki Kalibrasyon Eğrisi	51
3.8. Süt ve Meyve Sularında Alüminyum Tayini	52
3.8.1. Örneklerin temini	52
3.8.2. Örneklerin çözünürleştirilmesi	52
3.8.3. Meyve suları ve sütteki Alüminyum tayini	53
3.9. Matrisin Zenginleştirme Safhasındaki Etkisinin İncelenmesi..	54
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	55
4.1. Tartışma	55
4.2. Sonuçlar	57
5. KAYNAKLAR	58
6. EKLER	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.7.5.1.1. Atom Rezonans Hat Soğurumu	28
Şekil 2.7.5.5.1. Atomik Soğurumda Kullanılan Başlıklar	32
Şekil 2.7.5.8.1. Fotoçoğaltıcı Tüp	35
Şekil 3.3.5.1. Alüminyum için kalibrasyon grafiği	45
Şekil 3.6.1.1. Çeşitli ligandlar için uygun pH'ın seçimi	47
Şekil 3.6.2.1. En uygun aktif karbon miktarının tespiti	48
Şekil 3.6.3.1. En uygun ligand miktarının tayini	50
Şekil 3.7.1. 200 ml'lik Al çözeltisinin zenginleştirmeden sonraki kalibrasyon grafiği	51
Şekil 3.8.2.1. Yaş çözünürleştirmede kullanılan deney düzeneği ..	52

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Gerekli Bazı Elementlerin Hayvanlardaki Yaklaşık Konsantrasyonları	4
Tablo 2.2. Eser Element Konsantrasyonlarında Klinik Olarak Önemli Olan Değişmelerden Seçilen Örnekler	6
Tablo 2.4.1. Hava Partiküllerindeki Eser Elementler	12
Tablo 2.4.2. İnorganik Kaplardaki Safsızlıklar	13
Tablo 2.4.3. Plastik Kaplardaki Safsızlıklar	13
Tablo 2.4.4. İnorganik Eser Analizlerinde Kullanılan Kapların Özellikleri	14
Tablo 2.4.5. Saflaştırılan Su ve Mineral Asitlerdeki Safsızlıklar ..	15
Tablo 2.4.1.1. Çözeltilerde Eser Elementlerin Buharlaştırılması	16
Tablo 2.4.2.1. Su Örneklerindeki Eser Elementlerin Kelat Ekstraksiyonu	17
Tablo 2.5.1. Suda Birlikte Çökme İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi	19
Tablo 2.5.2. Aktif Karbon Üzerinde Eser Elementlerin Sorpsiyonu ..	20
Tablo 2.7.1.1. Atomik Spektrel Metotların Sınıflandırılması.....	24
Tablo 2.7.6.1. AAS'de Karakteristik Konsantrasyonlar (ppm)	36
Tablo 3.3.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	43
Tablo 3.3.3.2. pH 5.10-5.90 Arasında Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	44
Tablo 3.3.3.3. pH 7.0-9.0 Arasında Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	44
Şema 3.6.2.1. Aktif Karbon Değiştirmesi İçin Standart Çözeltilerle Yapılan Çalışmada İşlem Basamakları	49
Tablo 3.8.3.1. Meyva Sularında ve Sütteki Alüminyum Konsantrasyonu.	53

KISALTMA VE SEMBOLLER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
APDC	: Amonyum Pırolidin Ditiyokarbamat
ATP ase	: Adenin Trifosfat Enzimi
DDTC	: Sodyum Dietil Ditiyokarbamat
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetik Asit
ETA	: Elektro Termal Atomlaşma
FAFS	: Alev Atomik Floresans Spektrometresi
FAES	: Alev Atomik Emisyon Spektrometresi
FAAS	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Fluor.	: Flurometri
gr	: Gram
ICP	: İndüktif Bağlantılı Plazma
MIBK	: İzobütıl Metil Keton
µgr	: Mikro gram
M	: Molar
ml	: Mililitre
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi
PAN	: 1-(2-Piridilazo)-2-naftol
XRF	: X-Işın Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Aluminyum her ne kadar yer kabuğunda üçüncü bol miktarlarda bulunan element ise de, çevre sularında eser miktarda bulunmaktadır. Örneğin deniz suyundaki konsantrasyonu 10 ngr/ml düzeyinde iken, nehir sularındaki Aluminyum konsantrasyonu 10 ngr/ml'den birkaç $\mu\text{gr/ml}$ 'ye kadar değişebilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlar, suda yaşayan hayvanlar ve bitkiler için toksiktir. İnsanlarda yüksek konsantrasyonda Aluminyum; sürekli dializ makinasına bağlanan böbrek hastalarında kemik gelişiminin kusurlu olmasına (dializ osteodystrophy) ve bunamaya (dializ dementia) sebep olduğu bildirilmiştir. Alzheimer hastalığında da yüksek Aluminyum konsantrasyonunun rol oynadığından şüphelenilmektedir.

Ayrıca içme sularında müsaade edilen maksimum Aluminyum içeriği 0.2 $\mu\text{gr/ml}$ 'dir. Aluminyum'un dializ sıvılarındaki ideal konsantrasyonu 10 ngr/ml'den küçük olmalıdır ve 30 ngr/ml'yi aşmamalıdır. Bazı çok önemli çalışmalar; insan vücut sıvılarının Aluminyum içeriğinin 10 ngr/ml düzeyinde olduğunu ileri sürmektedir. Özellikle klinik tıp ve doğal çalışmalarda çok düşük konsantrasyonların doğru tayini bu yüzden çok önemlidir.

Literatürde, Aluminyum'un tayini için indüktif bağlantılı plazma-Optik Emisyon Spektrofotometre'si (ICP-OES), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), nötron aktivasyon analizi (NAA) gibi farklı enstrümental teknikleri içeren birkaç metod belirtilmiştir. NAA Aluminyum analizleri için çok duyarlıdır. Fakat Aluminyum pikinin analiz boyunca Na^+ ve Cl^- iyonları tarafından maskelenmesiyle, fosfor ve silisyumun ^{28}Al 'e dönüşmesi ve ^{28}Al 'in kısa yarı ömründen dolayı

dezavantajlara sahiptir (Weisel ve ark., 1984). ETA-AAS yüksek duyarlılığından dolayı günümüzde özellikle biyolojik örneklerde Alüminyum tayini için tercih edilen bir tekniktir. Ancak örneklerin yüksek klor içeriklerinden doğan zorluklar ve toz parçacıklarından kirlenmeyle meydana gelen blank (kör) değerleri bu yöntemin dezavantajıdır (Gardiner ve ark., 1987). Bazı araştırmacılar ICP-OES'yi kullanarak 3 ngr/ml Alüminyum tayin etmeyi başardılar (Muras ve ark., 1985). Ancak diğer bazı araştırmacılar bu yöntemin 20 ngr/ml'nin altındaki konsantrasyonlarda yeterli olmadığını buldular (Koch ve ark., 1989; Garcia ve ark., 1990). Ayrıca yüksek Ca konsantrasyonu içeren örnekler ICP-OES'de ciddi spektral interferanslara neden olabilir ve bu problemin giderilmesi için iyi bir zemin düzeltici sistem gereklidir.

Bu çalışmada daha az girişimlerin gözlendiği Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile meyva sularındaki Alüminyum analizi için bir zenginleştirme basamağı geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca en uygun zenginleştirme yöntemi olarak aktif karbon üzerinde sorpsiyon tekniği seçilmiştir. Bu teknikte; meyva suları çözülüp, içerisindeki Alüminyumun uygun bir ligandla belli bir pH aralığında kompleksi oluşturulmuş, oluşturulan bu metal şelatı aktif karbon yüzeyinde adsorplanmıştır. Sonra elüsyonla çözeltiye alınan Alüminyum düzeyleri AAS'de tayin edilmiştir.

2. BİYOLOJİK MADDE - ESER ELEMENT İLİŞKİSİ

Normal insan dokularında 40'dan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik bir role sahip olanlarına gerekli veya lüzumlu elementler denir.

1950'li yıllara kadar 13 element gerekli element olarak sınıflandırılmıştı. Bunlar, major element olarak bilinen Ca, P, K, Na, Cl, S, Mg ve eser element olarak bilinen Fe, I, Cu, Mn, Zn ve Co elementlerini içermektedir. 1953'de Mo, 1957'de Se ve 1959'da Cr gerekli element olarak bilinen elementler sınıfına alındı. Son yıllarda gerekli olarak bilinen elementlerin grubuna F, Si, V ve Ni de eklenmiştir (6). Tablo 2.1.'de beslenmede gerekli bazı elementlerin hayvanlardaki yaklaşık konsantrasyonları verilmiştir.

Major elementlerin bağıl olarak büyük konsantrasyonlarından dolayı (> 100 ppm) Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve Alev Emisyon Spektroskopisi ile direkt olarak ölçülebilir. Bir çok element 100 ppb'nin altındaki konsantrasyonlarda bulunduğu için onların tayini için ya ETA-AAS gibi daha duyarlı teknikler kullanılır veya analiz şemalarına bir zenginleştirme basamağı katılıp element deriştirilir ve AAS'de analiz edilir.

Canlı dokulardaki gerekli major elementler; biyolojik sıvıların osmolaritesini koruması, hücre duvarlarının yapısı ve fonksiyonlarını tamamlaması, sinir impulslarının hücre membranlarına doğru iletilmesi ve kasların hareketi için katyonları şeklinde bulunmalıdır (Donald ve ark., 1988).

Tablo 2.1. Gerekli Bazı Elementlerin Hayvanlardaki Yaklaşık Konsantrasyonları

Element	Major gr/kg	Element	Eser mgr/kg
Ca	15	Fe	20-80
P	10	Zn	10-50
K	2	Cu	1 - 5
Na	1.6	Mo	1 - 4
Cl	1.1	Se	1 - 2
S	1.5	I	0.3 - 0.6
Mg	0.4	Mn	0.2 - 0.5
		Co	0.02 - 0.1

İlave olarak Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonları enzim sistemlerinde de etkilidir. Vücut sıvılarındaki bu major katyonların konsantrasyonlarındaki önemli değişimler acil müdahale gerektiren şiddetli metabolik rahatsızlıklara neden olmaktadır (Delves, 1981).

Biyolojik örneklerdeki eser elementler 3 grupta toplanır.

1. Gerekli eser elementler : Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Co, Mo ve V

2. Gerekli olmayan fakat tedavi amacıyla kullanılan eser elementler: Al, Au, Bi, Ga, Li ve Pt.

3. Gerekli olmayan ve toksik eser elementler : Pb, Cd, Ag, Be, Ni, As, Hg, Sb, Te ve Ti.

Eser elementlerin gerekliliği ve gerekli olmayışı tartışılmakta olan bir konudur. Bütün eser elementlerin hem gerekli hem de organizmada müsaade edilen konsantrasyonun üzerinde toksik olduğu bildirilmiştir.

Fonksiyonları bilinmeyen Pb ve Cd'un gerekliliğinin kabul edilemeyeceği de belirtilmiştir (Delves, 1981). Gerekli eser elementler enzim-metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metalloenzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar. Çinko hariç 3d veya 4d tranzisyon (geçiş elementleri) serisine ait bütün gerekli eser metaller en az iki tane kararlı oksidasyon basamağına sahip redoks reaksiyonları verebilirler.

Tranzisyon (geçiş) metal iyonlarının etrafında bağlı bulunan ligandların farklı kararlı geometrik konfigürasyonları (yapıları) metallo proteinlerin aktifliğini etkiler.

Gerekli olmayan veya toksik eser elementler; ligandları bağlamak için gerekli iz metalleri ile beraber olabilir, metallo enzimlerin aktif yerine yakın veya molekülün başka bir yerine etki edebilir. Böylece enzim sistemini ve fonksiyonel işleyişini etkiler.

Klinik önemi olan gerekli, tedavi amacıyla kullanılan ve toksik eser elementlerin konsantrasyonlarındaki değişimlerden seçilen 2'şer örnek Tablo 2.2.'de verilmiştir (Delves, 1981).

Tablo 2.2. Eser Element Konsantrasyonlarında Klinik Olarak Önemli Olan Değişmelerden Seçilen Örnekler.

Elementin Tipi	Elem./Kons.	Matriks	Sağlık Kontrolü İçin Ref. Aralık	Patolojik Kons.	Görülen Hastalık
Gerekli Eser Element	Cu $\mu\text{mol/L}$	Serum	12-26	<10	Wilson hastalığı, Menkes belirtisi, beslenme bozuk.
		İdrar	0.2-0.8	>30	Tümör oluşumu, siroz, enfeksiyon.
	Zn $\mu\text{mol/L}$	Serum	11-24	<10	Wilson hastalığı, Böbrek rahatsızlığı.
		İdrar	5-10	<5	Deri hastalığı, Beslenme bozuk
Gerekli Olmayan Element	Li $\mu\text{mol/L}$	Serum	0.01	>2	Siroz, Enfeksiyon, Anemi, Kan kanseri, beslenme bozuk.
				>10	Siroz, eklem ağrıları
	Au $\mu\text{mol/L}$	Serum	<1	1.0-1.5	Psikiyatrik depresyonun tedavisi için optimum aralık
Toksik Eser Element	Pb $\mu\text{mol/L}$	Serum	0.01	>2	Toksik
		İdrar	0.05-0.4	>0.4	Eklemlerin tedavisinde gözlenen aralık.
	Cd $\mu\text{mol/L}$	Kan/İdrar	5-130	>130	Aşırı maruz kalırsa anemi, Böbrek hasarı ve kemik bozukluğu.

2.1. Biyolojik Madde – Alüminyum İlişkisi

Alüminyum yer kabuğunda (litosferde) çok olmasına rağmen, bitki ve hayvan dokularında nisbeten düşük konsantrasyondadır ve az biyolojik öneme sahiptir. 300 - 400 ppm'e kadar yüksek konsantrasyonlar ağaçlar ve fern (eğrelti otuna benzer Filicinea sınıfından bir bitki)'lerde, yonca ve çimenlerdeki Alüminyum (kuru örnekler) 10 - 50 ppm olarak rapor edilmektedir. İnsanların yediği çoğu sebzelerde 0.5 - 5.0 ppm gibi yüksek Alüminyum konsantrasyonları belirtilmiştir. Son bir çalışmada, meyvaların Alüminyum içeriğinin bir alandan diğerine ve örnekten örneğe çok değiştiği gözlenmiştir. Turuncgillerin yenilebilir taze kısımları ile elma, armut türü meyvalarda genellikle 0.1 - 0.2 ppm Alüminyum'dan daha düşüktür. Ancak çilek, kiraz gibi yemişlerin zarsız ve kabuksuz yumuşak meyvaları ile sert çekirdekli meyvelerde çok daha yüksektir (2 - 4 ppm Alüminyum, taze örnekler).

Hayvan doku ve sıvılarının Alüminyum içeriği için veriler aşırı derecede uyumsuzdur. İnsan akciğerinde 20 - 60 ppm ve daha yüksek Alüminyum olduğu ileri sürülmüştür. Ancak atmosferik toz bulutunun teneffüsünden toplanmayla yaşlıların bu organında Alüminyum düzeyi artar. Birkaç çalışma grubu, insan dokularında Alüminyumun daha yüksek konsantrasyonunu tayin etmişlerdir. İnsan saçında Alüminyum konsantrasyonu 1.2 - 9.2 ppm arasında değişen ve ortalama 4 ppm olduğu gözlenmiştir.

İnsan kan serumunun 536 örneği için ortalama 0.17 µgr/ml (0.09 - 0.5) Alüminyum düzeyini tespit edilmiştir. Bütün insan kanı için bulunan ortalama 0.13 µgr/ml Alüminyum düzeyine bu çok uyamaktadır. Çiftlik

hayvanlarının ve diğer türlerinin kanında Alüminyum konsantrasyonuna ilişkin çalışmaya rastlanmamıştır. İnek sütlerinin Alüminyum içeriğinde aydan aya önemli değişimler olmaktadır. Normal diyet durumlarında 18 ineğin sütü için ortalama 0.7 ± 0.9 $\mu\text{gr/ml}$ olarak bulunmuş ve ayrı bir çalışmada, 0.15'den 0.97 $\mu\text{gr/ml}$ 'ye değişen ortalama 0.5 $\mu\text{gr/ml}$ olarak gözlenmiştir.

Bitkilerde, hayvanlarda ve mikroorganizmalarda Alüminyum'un icra ettiği hiçbir temel fonksiyon kesin olarak ispatlanmamıştır. Bitkilerin büyümesi üzerine Alüminyum'un önemli etkisi olduğu Hutchinson tarafından 1945'de yaptığı derlemede belirtilmiştir. Sonradan su kültür deneylerinde arpa hariç, yulaf ve çavdar tanelerinin birkaç çeşit bitki türlerinin gelişiminde Alüminyum'un uyarıcı etkisi rapor edilmiştir. Fareler için temiz bir Alüminyum eksikliği içeren diyet üretimi başarısız olmuştur. Hove ve arkadaşları şu deneylerden sonuçlandırdı ki, eğer fareler için Alüminyum bir ihtiyaç ise, bu ihtiyaç günlük bir μgr 'dan az olabilir. Alüminyum hücre içindeki siksunik de hidrogenesis - siklokrom C sistemiyle ilgilidir ve bu metalin siklokromat C ve siksunik de hidrogeniz arasındaki reaksiyonun katalizlediğini bilinmektedir. Ancak Alüminyum bu reaksiyonla yaşayan canlı vücudundaki bir başka enzim sistemiyle ilgili olup olmadığı bilinmemektedir.

Alüminyum'un insan için gerekli olup olmadığına dair sonuçlar bulunamamıştır. Ancak çocuklarda ve yetişkinlerde olumsuz sonuçlar rapor edilmiştir. Kuzey Amerika'da bir normal yetişkinin yiyecek ve içeceklerden aldığı ortalama Alüminyum, yiyeceklerde 28 günün üzerinde 36.4 mgr/gün olarak ve aynı periyot süresince günlük dışkılarda 41.9 mgr olarak buldular (ortalama idrarla boşaltılan yalnız 0.05 mg/L'dir).

Tipton ve arkadaşları iki erişkin üzerinde (Biri erkek, biri dişi) 30 günlük bir periyot üzerinde çalıştılar ve günlük ortalama alınan

Aluminyum'un 22 mgr olduğunu, ortalama dışkı ile boşalan Aluminyum'un (sadece idrarla 1 mgr/gün) 45 mg/gün'den daha az olmadığını buldular (Underwood, 1971).

2.2. Aluminyum'un Toksitiesi

Aluminyum tuzları ile tehlikeli endüstriyel zehirlenmeler görülmemesine karşın maden cevheri boksit (Aluminyum oksit), kaplama, seramik maddeleri ve elektrik malzemesi yapımında, dişçilikte, laboratuvarlarda, tedavilerde vb. yaygın olarak kullanılmaktadır. Boksit işleyen maden ocakları ve fabrikalarda buharlarının solunması ya da yüksek dozda ağızdan alınması bitkinlik, solunum düzensizlikleri ve spontan pnömotoraks gibi bazı toksik belirtilere yol açabilmektedir. Aluminyum tuzlarının inhalasyonu ile insanlarda, akciğerlerde fibrözis olduğu belirtilmiştir. Deneysel olarak da intratrakeal Aluminyum verilmesi hayvanlarda akciğer fibrozisine yol açmaktadır (Dökmeci, 1988).

2.3. Biyolojik Örneklerde ve Diğer Örneklerde Aluminyum Tayini İçin Yapılan Çalışmalar

2.3.1. Zenginleştirme ile yapılan çalışmalar

Pereiro ve ark. (1987), biyolojik örneklerde, diyaliz sularında ve musluk suyunda iyon değişimi deriştirilmesi ile AAS ve ICP-AES ile Aluminyum'u tayin etmişlerdir. Yine Pereiro ve ark. (1990) diyaliz sularındaki Aluminyum'u reçineler üzerinde önderiştirme , AAS ve ICP-

AES ile tayin etmiştir.

Mohammad ve ark. (1992), nehir ve deniz suyundaki Alüminyum'u immobilize edilmiş 8-Hidroksikinolinle zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir.

Burba ve Willmer (1987), ditiyocarbamat-metal komplekslerinin selüloz kollektörlerde sorpsiyonu ile atomik spektroskopi için multi elementlerin ön deriştirilmesini yapmışlardır.

Bond ve Nagaosa (1965), biyolojik örneklerde ve diğer örneklerde Al, Cu, Fe ve Mg'un 8-kinolin komplekslerini yüksek performans sıvı kromatografisi ile elektrokimyasal ve spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir.

Narayanan ve ark. (1989), kalsiyum gluconatadan Alüminyum'u kelatlayıcı iyon değiştiricilerle zenginleştirerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir.

2.3.2. Diğer yöntemlerle yapılan çalışmalar

Michiel ve ark. (1990), beyin dokusunda Alüminyum analizi için ETAS-AAS metodunu kullandılar. Ayrıca Xu ve ark. da (1992), ETAS ile insan beyin dokusunda Alüminyum'u tayin etmişlerdir.

Andersen ve Reimert (1986), düzeltilmiş-Zeeman AAS ile insan doku ve vücut sıvılarında Alüminyum'u tayin etmişlerdir.

Jones ve ark. (1988), sudaki eser miktardaki Alüminyum'un iyon kromatografisi ile floresans tayinini yapmışlardır.

Interesse ve ark. (1984), Güney İtalyan şaraplarının mineral içeriklerini (B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pb) ICP-AES ile

taayin etmişlerdir.

Nordahl ve ark. (1990), insan biyopsi ve mezarlık örneklerinde katı örnekleri tüp içine koyarak direkt ETAS ile Alüminyum'u taayin etmişlerdir.

Taylor (1988), Biyolojik örneklerde Alüminyum'un ölçülmesi için referans materyaller üzerine çalışmıştır.

2.4. İnorganik Eser Elementleri Zenginleştirme Teknikleri

İnorganik eser elementler sekiz yöntemle zenginleştirilebilir.

1. Çözeltilerden buharlaştırma
 - a. Eser elementlerin çözeltilerden buharlaştırılması
 - b. Matriksin çözeltilerden buharlaştırılması.
2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
3. Selektif (seçici) Çözme
 - a. Matriksin seçici çözülmesi
 - b. Eser elementlerin seçici çözülmesi
4. Çöktürme
 - a. Matriksin çöktürülmesi
 - b. Eser elementlerin çöktürülmesi
5. Elektrokimyasal Toplama ve Çözme
6. Adsorpsiyon, İyon Değişimi ve Sıvı Kromatografisi
7. Flotasyon
8. Dondurma ve Erime Noktasına Göre Ayırma

Eser analizlerde bilhassa zenginleştirme teknikleri kullanılmakta ise karşılaşılan birçok problem arasında en önemlisi kirlenmeler ve kayıplardır. Kesin ve doğru analitik sonuçlar elde etmek için bunların

kontrolü gereklidir (Adeloji ve Bond, 1985; Mizuike, 1983).

Kirlenme ve kayıplar üç bölümde incelenebilir:

1. Havadan (Atmosferden) gelen kirlenmeler :

Havadan gelen kirlenmeler kaynağı olarak toprak tuzları, deniz tuzları, volkanik küller, çiçek tozları, bakteri, uçucu küller, petrol dumani, H_2SO_4 dumani, çimento tozları ve diğer endüstri veya doğal kaynaklar sayılabilir.

Tablo 2.4.1.'de çeşitli bölgelerin atmosferdeki eser elementlerin miktarları verilmiştir. Hava kirlenmesini minimuma indirmek için temiz odalar ve çeşitli kapalı sistemler kullanılmalıdır (Mizuike, 1983).

Tablo 2.4.1. Hava Partiküllerindeki Eser Elementler

Konsantrasyon ng/m ³	Doğu Şikago Endüstriyel B.	Nil Kırsal	USA Şehir Ort.	Osaka Şehir	Güney Kutbu
$10^4 - 10^5$	Fe, S	S	-	-	-
$10^2 - 10^4$	Al, Ca, Cu, K, Mg, Zn	Al, Ca, Fe	Fe	Al, Ca, Cl, Fe	-
$10^2 - 10^3$	Cr, Mn, Na, Ti	Co, K, Mg, Na, Ti, Zn	Mn, Pb, Zn	Mn, Y	-
$10 - 10^2$	As, Br, Ce, Sb, Y	Br, Mn	As, Cr, Cu, Ni Sn, Ti, Y	As, Ba, Br Cd, Ni, Sb, Ti	-
1 - 10	Ag, Co, Ga, Hg, La Sc, Se, Th, W	As, Cr, Hg, La Sb, Sc, Se, Y	Cd, Sb	Ag, Ce, Co Cs, Hg, La	Mg, Na

2. Kirlenme ve kayıpların 2. kaynağı olarak kullanılan kaplar gelir. Kullanılacak kap seçiminde kimyasal bileşim, kimyasal mukavemet, termal kararlılık, geçirgenlik, adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları ve fiyat göz önünde bulundurulmalıdır. Tablo 2.4.2.'de inorganik kaplardaki

safsızlıklar, Tablo 2.4.3.'de plastik kaplardaki safsızlıklar ve Tablo 2.4.4.'de de inorganik eser analizlerinde kullanılan kapların özellikleri verilmiştir (Mizuike, 1983).

Tablo 2.4.2. İnorganik Kaplardaki Safsızlıklar

Konsantrasyon (ppm)	Pyrex	Vycor	Saf Silika	Platin	Glassy Carbon
$10^2 - 10^3$	Ca,Cl,Fe,Mg,Zr	As,Fe,Ti,Mg,Na,Zr	-	-	-
$10 - 10^2$	F,Ga, Hf,Li,Mn, Ni,S,Sr,Ti,Y	Ca,Cl,Hf,K,Zn	Ca,Fe,Mn,Zn	Au, Pd	Ca,Si,Sn,Ti
1 - 10	As,Ba,Bi,Cr,Cu, P,Pb,Sb,Se,Zn	Ag,Cu,F,Ga,Li,Mn, Ni,S,Sb,Sn	Ag,Al,Cl,F, Ga,Hf,K,Li, Na, Ti, Zr	Ag,Cu	Al,Fe,Y

Tablo 2.4.3. Plastik Kaplardaki Safsızlıklar

Konsantrasyon (ppm)	Polietilen (Yüksek Basınç Prosesi)	Polietilen (Düşük Basınç Prosesi)	Teflon
$10 - 10^2$	Ca	Al, Na	Na
1 - 10	Al, Fe, Na, Si	Ca, Cr, Zn	-
$10^{-1} - 1$	Cr, Mg, Pb, Sr	-	-
$10^{-2} - 10^{-1}$	Ag, B, Ba, Zn	-	Cu, Fe
$10^{-3} - 10^{-2}$	Co, Cu	-	Co, Zn

Tablo 2.4.4. İnorganik Eser Analizlerinde Kullanılan Kapların Özellikleri

Materyal	Maksimum Sıcaklık (°C)	Zayıf Kimyasal Dayanıklığı
Pyrex	600	HF, der. H ₃ PO ₄ , NaOH Çöz.
Vycor	900	HF, der. H ₃ PO ₄ , NaOH Çöz.
Saf Silisyum	1100	HF, der. H ₃ PO ₄ , NaOH Çöz.
Platin	1500	Kral suyu
Glassy Carbon	600	Yok
Polietilen	80 (Yük. bas. Pros.) 110 (Düş.Bas.Pros.)	Org. Çöz., der. HNO ₃ der. H ₂ SO ₄
Polipropilen	130	Organik çözücüler, der. HNO ₃ der. H ₃ PO ₄ , NaOH çöz.
Teflon	250	Yok

Bütün bunlar dikkate alınarak kullanılacak kapların seçiminden sonra kapların uygun temizleme reaktifleri ile yıkanması gerekir.

3. Kirlenme ve kayıpların 3. kaynağı kullanılan reaktiflerden gelen kirliliklerdir. Düşük sıcaklıkta destilasyonla saflaştırılan su ve mineral asit örneklerindeki safsızlıklar Tablo 2.4.5.'de verilmiştir. Eser analizlerde kullanılacak reaktiflerin çok saf olması gerekir (Mizuike, 1983; Tolg, 1974).

Tablo 2.4.5. Saflaştırılan Su ve Mineral Asitlerdeki Safsızlıklar (ppb)

Safsızlık	Su	HCl	HNO ₃	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HF
Pb	8.1×10 ⁻³	0.07	0.02	0.2	0.6	0.05
Ba	0.01	0.04	0.01	0.1	0.3	0.1
Sn	0.02	0.05	0.01	0.3	0.2	0.05
Cd	0.005	0.02	0.01	0.05	0.3	0.03
Ag	0.002	0.03	0.1	0.1	0.3	0.05
Se	-	-	0.09	-	-	-
Zn	0.04	0.2	0.04	0.1	0.5	0.2
Cu	0.01	0.1	0.04	0.1	0.2	0.2
Fe	0.05	3	0.3	2	7	0.6
Cr	0.02	0.3	0.05	9	0.2	5
Ca	0.08	0.06	0.2	0.2	2	5
K	0.09	0.5	0.2	0.6	4	1
Mg	0.09	0.1	0.1	0.2	2	2
Na	0.06	1	1	2	9	2

2.4.1. Çözeltilerden buharlaştırma

Analiz edilecek çözeltinin fizikokimyasal özelliklerinden yararlanılır. Çözeltideki bileşenler; destilasyon, buharlaştırma, gaz faza alma veya süblimasyon işlemleri ile ayrılabilir.

Eser elementlerin çözeltilerden buharlaştırılmasına ilişkin örnekler Tablo 2.4.1.1.'de görülmektedir (Mizuike, 1983).

Tablo 2.4.1.1. Çözeltilerde Eser Elementlerin Buharlaştırılması

Matriks	Eser Element	Buharlaştırma Formu	Ortam	Tayin Tekniği
Doğal Su Deniz ve	Hg	Hg	SnCl ₂ , NaBH ₄	AAS
Kirli Sular	As, Sb	AsH ₃ , SbH ₃	HCl+Zn	OES
Doğal Sular	As, Bi, Ge, Sb	Hidritleri	Asidik çözelti+ NaBH ₄	ICP-OES
Okyanus Tortuları	Se	SeBr ₄	der.H ₃ PO ₄ + NH ₄ Br+KIO ₃	Fot

2.4.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Bu yöntemde birbiriyle karışmayan 2 sıvı esastır. Büyük çözeltilerde bulunan element daha küçük bir hacimdeki bir çözücüye ekstrakte edilerek konsantrasyonu arttırılır. Bu amaçla ekstraksiyonun daha iyi olması için zenginleştirilecek elementin uygun bir ligandla kompleksi oluşturulur ve daha küçük hacimdeki organik çözücüye alınır.

Organik çözücü direkt olarak alevde aspire edildiğinde bu şartlardaki metal kelatının organik çözeltisi sulu çözeltilerden daha çabuk yandığından metal alevde daha kolay atomik basamağa indirgenir (Flaschka ve Barnard, 1972). Girişim yapan elementler de maskelenerek çok iyi sonuçlar alınabilir. Bu yönetime ait örnekler Tablo 2.4.2.1.'da verilmiştir.

Tablo 2.4.2.1. Su Örneklerindeki Eser Elementlerin Kelat Ekstraksiyonu

Kelat	Organik Çözücü	Eser Element	Tayin tekniği
Oxine	Kloroform	Mn	AAS
Ditizon	Kloroform	Ag,Cd,Co,Cu	AAS
	Nitrobenzen	Ni, Pb, Zn	AAS
APDC	MIBK, Diizobütil	Ag, Cd, Co, Cr, Cu	AAS
	Keton, CCl ₄	Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn	
PAN	MIBK	Co, Cu, Fe, Ni, Zn	AAS
Cupferron	Etil Asetat	V	AAS,Spekt.
Oksin	CCl ₄	V	AAS,Spekt
Cupferron	MIBK	V	AAS,Spekt.
Asetilaseton	CHCl ₃	V	AAS,Spekt.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu aynı zamanda farklı oksidasyon basamağındaki eser elementlerin tayininde de kullanılır. Örneğin, Cr(VI) APDC-MIBK ile seçici olarak ekstrakte edilir. Cr (III) çözeltide kalır. Se(IV) DDTC ile CCl₄ içerisine ekstrakte edilir. Se(VI) çözeltide kalır (Mizuike, 1983).

2.4.3. Çöktürme

Ayırma yöntemlerinin en eskilerinden birisi olan bu yöntem inorganik eser analizlerde zenginleştirme tekniği olarak bugün bile çok faydalıdır. Matriks elementlerinin çöktürülmesi ve eser elementlerin çöktürülmesi diye ikiye ayrılır. Jackwerth (Jackwert, 1979) saf kurşun örneğindeki Pb matriksini $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$ ve $PbSO_4$ halinde çöktürerek eser elementleri zenginleştirmiş ve tayin etmiştir. Burba ve Willmer (Burba ve ark., 1986) doğal sulardaki Al, Mo, ti, U ve V elementlerini selüloz kaplanmış Fe (III) ve In (III) hidroksitleri üzerinde zenginleştirerek AAS ve ICP-AAS yöntemiyle tayin etmişlerdir.

2.5. Aktif Karbon ile Zenginleştirme

Aktif karbonla ağır metallerin uzaklaştırılması 1970'li yıllarda gündeme gelmiştir. Aktif karbonda adsorplama mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Piperaki ve arkadaşları (Piperaki ve ark., 1978) aktif karbon yüzeyindeki forksiyonel gruplar yardımıyla metalin önce indirgendiği sonra aktif karbonun onu mekanik olarak süzdüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca aromatik halkalı şelatlarda halkadaki pi orbitalleri ile aktif karbon yüzeyindeki pi orbitallerinin sarılarak (overlapping) etkileşmeleri şeklinde açıklanmıştır (Mattson ve Mark, 1971). Tipik olarak; yaklaşık 200 ml örnek çözeltisinden çeşitli eser elementler 50 mg civarında aktif karbon üzerinde bir kelat reaktifinin varlığında kantitatif olarak toplanır. Daha sonra eser element nitrik asitle veya ısıtma ile (Hg için) desorplanır. Uygun kelat reaktifinin seçilmesi ile çok saf metal ve bileşiklerdeki mg/g'ın altında veya ng/g seviyesindeki

safsızlıkların zenginleştirilmesinde bu teknikle % 95'lik geri kazanma oranı ve $10^3 - 10^4$ lük zenginleştirme faktörü başarılıdır. Aktif karbon kullanılmadan önce 12 M HCl ve onu takiben de kral suyuyla (1/3 HNO₃/HCl) yıkanması Al, Fe, K, Ti ve Zn gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkilidir.

Berndt ve arkadaşları (Berndt ve ark., 1977) saf Mn ve Mn bileşiklerindeki eser Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Ti ve Zn elementlerini aktif karbon üzerinde Metal- Potasyum Ksentat kelatıyla zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir.

Wanderborgh ve Grieken (1977), aktif karbon üzerinde 8-Hidroksikinolinle sudaki Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ve Cd elementlerini zenginleştirerek tayin etmişlerdir (Tablo 2.5.1.). Aktif karbon ile zenginleştirmeye ilişkin örnekler Tablo 2.5.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.5.1. Suda Birlikte Çökme İle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Taşıyıcı Çöktürücü	Zenginleştirilen Elementler Eser	Tayin Tekniği	Referans
Fe(OH) ₃	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Y, Zn	Fot. AAS, OES, XRF	Mizuike, 1983
Fe(OH) ₃ + Ti(OH) ₄	Y	AAS	Mizuike, 1983
Fe(OH) ₃	Mn, Ni, Co, Zn, Pb	XRF	Chakravorty, 1982
Fe(OH) ₃	Y	NAA	Weiss ve Guttman, 1977
Al(OH) ₃	Zr	Fluorometri	Mizuike, 1983
Mg(OH) ₂	Fe, Mn	AAS	Mizuike, 1983
CaF ₂	U	Fluorometri	Mizuike, 1983
PAN	Cr, Cu, Eu, Fe, Hg, Mg, Ni, Zn	XRF	Vanderstappen, 1978

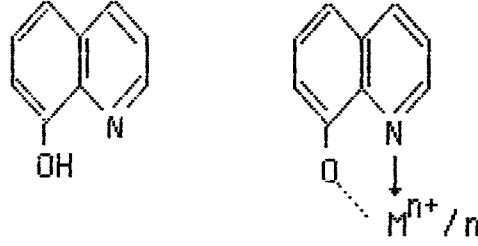
Tablo 2.5.2. Aktif Karbon Üzerinde Eser Elementlerin Sorpsiyonu

Matriks	Eser Element	Kelat	Tayin Tekniği	Referans
Ga, Al	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	Ditiyofosforik asit, -0,0-dietiyester	AAS	Berndt, 1981
Su	Ag, Bi, Cd, Cu, In, Mg, Mn, Pb, Hg,	-	AAS	Jackwert, 1973
Su	20 Element		AAS	Mizuike, 1983
Alkali ve Toprak Alkali Tuzları	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Tl, Zn	DDTC	AAS	Jackwert, 1975
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Ditizon	AAS	Jackwert, 1973
Deniz Suyu	U	L-Laktik Asit	NAA	Demir, 1986
İçme Suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	AAS	Demir, 1986
Kayırsı	Zn, Co, Ni, Cu, Fe, Pb, Cd, Bi	APDC + Cupferron	AAS	Demir, 1985
Su	Mg	OH ⁻	Spekt.	Marczenkon, 1975
Kirli Su	Organik bileşikler	-	-	Ndshaw, 1972
Su	Pt, Pd, Au	-	AAS	Kosinova, 1970
İçme Suyu	Cd, Cr, Pb, Zn	APDC	FAAS	Mahn, 1977
Sebze	V	Oksin	FAAS	Güçer, 1992

2.6. Alüminyum İçin Kompleksleştiriciler

2.6.1. 8-Hidroksikinolin ve türevleri

8-Hidroksikinolin bir metal ile yer değiştirebilen bir hidrojen atomuna ve bu metalle beşgen halka oluşturan bir heterosiklik azot atomuna sahiptir.

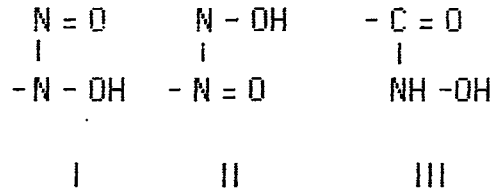


Metil sülfonik asitin veya uygun halojen gruplarının süstitüsüyonuyla (yer değiştirmesiyle) seçicilik ve duyarlılık artırılabilir. Metal iyonları için maskeleyici reaktiflerin kullanılması ve pH kontrolü ile de seçicilik başarılabılır.

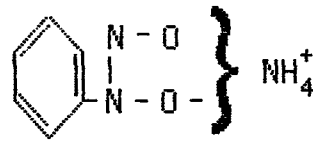
8-Hidroksikinolin (oksin; 8-quinolinol) molekül ağırlığı 145.16 gr/mol, erime noktası 78°C olan beyaz bir kristal maddedir. Suda çözülmez fakat eter, alkol, aromatik hidrokarbon ve kloroform gibi çoğu organik çözücülerde çözünür. Ayrıca asit ve bazlarda da çözünür. Kloroformdaki 0.07 M (% 0.1'lik W/V)'lık çözeltisi ekstraksiyon için sık sık kullanılmaktaysa da % 10 (% 10 W/V) kadar değişik konsantrasyondaki çözeltileri de kullanılabilir. Bu reaktifin çözeltisi ışığa duyarlıdır ve koyu renkli şişelerde buzdolabında saklanmalıdır. Oksin birçok metal ile kompleks oluşturabilir ve bu kompleksleri spektrofotometrik olarak tayin edilebildiği gibi sulu fazdan organik faza alınmasıyla ve adsorplayıcı yüzeyde tutunmasıyla ön deriştirme amacıyla da kullanılabilir (Anıl, 1970)

2.6.2. Kufferon ve analog bileşikler

Nitrozoaril hidroksilamin bileşikleri ve hidrokсамik asitler veya onların türevleri bu sınıfa aittir. Fonksiyonel grupları içeren yapılar aşağıda verilmiştir.



Bu ligandlarda hidrojen atomu bir beşgen halkayı oluşturması için bir metalik bir eşdeğeriyle yer değiştirebilir. Böylece metal muhtemelen nitrozo grubunun azot atomundan ziyade oksijene göre davranır. Kararlı bir halka donar atomu (elektron verici olarak) oksijen ile oluşturulur. Bu grubunun önemli belirteçlerinden birisi kupferron'dur.



Kupferron, N-nitrozofenilhidroksilaminin amonyum tuzudur. Beyaz bir kristal olup molekül ağırlığı 155.16 gr/mol ve erime noktası 163-164°C'dir. Bütün şelat reaksiyonları soğukta yapılmalı ve belirteç buzdolabında saklanmalıdır. Asetofenatin'in ilavesiyle kararlılığını artırır. Furman, Mason, Pekola sistematik çalışmalarında kupferronun inorganik analizde bir çöktürücüden daha fazla önemli bir ekstraksiyon reaktifi olduğunu göstermişlerdir.

Kupferron sulu çözeltilerde bir zayıf asit gibi davranır. belirteç kloroform, etanol, etil asetat gibi çözücülerde çözülür; genellikle yeni hazırlanmış çözeltisi kullanılır. buluta benzer bir görünüş belirtecin bozulduğunu gösterir (Anıl, 1970).

2.7. Analiz Yöntemleri

2.7.1. Atomik spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının soğurum ve yayılımı ilkesine dayanır.

Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlarına ayrışmasıyla elde edilir. Bir işlemle bileşiği oluşturan moleküller bozunarak atomlarına ayrışırlar ve element gaz taneciklerine dönüştürülür.

Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği bir kaç Å 'dur. Bu dalga boylarından herbirine, atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda titreşim ve dönme hareketleri bulunmadığından dolayı band spektrumu gözlenmez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 2.7 1.1. atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir. Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük

duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edebilir. Genellikle duyarlılıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir (Skoog ve West, 1975).

Tablo 2.7.1.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması

Bilinen İsim	Atomlaşma Yöntemi	Radasyon Kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark Spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Spark Spektroskopisi	Elektrik sparkı	Sparktaki örnek	Örnek elektroda konur.
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Atomik Fluoresans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülmesi
X-ışınları Fluoresans	Gerekmez	X-ışınları Tüpü	Örnek X-ışınlarına tutulur
Soğurma Yöntemleri			
Alev soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk Katot Lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Alevsiz soğurma	Isıtılmış Yüzey	Oyuk Katot Lambası	Örnek ısıtılmış yüzeye konur.
X-ışınları Soğurma	Gerekmez	X-ışınları Tüpü	Örnek kaynak ışımına tutulur.

2.7.2. Alevdeki atomların spektroskopik davranışları

İnorganik tuzların sulu çözeltisi aleve püskürtüldüğünde metalik bileşenin önemli bir kısmı tek atomlu gaza dönüşür. Böylece alev içerisinde gaz çözeltisi veya büyük oranda mono atomik partikül içeren plazma elde edilir.

2.7.3. Alev spektroskopisinin türleri

Alevin sıcaklığı, tek atomlu taneciklerin küçük bir oranının daha üst elektronik seviyelere (enerji seviyelerine) uyarılması açısından önemlidir.

Uyarılan taneciklerin daha büyük enerji seviyelerinden temel seviyeye dönmesi, atomik yayılım özellikleri ve o da alev spektroskopisi temelini oluşturur. Burada hatların dalgaboyu nitel analiz, hatların şiddeti ise nicel analizin temelini oluşturur. Alevde, uyarılmamış atomların oranı daha fazla ise, Atomik soğurum analizi uygulanır. Alev yayılımında olduğu gibi, soğurum hatlarının dalga boyu örneğin nitel bileşimini aydınlatır. Çözelti spektrofotometresindeki gibi genellikle bir hattın soğurumu, soğurum yapan türlerin derişimi ile orantılıdır.

2.7.4. Atomik soğurum ve atomik yayınım hat genişlikleri

Bir atomik soğurum veya atomik yayınım doruğunun normal hat genişliği 10^{-5} nm civarındadır. Bununla beraber 0.002 ile 0.005 nm arasında gözlenen genişliklere neden olan 2 etki vardır. **Dopler Genişlemesi**, soğurum veya yayınım yapan taneciklerin alıcıya göre hızlı hareketlerinden doğar. Alıcıdan uzaklaşan bu atomların hattı oldukça genişler ve bu genişleme Doppler etkisi olarak bilinir. Biraz daha uzun dalga boyları soğrulur veya yayımlanır. Alıcıya doğru hareket eden atomlarda ters olur. Yani kısa dalga boylarına kaymalar söz konusudur. Basınç Genişlemesi olarak bilinen ikincisi, atomlar arasında çarpışmalar dolayısıyla gözlenen genişlemedir. Atomların çarpışmaları üst enerji seviyesindeki küçük değişmelere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkilerin her ikisi de, sıcaklığın yükselmesiyle artar. Yüksek sıcaklıklarda daha fazla genişleme gözlenir.

2.7.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

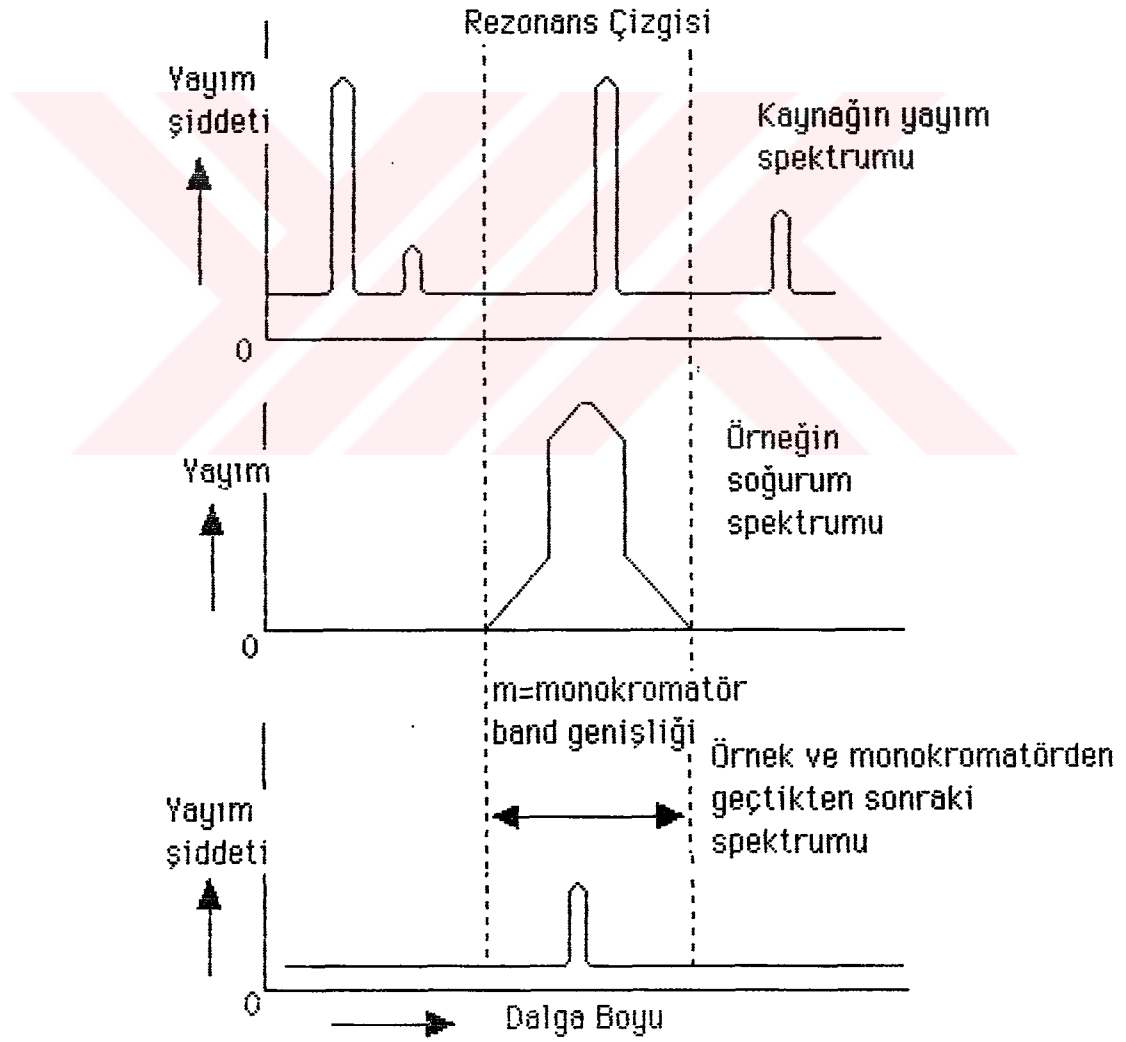
Atom buharı, tamamen karakteristik elektronik geçişlere karşılık gelen enerji ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden geçişler oldukça zayıftır ve gözlenmezler. Sonuç olarak alevli atomik soğurum spektrumu rezonans hatlardan oluşur. Bu hatlar temel düzeyden, üst düzeye geçişin neticesinden elde edilirler. Rezonans soğurum hattının dalga boyu aynı geçişe karşı gelen yayınım hattı ile aynı dalga boyundadır.

2.7.5.1. Atomik soğurum ölçümü

Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olduğundan dolayı, buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifiktir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışınım için geçerli olduğundan, soğurum doruğunun kaynağa göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiçbir monokromatör atomik soğurum hattı kadar (0.002-0.005 nm) dar ışını ayıramaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışık kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kesri soğrulur ve bağıl soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlılığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanarak giderilir. Örnek olarak Na'un soğurum hattı 589.6 nm'dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerinde dönmeleri ile karakteristik ışın yayırlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır (Doppler genişlemesinin minimuma düşürülmesi için alevde, daha düşük sıcaklıkta çalışmalıdır). Yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Şekil 2.7.5.1.1.).

Analizde kullanılan ışın, soğurulacak dalga boyunda ve soğurum

durduğunda ölçüm yapmaya uygun olmalıdır. Bu durumda, duyarlık artar ve Beer yasasına daha çok uyum sağlanır. Analiz edilen her bir element için kendisine ait kaynak lamba kullanılır. Bu güçlüğü gidermek için çok büyük ayırma gücüne sahip monokromatör ile sürekli kaynak kullanarak veya başka bir seçenek, yüksek sıcaklıktaki alev içerisine tayin edilen elementin bir bileşenini göndererek hat kaynağı elde etme denemeleri yapılmıştır. Bu seçeneklerin hiçbir element için özel lamba kullanılması kadar tatmin edici sonuç vermemiştir.



Şekil 2.7.5.1.1. Atom Rezonans Hat Soğurumu

2.7.5.2. Işık kaynakları

Atomik soğurum ölçümü için en yaygın kaynak oyuk katod lambasıdır. Oyuk katod lambası tungsten anot ve silindirik katoddan oluşur. Silindir, spektrumu istenen metal veya alaşımından yapılır.

Elektrodlar 1-2 mm Hg basıncında He, Ne veya Ar ile doldurulmuş cam tüp içerisine yerleştirilir. Elektrotlar arasına potansiyel uygulandığı zaman gaz iyonlaşır ve iyonlar elektroda doğru hareket ederek akım geçmesi sağlanır.

Eğer potansiyel yeteri kadar büyükse katod yüzeyindeki metal atomlarının bazıları yeterli kinetik enerjili olduklarından yerlerinden sökülerek ayrılırlar ve atom buharı oluşur. Bu işleme **Sputering** denilir. Atomik buhar fazında, metal atomlarının bir kısmı uyarılmış durumdadır. Bundan dolayı o atomlara ait karakteristik ışımaya yayılır.

Bazı metal atomları katodun dış yüzeyine veya cam tüpün çeperlerine difüzyonla taşınır ve tekrar katılaşır. Çeşitli elementler için oyuk katod lambaları ticari olarak satılmaktadır. Bir kısmı birkaç element karışımının oluşturduğu katodlara sahiptir. Bu çeşit lambalar, içerdikleri tüm atomların spektral hatlarını yayımlar. Güçer (1974) Fe, Cu, Co, Mn, Cr ve Ni altılı oyuk katod lambasının spektral interferans gösterdiğini saptamıştır. Tipik atomik soğurum ölçümünde alev tarafından yayılan ışımaya girişimlerinin giderilmesi gerekir. Spektral girişim denilen bu olayı, alev ile alıcı arasına monokromatör yerleştirilmesiyle önlenir. Bu işlem analiz için seçilen dalga boyuna karşılık gelen ışımaya, diğerlerinden ayırır. Alev, ortamda bulunan atomların uyarılması sonucu yayılan ışımaya da içereceğinden, bunların kaynaktan gelen ışınlardan ayırt edilmesi gerekir. Bu işlem, kaynağın şiddetinin sabit frekansda module edilmesiyle

sağlanır. Bu işleme **Modülasyon** denir. Modülasyon işleminde, alıcı 2 tip sinyal alır. Birisi kaynaktan kesikli gelen, diğeri alevden sürekli gelen sinyaldir. Bu sinyaller daha sonra elektrik enerjisine döüştürölür ve bağıl olarak basit elektronik sistemde sadece aç sinyali amplifiye edilir ve alevden gelen sürekli aç sinyali çıkartılarak net ışık sinyali elde edilir.

Basit ve güvenilir modülasyon, ışık kaynağı ile alev arasına dairesel disk yerleştirerek sağlanır. Diskin dörtte bir kısmı kesiktir ve diğeri dörtte bir kısmı siyah boyalıdır.

Disk sabit hızda ışığın frekansıyla uyumlu olarak döner ve kesikli bir ışın üretir. Alıcıya eşit aralıkla kaynaktan ve alevden yayımlanan ışınlar düşer. bunların farkı elektronik olarak alınır.

Başka bir seçenek de, ışık kaynağını besleyen güç kaynağının sadece aç sinyali verecek şekilde tasarlanmasıdır.

2.7.5.3. Alet

Atomik soğurum ölçümleri için gerekli olan alet, çözelti soğurumunu ölçen spektrofotometre ile aynı temel kısımlara sahiptir. Bu kısımlar ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı (burada alev veya sıcak atom), alıcı ve amplifiye ve göstergesidir:

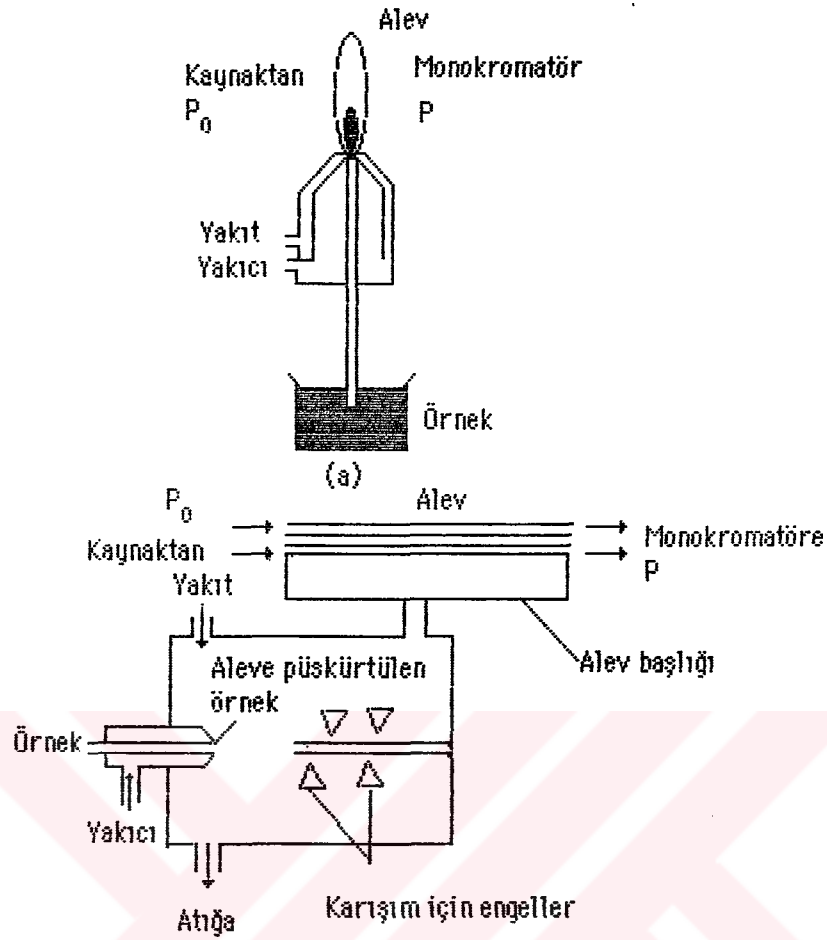
Atomik ve çözelti soğurum aletleri arasındaki önemli farklılıklar ışık kaynağı ve örnek ortamıdır. Bu bölümlerin özellikleri aşağıda incelenmektedir. Hem tek hem de çift yöllü ışın cihazları atomik soğurum ölçümleri için tasarlanmıştır. İkincisi daha yaygın kullanılır.

2.7.5.4. Alev başı

AAS'de 2 tür alev başı kullanılır. Toplam tüketimli sistemde, gazlar ayrı ayrı borulardan taşınır, yanıcı ve yakıcı gazlar alevin tam altında analizi yapılacak çözeltiliye karışır. Emilen çözeltilinin tamamı aleve ulaşır, ikinci tür olan ön karıştırmalı sistemde ise örnek yakıcı gaz yardımıyla ön karışma odasına püskürtülür. Burada analiz çözeltilisi ince sis halinde yakıcı ve yanıcı gazlarla karışarak alev başının, ağız kısmına gönderilir. Örneğin daha iri tanecikleri karıştırma odasının altında toplanır ve dışarıya atılır. Her iki tür atomlaştırıcı Şekil 2.7.5.5.1.'de görülmektedir.

2.7.5.5. Alev için kullanılan yanıcı gazlar

Doğal gaz, propan, bütan, hidrojen ve asetilendir. Sonuncu çok yaygın olarak kullanılır. Yaygın kullanılan yakıcı gazlar; hava, oksijenle zenginleştirilmiş hava, oksijen ve azot oksidüldür. Kolaylıkla atomlaşan Cu, Pb, Zn ve Cd gibi elementler için düşük sıcaklık alevleri (örneğin, doğal gaz-hava) kullanılır. Diğer taraftan toprak alkali gibi kolay ayrışmayan oksitler için daha büyük sıcaklık gerektiren, asetilen-hava karışımı çok duyarlı sonuç verir. Bi, Al, nadir toprak elementleri ve belirli diğer elementler genellikle kararlı oksit yapılarıdadır.



Şekil 2.7.5.5.1. Atomik Soğurumda Kullanılan Başlıklar

a) Toplam Tüketim, b) Premix Başlık

Bundan dolayı yeterli atom oluşturabilmek için yüksek sıcaklıktaki oksijen-asetilen veya nitroz oksit-asetilen alevleri tercih edilir.

2.7.5.6. Alevsiz atomlaştırıcılar

Son zamanlarda, birkaç alevsiz atomlaştırıcı geliştirilmiştir. Bunlar bilhassa çeşitli elementlerin küçük miktarlarının nicel analizleri için faydalıdır. Alevsiz atomlaştırıcıda, birkaç mikro litrelik örnek buharlaştırılır ve elektrikle ısıtılan karbon, tantalyum veya diğer malzemedен yapılan atomlaştırıcı yüzeyi üzerinde düşük sıcaklıkta kül edilir. Bu tür atomlaştırıcılar oyuk tüp, şerit çubuk, kayık veya tekne şeklinde olabilir. Küllemeden sonra daha yüksek sıcaklık uygulanır. Böylece sıcaklık çok kısa sürede 2000°C-3000°C'ye ulaşır ve örneğin atomlaşması sağlanır.

Atomların soğurma işlemleri, kaynaktan çıkan ışının ısıtılan atomlaştırıcının hemen üstündeki bölgeden geçerek spektrofotometreye ulaşmasıyla gözlenir.

Soğurum yapılan dalga boyunda soğurma, birkaç saniye sonra maksimum yükseklikte gözlenir ve daha sonra sıfıra düşer. Bu atomlaşma ve sonra ortamdan uzaklaşma işlemlerine karşıttır. Analizlerde genellikle yükseklik ölçümü esas alınır. Bazen alan ölçümleri daha iyi sonuç verir.

Alevsiz atomlaştırıcılar, genellikle küçük hacimdeki örnekler için büyük duyarlık gösterirler. Örnek hacmi 0.5 ve 10 ml arasındadır. Bu şartlar altında, analiz maddesinin 10^{-10} ile 10^{-3} gr arasındaki mutlak miktarları analiz edilebilir.

Genellikle alevsiz yöntemlerin bağlı kesimliği % 5 ile % 10 arasındadır. Bu değer alevli yöntemler için % 1 ile % 2 civarındadır.

2.7.5.7. Monokromatör ve filtreler

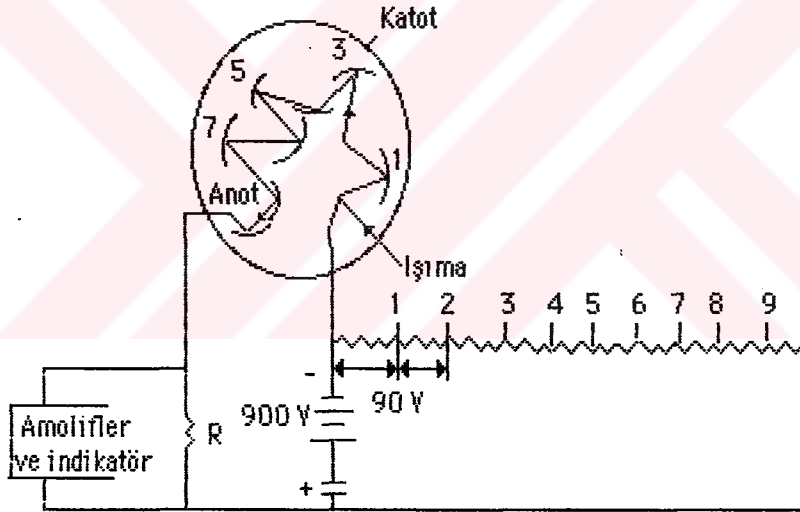
Atomik soğurma aleti, ölçüm için seçilen hattın girişim yapan veya analiz duyarlılığını düşürebilen diğer hatlardan ayrılabilecek yeterlikte olmalıdır. Görünür bölgede geniş aralıklarla yer alan sadece birkaç rezonans hattına sahip olan alkali metallerin bir kısmı için cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilen, üst üste yerleştirilmiş filtrelerle sahip cihaz ticari olarak bulunmaktadır. Bu tür alet her element için ayrı bir filtre (ışık kaynağı) kullanılır. 22 element için tatmin edici sonuçlar elde edildiği iddia edilmektedir. Bununla beraber birkaç cihazda iyi kaliteli morötesi ve görünür bölge monokromatörü bulunmaktadır.

2.7.5.8. Alıcı ve göstergeler

Bir AAS için alıcı-gösterge bölümleri esas itibari ile morötesi ve görünür bölge çözelti spektrofotometreleri ile aynıdır. Genellikle ışın enerjisini ölçülebilir elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Düşük ışık gücünü ölçmek için fotoçoğaltıcı tüp alelade bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Şekil 2.7.5.8.1.'de böyle bir alet şematik olarak gösterilmiştir. Katot yüzeyi fototüpüne çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrotlar da ihtiva eder (Şekil 2.7.5.8.1.'de 1'den 9'a kadar işaretli) dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 voltta tutulur ve bunun bir sonucu olarak elektronlar ona doğru hızlandırılır. Dinoda çarpan hiçbir fotoelektron birkaç yeni elektronun yayılmasına neden olur. Bunlar dinod 1'den 90 volt daha pozitif olan dinod 2'ye doğru hızlandırılır. Bundan başka yüzeye çarpan her

elektron birkaç elektron daha çıkarır. Bu işlem zamanla 9 defa daha tekrar edilir. Foton başına 10^6 ile 10^7 elektron üretilmiş olur. Bu elektron bulutu en sonunda anotta toplanır. Çoğaltılmış olan akım bir R direncinden geçtikten sonra daha fazla büyütülüp ölçülebilir. Fotoçoğaltıcı tüpler kuvvetli ışına maruz kalırlarsa zarar görürler. Bu nedenle bu cihazlar düşük ışık akımının ölçülmesinde kullanılır. Performanslarındaki belli değişimlerden kaçınmak için tüpler ışık geçirmeyen muhafazalarda saklanmalı ve kısa süre de olsa ışıkla teması önlenmelidir. İşaret ettiğimiz elektronik sistem kaynaktan modüle edilen enerji ile alevden sürekli gelen enerjiyi birbirinden ayıracak kapasitede olmalıdır. Soğurum veya geçirgenlik ölçümüne dayalı, hem sınırlamayı hem de soğurumu doğrudan okuyan metreler kullanılır. Bazı cihazlar dijital okumalıdır.



Şekil 2.7.5.8.1. Fotoçoğaltıcı Tüp

2.7.6. Uygulamalar

AAS, 60'dan fazla elementin tayini için kullanılır. Bazı elementlerin karakteristik konsantrasyonları (duyarlık) Tablo 2.7.6.1.'de görülmektedir. X harfi N_2O -Asetilen alevini diğerleri ise hava-asetilen alevini göstermektedir.

Tablo 2.7.6.1. AAS'de Karakteristik Konsantrasyonlar (ppm)

Element	Dalga Boyu (Å°)	Karakteristik Kons.	Gözlenirlik Sınırı
Ag	3281	0.08	0.0050
Al	3093	1.10(x)	0.1000
As	1937	1.00	0.2000
Au	2428	0.50	0.0200
Ba	5535	0.40(x)	0.0500
Be	2349	0.03(x)	0.0020
Bi	2231	0.70	0.0500
Ca	4227	0.03	0.0020
Cd	2288	0.03	0.0050
Co	2407	0.10	0.0050
Cr	3579	0.15	0.0050
Cu	3247	0.10	0.0050
Fe	2483	0.15	0.0050
Hg	2537	15.0	0.5000
K	7665	0.10	0.0050
La	5501	30.0(x)	2.0000
Li	6708	0.07	0.0050
Mg	2852	0.008	0.0005
Mn	2795	0.08	0.0030
Mo	3133	1.00(x)	0.1000
Na	5890	0.04	0.0050
Ni	2320	0.10	0.0050
Pb	2170	0.50	0.0100
Pt	2659	2.00	0.1000
Rb	7800	0.20	0.0050
Sb	2176	1.00	0.2000
Se	1960	2.00	0.5000
Si	2516	1.20	0.1000
Sn	2355	1.20	0.0060
Sr	4607	0.20	0.0100
Ti	3643	1.40(x)	0.2000
V	3185	1.30(x)	0.0400
W	2551	35.0(x)	3.0000
Zn	2139	0.04	0.0020
Zr	3601	20.0(x)	5.0000

2.7.7. Girişimler

Analizlerde yanlışlığa neden olan etmenlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler fiziksel, kimyasal ve spektral olmak üzere 3'e ayrılır. Alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde fiziksel ve kimyasal girişimler önemli olmasına karşılık alevsiz yöntemlerde spektral girişimler daha etkindir (Güçer, 1975). Her elementin soğurum spektrumu o elemente özgüdür. Bu spektrum iyi bir monokromatörle diğer elementlerin spektrumlarından ayrılarak girişimlerden uzak, soğurum doruğu elde edilebilir. Fakat bu özellik alevli ve alevsiz atomlaştırıcılarda buhar fazında oluşan kimyasal tepkimelerden dolayı her zaman mümkün olmaz. Burada, girişimler seçilen belirli şartlar altında, ışık yolunda bulunan atomların sayısının etkilendiği fiziksel ve kimyasal olaylardan meydana gelir. Bu etkiler teorik olarak bilinmez. Bunun için deneysel olarak tayin edilmelidirler. Bu etkiler özellikle alevsiz atomlaştırıcılarda güçlükler çıkarırlar.

2.7.7.1. Katyom girişimleri

Bir katyonun soğurumu ikincisinin varlığından etkilendiği birkaç örnek bulunmuştur. Örnek olarak, Al'un varlığında Mg tayininde düşük sonuçlar bulunur. Kararlı Al-Mg bileşiğinin oluşmasından ve buna bağlı olarak alevdeki Mg atomlarının azalması bu girişime neden olmaktadır. Be, Al ve Mg'un Ca analizinde benzer etki yaptığı da bilinmektedir. Bu tip girişimlere alevli AAS'de çok rastlanılmaz. Alevsiz sistemlerde daha fazla gözlenmektedir.

2.7.7.2. Anyon girişimleri

Bir metalin soğurum davranışı örnek çözeltisinde bulunan anyonların tip ve derişiminden etkilenebilir. Bu etki anyon ve katyon arasındaki etkileşmenin kuvvetiyle, bileşenlerden atomik türlerin oluşması için gerekli enerjiye bağlı olarak gözlenir.

Böyle etkiler genellikle, alev sıcaklığını yükselterek azaltılır ve daha yüksek sıcaklıktaki alevlerde tamamen kaybolabilir. Anyon girişimi bazen standarda ve örneğe etkili kompleksleştiricinin (EDTA gibi) ilavesiyle giderilebilir. Bu yolla atom oluşması, kompleksin bozunmasından sağlanır. Bu etkinin giderilmesi için diğer bir yol standart örneğin bileşimi, anyon bileşimiyle benzerlik kazandırılarak önlenir.

Fiziksel girişim alev ölçüm koşullarını değiştiren fiziksel olaylarla (Çözeltinin emilme hızı, sisleşmesi, ışık saçılması, çözgenin ve çözünenin buharlaşması) çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren etmenlerin (yüzey gerilimi, viskozite, sıcaklık ve buhar basıncı) tümü olarak tanımlanır (Güçer, 1976). Standart ilave yöntemi kullanılarak fiziksel girişimler minimuma indirilir.

2.7.8. Analitik teknikler

AAS için hem çalışma eğrisi hem de standart ilave yöntemi uygulanır. Özellikle çözgen ekstraksiyonunda standart ilave yöntemi uygulanmalıdır (Güçer, 1976).

2.7.8.1. Çalışma Eğrisi

Kuramsal olarak soğurum, derişimle doğru orantılı olmalıdır. Bunun için deneysel çalışma eğrileri hazırlanmalıdır. Bundan başka ard arda okunarak alınan değerlerin ortalaması bulunarak çalışma eğrisi hazırlanır. Bir dizi standart çözeltilerin soğurum ölçümü, derişime karşı grafiğe geçirilerek çalışma eğrisi elde edilir. Atomik buharın elde edilmesinde çok sayıda kontrol edilemeyen değişkenler vardır. Dolayısıyla orjinal çalışma eğrisi değerlerinin zaman zaman tek bir standart çözelti soğurumu okunarak kontrol edilmelidir.

2.7.8.2. Standart İlave Yöntemi

Standart ilave yöntemi, alevsiz soğurum spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Bu işlemde, 2 veya daha fazla balon jöjeye örnekten belli hacim alınarak konur. 2 kaba derişimi bilinen standart bir çözelti ilave edilir. 1. kaptaki hacme tamamlanır. Daha sonra onun da soğurumu ölçülür. Diğer ilaveler için de veriler alınabilir. Eğer soğurum ile derişim arasında doğrusal bir ilişki var ise (bu birkaç standart ilave ile bulunmalıdır) aşağıdaki bağıntılar uygulanır.

$$A_x = k C_x$$

$$A_T = k (C_S + C_x)$$

Bu eşitliklerde C_x tamamlanan örnekteki analiz edilecek derişim ilave edilen standart ile birlikte toplam derişimdir. A_x ve A_T ölçülebilen iki örneğin soğurumlarıdır. İki eşitliğin birleşmesi ile,

$$C_x = C_S A_x / (A_T - A_x)$$

eşitliği elde edilir.

Eğer ikiden fazla ilave yapılırsa C_S 'ye karşı A_T grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun $A_T = 0$ da C_S eksenini kestiği derişim, bilinmeyen derişim olarak bulunur.

Yukarıdaki eşitlikte bu değer yerine konulduğunda $C_X = - C_S$ olduğu görülür. Standart ilave yöntemi, analiz için yeteri kadar örnek var ise örnek çözeltisindeki fiziksel ve kimyasal girişimleri yok etmek amacıyla uygulanır (Güçer, 1988).

2.7.8.3. Doğruluk

Normal şartlar altında alevli soğurma analizlerinde bağıl hata % 1-2 mertebesinde dir. Özel önlemler alınarak bu değer % 1'e düşürülebilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada AAS, tekli ve çoklu Perkin Elmer oyuk katot lambaları ile birlikte kullanılmıştır.

Kullanılan diğer yardımcı gereçler şunlardır.

- a. pH metre (EDT GP 353, ATC pH metre)
- b. Manyetik karıştırıcı Hotplate magnetic stirrer 34532)
- c. Santifüj (Hettich EBA III)
- d. Elektronik terazi (Chyo UL-180)
- e. Etüv (Memmert)
- f. Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, mezür, balon joje vs. cam malzeme
- g. PHILIPS marka Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'ndeki ölçümlerde kullanılan parametreler aşağıda gösterilmiştir (Analytical Methods For AAS, 1982).

Element	: Al
Dalga boyu	: 309.3 nm
Alev tipi	: N ₂ O - Asetilen
Yarık aralığı	: 1.0 nm
Akım şiddeti (ma)	: 1

3.3. Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanması

3.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

Aluminyum Stok Çözeltisi : $AlCl_3$ (Merck)'den 1000 ppm'lik Aluminyum çözeltisi hazırlandı.

Aktif Karbonun Hazırlanması : Aktif karbon (Merck 2514), der HCl içinde 3 saat tutulup, mavi band süzgeç kağıdından (Schleicher-Schüll, 569) süzölmüş ve saf suyla yıkanmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra kral suyunda (1/3 HNO_3/HCl) bir gece bekletilmiş ve tekrar mavi band süzgeç kağıdından süzölerek saf su ile, süzöntü klorürler reaksiyon vermeyince kadar yıkanmıştır. Etüvde $110^{\circ}C$ 'de kurutulan bu aktif karbondan 2.5 gr alınıp 100 ml saf su ile karıştırılarak 25 mg/ml'lik aktif karbon süspansiyonu hazırlanmıştır (Demir, 1986).

3.3.2. Aktif Karbon Zenginleştirmesi İçin Kompleksleştirici Reaktiflerin Hazırlanması

1. 8-Hidroksikinolin (Oxine): Oxine (Merck 7098)'nin etil alkoldeki % 0.2'lik çözeltisi.

2. N-nitrozofenil hidroksilamin (Kupferron) : Kupferron (Merck 5227) etil alkoldeki % 0.2'lik çözeltisi.

3.3.3. Tampon çözeltilerin hazırlanması

a) pH 2.30-4.80 Tamponu : 21.0080 gr saf sitrik asit 200 ml 1 N NaOH içerisinde çözülerek saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M sitrat çözeltisi 0.1 M HCl ile Tablo 3.3.3.1.'deki oranlarda karıştırılarak değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

b) pH 5.10-5.90 Tamponu : 21.0080 gr saf sitrik asit 200 ml 1 N NaOH içerisinde çözülerek saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 0.1 M Sitrat çözeltisi 0.1 M NaOH ile Tablo 3.3.3.2.'deki oranlarla karıştırılarak değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

c) pH 7.0 - 9.0 Tamponu : 0.1 M NH_3 çözeltisine 0.1 M HCl'den Tablo 3.3.3.3.'deki oranlarda karıştırılarak değişik pH'larda tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Tablo 3.3.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.

pH	HCl (ml)	Sitrat (ml)
2.30	67.0	33.0
3.00	60.0	40.0
3.50	52.8	47.2
4.00	43.8	56.2
4.60	24.3	75.7

Table 3.3.3.2. pH 5.10-5.90 Arasında Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.

pH	NaOH (ml)	Sitrat (ml)
5.10	10.0	90.0
5.50	29.0	71.0
5.90	38.0	62.0

Table 3.3.3.3. pH 7.0-9.0 Arasında Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.

pH	NH ₃ (ml)	HCl (ml)
7.0	50.0	50.0
8.0	51.2	48.8
9.0	60.8	39.2

3.3.4. Örneklerin çözünürleştirilmesi ve pH ayarlamaları için kullanılan kimyasal maddeler

Der. HNO₃ (Merck)

Der. HClO₄ (Merck)

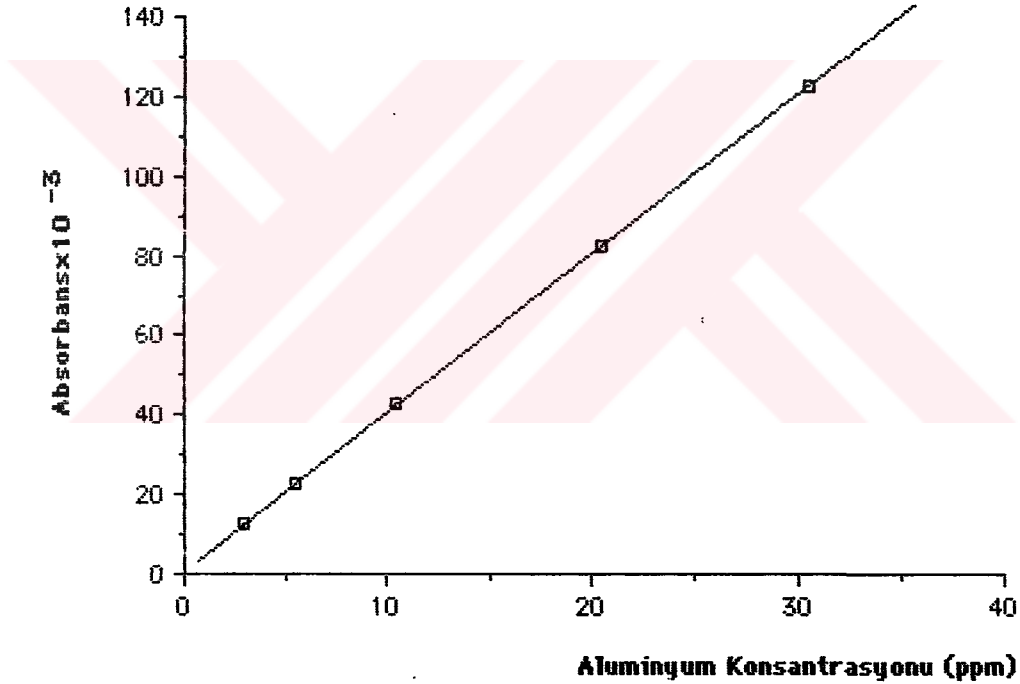
% 35'lik H₂O₂ (Merck)

Der. NaOH (Merck)

Etil Alkol (Tekel)

3.3.5. Sulu standartlarda kalibrasyon eğrisinin çıkarılması

Kalibrasyon grafiğinin çıkartılmasında bütün Alüminyum çözeltilerine 500 ppm Mg, 350 ppm Ca, 500 ppm K, 100 ppm Na olacak şekilde bu elementlerden eklendi. Hazırlanan Alüminyum standart çözeltilerinin AAS'de absorbans değerleri okunmuş ve çözelti konsantrasyonuna karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.3.5.1.).

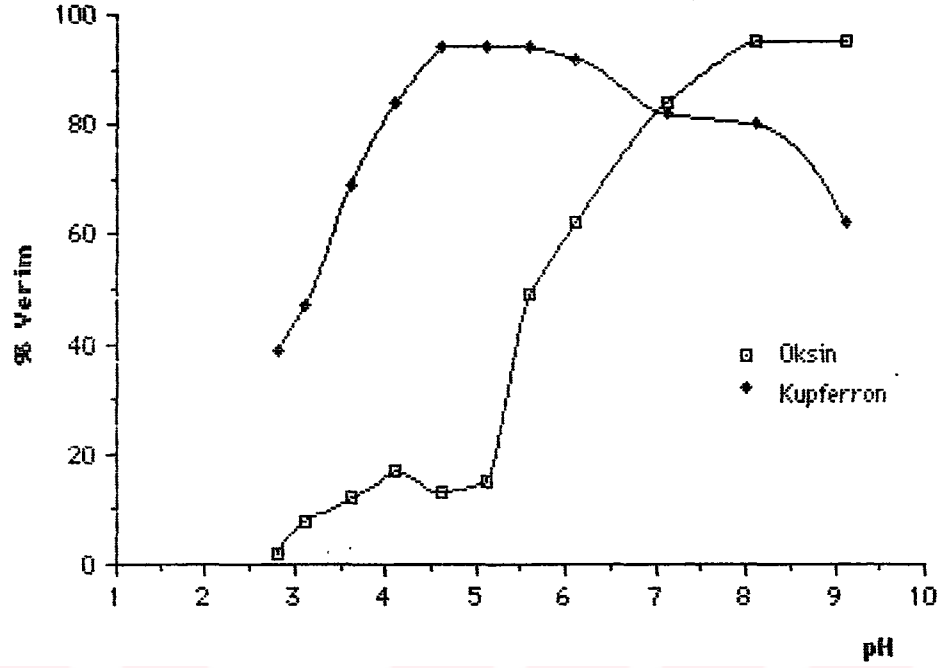


Şekil 3.3.5.1. Alüminyum için kalibrasyon grafiği

3.6. Aktif Karbon İle Zenginleştirme İçin Optimizasyon Çalışması

3.6.1. Uygun kompleksleştirici ve pH'ın seçimi

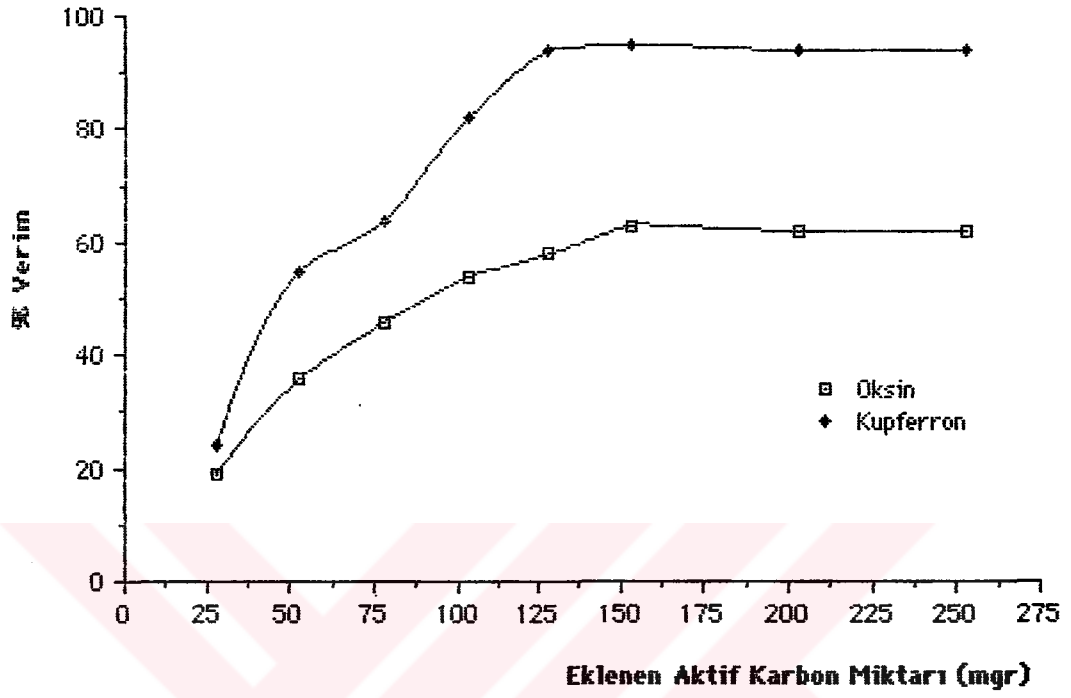
Bu amaçla pH 2.5 ile 9.0 arasında sitrat - HCl ve NH_3 - NH_4Cl tampon çözeltileri hazırlanmıştır. 200 ml 250 ppb Al çözeltilerinin pH metre ile çözeltilerin pH'ları HCl ve NaOH eklenerek ilgili pH'lara ayarlanmış daha sonra 35'er ml % 0.2'lik kompleksleştirici (Oksin veya Cupferron) ile 5'er ml 25 mg/ml'lik aktif karbon süspansiyonu eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde bir saat karıştırıldıktan sonra mavi band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzgeç kağıtları etüvde 110°C 'de kurutulmuştur. 50 ml'lik bir behere alınan örnekler 4'er ml der. HNO_3 eklenerek kuruluğa kadar buharlaştırılan ve soğutulan beher 2 ml 2 M HNO_3 çözeltisi eklenerek santrifüjlenmiştir. Berrak kısım alınıp AAS'de absorpsiyon değerleri okunmuştur. Şekil 3.3.5.1'deki kalibrasyon grafiği yardımıyla absorbanslar konsantrasyona dönüştürölmüş ve elde edilen değerlerden geri kazanma verimleri hesaplanarak pH'a karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.6.1.1.). Zenginleştirme işlem basamakları Şema 1'de verilmiştir.



Şekil 3.6.1.1. Çeşitli ligandlar için uygun pH'nın seçimi

3.6.2. Gerekli aktif karbon miktarının tayini

Çalışma sırasında gerekli aktif karbon miktarını bulmak için 200 ml 250 ppb Al çözeltilerine % 0.2'lik 30 ml 8-Hidroksikinolin ve % 0.2'lik 30 ml Cupferron eklenerek sırasıyla pH 6.10 ve 4.70'de değişik hacimlerde 25 mg/ml aktif karbon çözeltisinden eklenmiştir. Zenginleştirme işleminden sonra okunan absorbans değerleri, eklenen aktif karbon miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.6.2.1.).



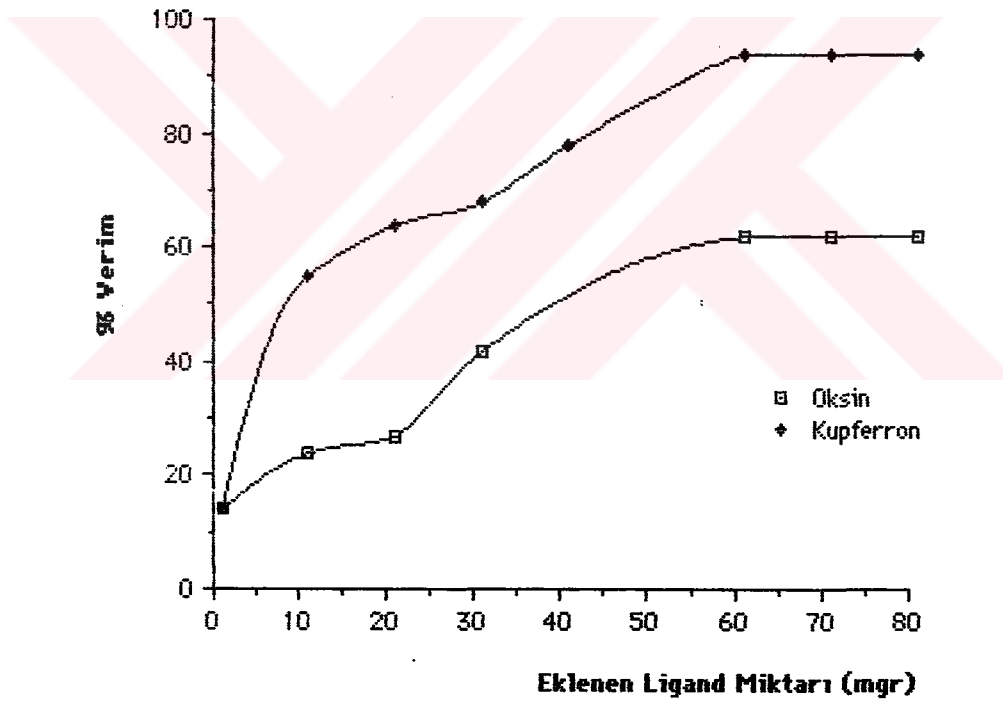
Şekil 3.6.2.1. En uygun aktif karbon miktarının tespiti

Şema 3.6.2.1. Aktif Karbon Değişirnesi İçin Standart Çözeltilerle Yapılan Çalışmada İşlem

Basamakları	
Karışım (200 ml)	A
↓	
A + pH Ayarlaması	B
↓	
B + 25 ml Tampon	C
↓	
C + Kompleksleştirici (35 ml)	D
↓	
D + Aktif Karbon (5 ml)	E
↓	
Karıştırma (30 dk)	F
↓	
Süz	G
↓	
Etüvde Kurut (110°C)	H
↓	
H + 4 ml der. HNO ₃	i
↓	
Kuru lu ğa kadar buharlaştır	J
↓	
J + 2 M HNO ₃ (2 ml)	K
↓	
Santrifüjle	L
↓	
Berrak kısmı al	M
↓	
AAS'de ölçüm al	N

3.6.3. Gerekli ligand miktarının tayini

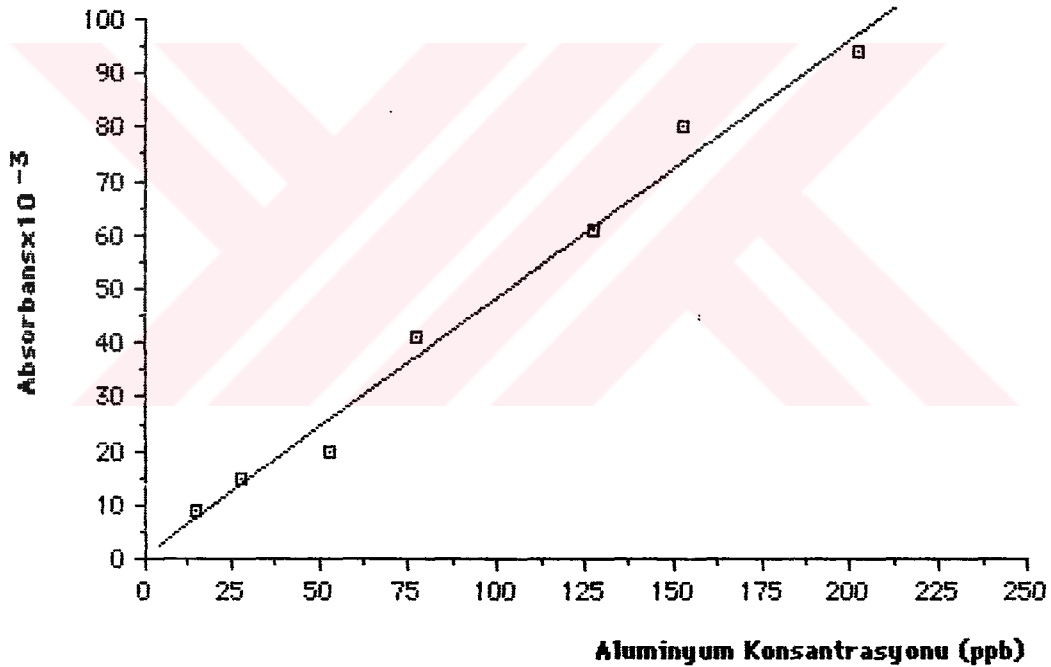
Çalışma sırasında kullanılması gereken kompleksleştirici miktarının tespiti için 5 ml (25 mg/ml) sabit aktif karbon ve 200 ml 250 ppb Al çözeltilerine değişen hacimlerde % 0.2'lik β -Hidroksikinolin ve % 0.2'lik Cupferron çözeltileri eklenmiştir. Sırasıyla pH 6.10 ve 4.70'de zenginleştirme işlemi uygulanmış ve okunan absorbands değerlerinden hesaplanan veriler eklenen ligand miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.6.3.1.).



Şekil 3.6.3.1. En uygun ligand miktarının tayini

3.7. Zenginleştirme İşleminde Sonraki Kalibrasyon Eğrisi

Bu çalışmada 200 ml'lik çözeltilere Şema 3.6.2.1.'deki yol izlenerek zenginleştirme uygulanmıştır. Aktif karbon üzerine absorplanan Alüminyum çözme için 2 M HNO_3 'ten 2 ml çözelti kullanılmıştır. Okunan absorbans değerleri çözelti konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.7.1.). Bu grafik yardımıyla zenginleştirilen meyva suyu ve sütteki Alüminyum içerikleri konsantrasyona dönüştürülmüştür.



Şekil 3.7.1. 200 ml'lik Al çözeltilerinin zenginleştirmeden sonraki kalibrasyon grafiği (Kupferron için 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanıldı).

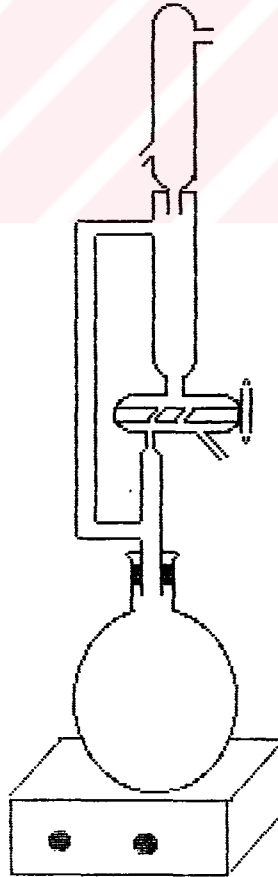
3.8. Süt ve Meyva Sularında Alüminyum Tayini

3.8.1. Örneklerin temini

Bu çalışmada kullanılan süt ve meyva suları marketlerde satılan paketlenmiş hazır süt ve meyva sularıdır. İnek sütü Elazığ Bahçekapı köyünde evde besili inekten temin edilmiştir.

3.8.2. Örneklerin çözünürleştirilmesi

Süt ve meyva sularından alınan 200 ml'lik kısımlar bir balona alınmış sonra $HNO_3/HClO_4$ 'in 2/1 oranlarına ilaveten 5 ml H_2O_2 eklenerek manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.8.2.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.8.2.1. Yaş çözünürleştirmede kullanılan deney düzeneği

Buharlaşan asitler geri soğutucu ile yoğunlaştırılarak geri alınmıştır. Böylece aynı asit 4-5 kez tekrar eklenerek örneğin parçalanması sağlanmıştır.

3.8.3. Meyve suları ve sütteki Alüminyum tayini

Yukarıdaki yöntemle özünrleştirmeden sonra elde edilen örnek çözeltilere (200 ml) şema 3.6.2.1.'deki zenginleştirme uygulandı. AAS'de alınan ölçümlerden sonra şekil 3.7.1.'deki kalibrasyon yardımıyla örneklerin Alüminyum konsantrasyonları bulundu ve Tablo 3.8.3.1.'de verildi.

Tablo 3.8.3.1. Meyve Sularında ve Sütteki Alüminyum Konsantrasyonu

rnek	Alüminyum Konsantrasyonu ($\mu\text{gr/L}$)
Mis Süt	13.0
İnet Sütü	13.5
Vişne Suyu	14.5
şeftali Suyu	13.0
Elma Suyu	10.8
Portakal Suyu	14.3

3.9.Matriksin Zenginleştirme Safhasındaki Etkisinin İncelenmesi

Matrikste bulunabilecek Alüminyum dışındaki elementlerin zenginleştirme basamağında verimi nasıl etkilediğini tespit amacıyla aşağıdaki elementler karşılarında belirtilen konsantrasyonda (ppm) 200 ml 250 ppb Alüminyum çözeltisine eklenerek Şema 3.6.2.1.'deki zenginleştirme işlemi uygulandı ve verimin değişmediği gözlemlendi (Fe: 5.0, Cu: 0.5, Cr: 0.2, Co: 0.2, Ni: 0.2, Mg: 40.0, Ca: 20.0, K: 62.0, Na: 12.5).

Yöntemin standart sapmasını bulmak için 2 ayrı vişne suyu paketlerinden 3'er ayrı örnek alınarak Alüminyum içerikleri belirlendi. Bu sonuçlardan yöntemin standart sapması 1.26 olarak hesaplandı.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Tartışma

Bu çalışma sonunda elde edilen veriler sonucu çizilen grafikler ve düzenlenen tablolar tek tek incelenerek varılan sonuçlar maddeler halinde özellenebilir.

1. Çalışmada amaçlanan süt ve meyva suyu örneklerinin Alüminyum içeriği çok düşük olduğundan Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile (tayin sınırı 1.5 ppm olduğundan) tayin etmek için en az 100 kez zenginleştirmek gerekir. Çözgen ekstraksiyonuyla en çok 20 - 30 kez zenginleştirme sağlanabildiğinden en uygun zenginleştirme tekniği olarak aktif karbon deriştirmesi tercih edilmiştir. Aktif karbon zenginleştirme için uygun kompleksleştirici ve pH'ın seçilmesi gerekli olduğundan 2 kompleksleştirici denenmiştir. Bunların pH 2.7-9.0 aralığında metal şelatları oluşturulmuş ve aktif karbon üzerinde adsorplanmıştır. Geri kazanma verimleri hesaplanarak Şekil 3.6.2.1. elde edilmiştir. Şekil 3.6.2.1.'den de görüldüğü gibi kupferron ile 4.5 - 6.0 arasında maksimum verim sağlanırken oksin ile pH 8.0 - 10.0 arasında maksimum verim sağlanmıştır.

2. Oksin için elde edilen optimum pH yüksek olduğundan (pH 8-9) bu pH'da hem Fe, Ca, Mg gibi örneklerde fazla bulunabilen elementler hidroksitleri halinde çökeceğinden hem de yüksek pH'da Ca, Mg gibi major bileşenler de oksinle kompleks oluşturmaya yatkın olduğundan yüksek pH dezavantaj düşük pH avantaj kabul edilmiştir (Anıl, 1970). Bu nedenle kompleksleştirici olarak kupferron seçilmiştir.

3. Zenginleştirme basamağında kullanılacak olan aktif karbonun adsorplama kapasitesinin tayin edilmesi gerekmektedir. Örnekte bulunabilecek konsantrasyondan daha düşük Alüminyum çözeltisi (200 ml, 250 ppb) seçilerek sabit Alüminyum çözeltilerine karşı sabit kompleksleştirici ilavesinde aktif karbon miktarı artırılmıştır. Ölçümler sonunda elde edilen grafikten (Şekil 3.6.3.1.) kupferron için (pH 4.7) 125 mgr aktif karbon ilavesinde okunan absorbans değerlerinin sabit kaldığı görülmüştür. Bundan dolayı bundan sonraki çalışmalarda 125 mgr aktif karbona karşılık gelen 5 ml aktif karbon süspansiyonu (25 mgr/ml) kullanılmıştır.

Gerekli aktif karbon miktarının tayininde oksin için (Şekil 3.6.3.1.) 150 mgr aktif karbonun yeterli olduğu (pH 6.0) gözlenmiştir. Bu noktadan sonra absorbans değerinin sabit kaldığı gözlenmiştir.

4. Çalışma esnasında gerekli optimum kompleksleştirici miktarının tayini için örnekte bulunabilecek konsantrasyondan daha düşük Alüminyum çözeltilerine (200 ml, 250 ppb) sabit aktif karbon ilavesinde (125 mgr) kompleksleştirici miktarı artırılmıştır. Kupferron ile zenginleştirmede en düşük Alüminyum çözeltisi için 60 mgr (% 0.2'lik 30 ml) kupferron eklenmesinden sonra okunan absorbans değerlerinin sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.6.2.1.). Bundan sonraki çalışmalarda gerekli kupferronun fazlası (70 mgr) kullanılmıştır. Oksin için de 60 mgr (% 0.2'lik 30 ml) eklemenin yeterli olduğu gözlenmiş ve sonraki çalışmada gerekli oksin'in fazlası (70 mgr) kullanılmıştır (Şekil 3.6.2.1.).

5. Süt ve meyva sularında bu teknikte tayin edilen Alüminyum içerikleri Tablo 3.9.1'de verilmiştir. Meyva sularının en yüksek Alüminyum içeriği vişne ve portakal suyunda bulunmuştur. En düşük Alüminyum içeriği elma suyunda bulunmuştur.

6. Toplam yöntem için bulunan relatif standart sapma % 8.8 µgr/L'dir.

4.2. Sonuçlar

Bu alışma sonunda varılan sonuçları kısaca şu şekilde özetleyebiliriz.

1. Meyva suları ve sütteki Alüminyum analizinde kupferron-aktif karbon zenginleştirmesi oldukça etkili bir yöntemdir. Aktif karbonun yüksek adsorplama kapasitesinden, kupferronun Alüminyum ile kararlı kompleks oluşturmasından dolayı 500 ml gibi büyük hacimlerdeki Alüminyum'u 2 ml'lik hacme almak mümkündür. Ayrıca bu teknik sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya iyon değiştirici reçine gibi benzer öteki tekniklere oranla hem basit ve ucuz hem de etkin bir tekniktir.

2. Bu tekniğin diğer bir üstün yanı AAS ölçümlerindeki matriks ve interferans sorununa çözüm getirmesidir. Çünkü matriks etkisi yapabilecek bir çok iyon veya moleküller aktif karbon yüzeyinde tutulmadığından ortamdan uzaklaşırlar. Ayrıca standart çözeltilerle analizlenecek örnek çözeltisinin asit matriksleri de aynı kılınmaktadır (bu alışmada her ikisi de 2 M HNO₃ ortamı).

5. KAYNAKLAR

- ADELOJU, S.B., BOND, A.M., (1985). "Influence of Laboratory Environment on the Precision and Accuracy of Trace Element Analysis", **Anal. Chem.**, 57, 1728-1733.
- ANDERSEN, J.R., and REIMERT, S., (1986). Determination of Aluminium in Human Tissues and Body Fluids by Zeeman-Corrected Atomic Absorption Spectrometry, **Analyst**, Vol 111, 657-660.
- ANIL, K.D. et al., (1970). **Solvent Extraction of Metals**, 1-259, New York.
- BERNDT, H., et. al., (1977). "Preconcentration of Trace Elements From Pure Manganese and Manganese Compounds With Activated Carbon as Collector", **Anal. Chim. Acta.**, Vol. 93, pp. 45-52.
- BERNDT, H., MESSERSCHMIDT, J., (1981). "Dithiophosphorsäure-O, O-Diethylester Zur Spuren Anreicherung an Aktivkohle", **Z. Anal. Chem.**, 1-8.
- BOND, A.M., and NAGAOSA, Y., (1985). Determination of Aluminium, Copper, Iron and Manganese in Biological and Other Samples As 8-Quinolinol Complexes by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical and Spectrophotometric Detection, **Analytica Chimica Acta**, 2, 178, 197-208.
- BURBA, P., WILLMER, P.G., (1986). Bestimmung (AAS, ICP-AES) Von Al, Mo, Ti, U, and V in Natürlichen Wassern Nach Voranreicherung on Fe(III)-bzw. In(III)-Beladener Cellulose", **Sanderdruck Aus Vom Wasser**, 33-47.

- BURBA, P., WILLMER, P.G., (1987). Multielement-proconcentration for Atomic Spectroscopy by Sorption of Dithiocarbamate-Metal Complexes on Cellulose Collectors, **Fresenius- Z. Anal. Chem.**, 5, 329, 539-545.
- CHAKRAVORTY, R., GRIEKEN, R.V., (1982). "Co-Precipitation With Iron Hydroxide and X-Ray Fluorescence Analysis of Trace Metals in Water", **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Vol. 11, 67-80.
- DEAN, J.A., (1979). "Analytical Chemistry", **Lange's Handbook of Chemistry**, Twelfth Edition, pp. 51, New York.
- DELVES, H.T., (1981). "The Analysis of Biological and Clinical Materials", **Prog. Analyt. Atom. Spectros.**, Vol. 4, pp: 1-48.
- DEMİR, M., (1986). "Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayinlerinde Halka Tekniğinin Yeri", **Doktora Tezi**, Malatya.
- DONALD, R.Mc. at al., (1988). "Minerals", **Animal Nutrition**, Fourd Edition, New York.
- DÖKMECİ, İ., (1988). **Toksikoloji**, Nobel Kitabevi, 337, İstanbul.
- FLASCHKA, H.A., BARNARD, A.J., (1972). "Solvent Extroction With Flame Analytical Techniques", **Chelates in Analytical Chemistry**, Vol. 4, 235-265, New York.
- GARCIA, M.R., GARCIA, A.L., GARCIA, M.E.D., SANZ-MEDEL, A., (1987). Flow Injection Ion-Exchange Pre-Concentration for the Determination of Aluminium by Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, **Journal of Analytical Spectrometry**, Vol. 2, 699-703.

- GARCIA, M.R., GARCIA, A.L., GARCIA, M.E.D., SANZ-MEDEL, A., (1990). On-Line Aluminium Pre-Concentration and its Application to the Determination of the Metal in Dialysis Concentrates by Atomic Spectrometric Methods, **Anal. At. Spectrom**, Vol. 5, 15-19.
- GARDINER, P.E. and STOEPLER, M., (1987). **J. Anal. At. Spectrom**, 2, 401.
- GÜÇER, Ş., (1975). "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisi", **Spektroskopi Dergisi**, Cilt 1.
- GÜÇER, Ş., (1976). "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya ve Toksikolojideki Uygulamaları I", **Spektroskopi Dergisi**, Cilt II, Sayı 1, 1-11.
- GÜÇER, Ş., (1978). "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya ve Toksikolojideki Uygulamaları II", **Spektroskopi Dergisi**, Cilt II, Sayı 2, 65-68.
- GÜÇER, Ş., (1975). "Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi", **Spektroskopi 88 Yaz Okulu-Seminer**, 10-47, Trabzon.
- GÜÇER, Ş., YAMAN, M., (1992). Determination of Vanadium in Vegetable Matter by Flame Atomic Absorption Spectrometry, **Journal of Analytical Spectrometry**, Vol. 7, 179-182.
- INTERESSE, F.S., LAMPERELLI, F. and ALLOGGIO, V., (1984). Mineral Contents of Some Southern Italian Wines I. Determination of B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pb by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), **Z. Fuer-Lebensm-Unters. und Forsch**, (4), 178, 272-278.
- JACKWERT, E., (1979). "Methods for Multielement, Preconcentration From Pure Lead by Precipitation of the Matrix", **Appl. Chem.**, Vol. 51, 1149-1157.

- JACKWERT, E., BERNDT, H., (1975). "Bestimmung von Schwermetall-Spuren in Alkali- und Erdalkalisalzen Durch Atomabsorptions-Spektrometrie Nach Anreicherung an Aktivkohle", **Anal. Chimica Acta**, Vol. 74, 299-307.
- JACKWERT, E., et. al., (1973). "Über die Vermengung Von Aktivkohle Zur Anreicherung Von Spurenelement Mit Nachfolgender Bestimmung Durch Atomabsorptions-Spektrometrie", **Z. Anal. Chem.**, Vol. 266, 1-8.
- JONES, P., EBDON, L., and WILLIAMS, T., Determination of Trace Amounts of Aluminium by Ion Chromatography With Fluorescence Detection, **Analyst**, Vol 113, 641-643.
- KOCH, K.R., POUGET, M.A.B. and De VILLIERS, S., (1989). **Analyst**, 114, 911.
- KOCH, O.G., DEDIC, G.A.K., (1964). "Organische Extraktion", **Handbuch Der Spurenanalyse**, 215-265, New York.
- KOSINOVA L.B., (1970). "Beitrag Zur Theorie Der Platin-Palladium Und Goldsorption on Aktivkohle", **Collection Czechoslovak Chem. Commun.**, Vol. 35.
- MARCZENKON, Z., et. al., (1975). "Anreicherung Von Magnesiumspuren Mit Aktivkohle and Spectrophotometrische Bestimmung Mit Eriochromschwarz T", **Micro Chimica Acta**, Vol. I, 539-547.
- MATTSON, J.S., MARK, H.B., (1971). Activated Carbon, **Marcell Dekker**, New York.
- MIHM, U., LEBERL, C., (1977). "Spurenmittelbestimmung im Trink Wasser Mit der Flammen-AAS Nach Anreicherung Über Aktivkohle", **Zbl. Bakt. Hyg.**, B. 164, 262-270.
- "MINERAL NUTRITION", (1985). **Plant Physiology**.
- MIZUIKE, A., (1983). **Enrichment Techniques For Inorganic Trace Analysis**, New York, 1-139.

- MOHAMMAD, B., URE, A.M., LITTLEJOHN, D., (1992). On-Line Preconcentration of Aluminium With Immobilized 8-Hydroxyquinoline for Determination by Atomic Absorption Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol. 7, 695-699.
- NARAYANAN, P., CSANADY, G., WEGSCHEIDER, W., and KNAPP, G., (1989). Enrichment of Aluminium From Calcium Gluconata and Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol. 4, 347-350.
- NDSHAW, A.Y.Hy., (1972). "Activated Carbon to Remove Organic Contaminants From Water", **Journal AWWA**, 309-312.
- NORDAHL, K., RADZIUK, B., (1990). "Determination of Aluminium in Human Biopsy and Necropsy Specimens by direct Solid Samling Cup-in-tube Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", **Fresenius, J. Anal. Chem.**, 3, 337, 310-315.
- PEREIRO GARCIA, M.R., LOPEZ GARCIA, A., DIAZ GARCIA, M.E. and SANZ-MEDEL, A., (1990). **Anal. At. Spectrom.**, 5, 15.
- PIPERAKI, E., et. al., (1978). **Anal. Chim. Acta**, Vol. 100, pp. 589.
- SARZANINI, C., MENTASTI, E., GENNARO, M.C., and MARENCO, E., (1985). Enrichment of Aluminium Traces in Liquid Samples, **Anal. Chem.**, 57, 1960-1963.
- SKOOG, D.A., WEST, D.M., (1975). "Atomic Spectroscopy", **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Third Edition, New York.
- TAYLOR, A., (1988). "Reference Materials for Measurement of Aluminium in Biological Samples", **Fresenius, Z. Anal. Chem.**, 6, 332, 616-619.

- TOLG, G., (1974). "Recent Problems and Limitations in the Analytical Characterization of High-Purity Material", **Talanta**, Vol. 21, 235-345.
- UNDERWOOD, E.J., (1971). **Trace Elements In Human and Animal Nutrition**, Academic Press, Third Edition, 425-427.
- VANDERSTOPPEN, M.G., GRIEKEN, R.E., (1978). "Co-Crystallization With 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol and X-Ray Fluorescence For Trace Metal Analysis of Water", **Talanta**, Vol. 25, 653-658.
- VAN GINKEL, M.F., VAN der VOET, G.B., and de Wolff, F.A., Improved Method of Analysis for Aluminium in Brain Tissue, **Clin.-Chem.**, 4, 36, 658-661.
- XU, N., MAJIDI, V., (1992). Determination of Aluminium in Human Brain Tissue by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Vol 7, 749-751.
- WANDERBORGHT, B.M., GRIEKEN, R.E.V., (1977). "Enrichment of Trace Metals in Water by Adsorption on Activated Carbon", **Anal. Chem.**, Vol. 49, 311-316.
- WEISS, H.V., GUTTMAN, M.A., (1977). "Comparison of Methods for The Determination of Vanadium in Sea Water", **Talanta**, Vol. 24, 509-511.

6. EKLER

Ek 1. Mis Süt'te alüminyum analizlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler;
kupferron için pH 4.8 ± 0.2 ; 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan Mis Süt (ml)	Çözme İşleminde Sonraki hacim (ml)	Okunan Absorbans $\times 10^{-3}$	Örnekteki Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{L}$)
200	200	6	12.0
400	200	6	12.0
	200	8	15.0
Ortalama = 13.0			

Ek 2. İnek sütünde alüminyum analizlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler;
kupferron için pH 4.8 ± 0.2 ; 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan İnek Sütü (ml)	Çözme İşleminde Sonraki hacim (ml)	Okunan Absorbans $\times 10^{-3}$	Örnekteki Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{L}$)
200	200	7	14.0
400	200	7	14.0
	200	6	12.5
Ortalama = 13.5			

Ek 3. Vişne suyunda alüminyum analizlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler;
kupferron için pH 4.8 ± 0.2 ; 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan Vişne Suyu (ml)	Çözme İşleminde		Okunan Absorbans $\times 10^{-3}$	Örnekteki Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{L}$)
	Sonraki hacim (ml)			
200	200		7	14.0
400	200		8	15.0
	200		8	15.0
200	200		7	14.0

Ortalama = 14.5

Ek 4. Şeftali suyunda alüminyum analizlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler;
kupferron için pH 4.8 ± 0.2 ; 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan Şeftali Suyu (ml)	Çözme İşleminde		Okunan Absorbans $\times 10^{-3}$	Örnekteki Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{L}$)
	Sonraki hacim (ml)			
200	200		6	12.5
400	200		7	14.0
	200		6	12.5

Ortalama = 13.0

Ek 5. Elma suyunda alüminyum analizlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler;
kupferron için pH 4.8 ± 0.2 ; 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan Elma Suyu (ml)	Çözme İşleminde Sonraki hacim (ml)	Okunan Absorbans $\times 10^{-3}$	Örnekteki Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{L}$)
200	200	6	12.5
400	200	5	10.0
	200	5	10.0

Ortalama = 10.8

Ek 6. Portakal suyunda alüminyum analizlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler;
kupferron için pH 4.8 ± 0.2 ; 2 M HNO_3 'ten 2 ml kullanılmıştır.

Alınan Portakal Suyu (ml)	Çözme İşleminde Sonraki hacim (ml)	Okunan Absorbans $\times 10^{-3}$	Örnekteki Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{L}$)
200	200	7	14.0
400	200	7	14.0
	200	8	15.0

Ortalama = 14.3