

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM VE BAZI ORGANİK ASİTLERİN ETKİLEŞİMİNİN
SPEKTROMETRİK VE KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

Kimyager Elçin YENİGÜL

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Göksel AKÇİN (YTÜ)

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Belma Kın ÖZBEK

Prof.Dr. Göksel AKÇİN

Yrd. Doç.Dr. İkbal KOYUNCU

Savunma Tarihi: 27.10.2006

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1 Alüminyum Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1 Alüminyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.1.2 Çözünmüş Alüminyum.....	3
2.1.3 Alüminyum Bileşikleri.....	5
2.1.4 Alüminyumun Kimyasal Reaksiyonları.....	6
2.1.5 Alüminyumun Uygulama Alanları.....	7
2.1.6 Alüminyumun Çevreye Etkisi ve Geri Dönüşümü.....	9
2.2. Kullanılan Kompleksleştirme Ajanı Hakkında Genel Bilgi.....	10
2.2.1 Tiron ve Kimyasal Yapısı.....	10
2.3 Çalışmada Kullanılan Organik Asit Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi.....	12
2.3.1 Sitrik Asit ve Yapısı.....	12
2.3.2 Maltol ve Yapısı.....	13
2.3.3 Laktat ve Yapısı.....	14
2.3.4 Asetat ve Yapısı.....	15
2.3.5 Asetilasetonat ve Yapısı.....	15
2.3.6 Katekinler [(-)Epikatekin, (-)Epigalokatekin].....	16
2.4 Spektroskopik Yöntemler	16
2.4.1 Işının Absorpsiyonu	17
2.4.2 Atomik Absorpsiyon.....	17
2.4.3 Moleküler Absorpsiyon	18
2.4.4 Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometrisi ve Beer Yasası	18
2.4.4.1 UVGörünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri	20
2.5 HPIEC Sistemi	22
2.6 GFAAS ve Çalışma Yöntemi.....	23
2.7 Konu ile İlgili Önceki Çalışmalar.....	24

2.7.1	Alüminyumun Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler.....	24
3.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	28
3.1	Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler.....	28
3.1.1	Kullanılan Cihazlar.....	28
3.1.2	Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler	30
3.1.2.1	Analitik Saflıktaki Kimyasallar.....	30
3.1.2.2	Hazırlanan Çözeltiler.....	31
3.2	Uygulanan Yöntemler.....	32
3.2.1	Alüminyumun Spektrometrik Tayini.....	34
3.2.1.1	Alüminyumun Tiron Kompleksleştirme Ajanı ile Spektrometrik Tayini.....	34
3.2.1.1.1	Al ³⁺ -Sitrik Asit Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini.....	35
3.2.1.1.2	Al ³⁺ -Maltol Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini.....	38
3.2.1.1.3	Al ³⁺ -(-)Epikatekin Çözeltisinde Tiron ile Alüminyum Tayini.....	41
3.2.1.1.4	Al ³⁺ -(-)Epigalokatekin Çözeltisinde Tiron ile Alüminyum Tayini.....	42
3.2.1.1.5	Alüminyum Laktat Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini.....	42
3.2.1.1.6	Alüminyum Asetat Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini.....	44
3.2.1.1.7	Alüminyum Asetilasetonat Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini....	45
3.2.1.2	Alüminyumun Pirokatekol Menekşesi (PCV) Kompleksleştirme Ajansı ile Spektrometrik Tayini	46
3.2.1.2.1	Al ³⁺ -Sitrik Asit Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini.....	47
3.2.1.2.2	Al ³⁺ -Maltol Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini.....	51
3.2.1.2.3	Alüminyum-Laktat Çözeltisinde PCV ile Alüminyum Tayini.....	54
3.2.1.2.4	Alüminyum Asetat Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini.....	55
3.2.1.2.5	Alüminyum Asetilasetonat Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini....	56
3.2.2	Alüminyumun Kromotografik Yöntemle Tayini.....	56
3.2.2.1	Alüminyumun Tiron Ajansı ile HPIEC Sisteminde Kromotografik Tayini. 56	
3.2.2.1.1	pH=2,5’da Alüminyumun Sitrik Asit Varlığında HPIEC Sistemiyle Tayini.....	58
3.2.2.1.2	pH=2,5’da Al-Laktatın HPIEC Sisteminde Tayini.....	59
3.2.2.1.3	pH=2,5’da Al-Asetilasetonatın HPIEC Sisteminde Tayini.....	60
3.2.2.2	Meyva Suları için Kromotografik Ayırma.....	62
3.2.3	Alüminyumun GFAAS ile Çeşitli Meyva Suları, İdrar ve Çay Örneklerinde Tayini	64
3.2.4	Alüminyumun ICP-OES Metodu ile Çeşitli Meyva Suları, İdrar ve Çay Örneklerinde Tayini	65
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	66
4.1	Alüminyumun Spektrometrik Yöntemle Tayini.....	66
4.1.1.	Alüminyumun Spektrometrik Yöntemle Tiron Ajansı ile Tayini.....	66
4.1.2	Alüminyumun Spektrometrik Yöntemle PCV Ajansı ile Tayini.....	69
4.2.	Alüminyumun Kromotografik Yöntemle Belirlenmesi.....	71

4.3 GFAAS ile Alüminyum Tayini.....	72
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGE LİSTESİ

g	Gram
kg	Kilogram
cm ³	Santimetreküp
l	Litre
M	Molarite
mM	Milimolar
mg	Miligram
µg	Mikrogram
ml	Mililitre
nm	Nanometre
%	Yüzde işareti
C _s	Standart konsantrasyonu
C _ö	Örnek konsantrasyonu
A _s	Standart pikine ait alan
A _ö	Örnek pikine ait alan
°C	Santigrad derece
log	Logaritma
A	Absorbans
ε	Molar absorptivite
T	Yüzde geçirgenlik
kA	kiloamper
dak	dakika
kW·s/kg	Kilowattsaat/kilogram
MJ/kg	
Ultraviyole	UV

KISALTIMA LİSTESİ

HPIEC/IC	Yüksek Performanslı İyon Değişirme Kromatografisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
PCV	Parokatekol Menekşesi
ICP-OES	İndüktif Çiftleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
UV	Ultra Viole
VI	Görünür Bölge
WHO	Dünya Sağlık Organizasyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Çözünür Al türlerinin sulu çözeltideki dağılımı.....	4
Şekil 2.2 Sitrik asit varlığında Al türlerinin dağılımına pH'ın etkisi.....	5
Şekil 2.3 Tironun molekül yapısı	10
Şekil 2.4 Tironun alüminyumla pH'a bağlı olarak kompleksleşme grafiği.....	11
Şekil 2.5. Tironun alüminyum ile bağlanması.....	12
Şekil 2.6 Sitrik asitin molekül yapısı	12
Şekil 2.7. Maltolun molekül yapısı	13
Şekil 2.8 Laktik asitin molekül yapısı	14
Şekil 2.9. Asetilasetonatın yapısı	15
Şekil 2.10 Epikatekin ve epigalokatekinin molekül yapısı.....	16
Şekil 2.11 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.....	20
Şekil 2.12 D ₂ , W, H ₂ ve Xe, lambalarının yaydıkları ışımının spektrumları.....	20
Şekil 2.13 HPLC/IC cihaz sistemi kurulum şeması	23
Şekil 2.14 Grafit fırında sıcaklık programlaması	24
Şekil 3.1 Varian-Cary IE-Visible spektrofotometre cihazı	28
Şekil 3.2 Multiskan ascent spectrometer, ascent software version 2.6	28
Şekil 3.3 HPIEC Sistemi	29
Şekil 3.4. Varian 220Z GFAAS Sistemi	29
Şekil 3.5 Uygulanan Yöntemlere Ait Akım Şeması	33
Şekil 3.6 Al'un tiron kompleksleştirme ajanı ile standart çalışma grafiği.....	34
Şekil 3.7 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi	35
Şekil 3.8 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi	36
Şekil 3.9 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi	36
Şekil 3.10 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi	37
Şekil 3.11 Tiron varlığında çeşitli konsantrasyonlarda Al içeren Al-Sitrat çözeltileri.....	37
Şekil 3.12 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi	38
Şekil 3.13 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi	39
Şekil 3.14 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi	39
Şekil 3.15 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi	40
Şekil 3.16 Tiron varlığında çeşitli konsantrasyonlarda Al içeren Al-maltol çözeltileri.....	40
Şekil 3.17 Tiron varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al(-)Epikatekin çözeltisi	41
Şekil 3.18 Tiron varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al(-)Epigalokatekin çözeltisi	42
Şekil 3.19 Al-Tiron standart çalışma grafiği	43
Şekil 3.20 Tiron varlığında alüminyum laktat çözeltisi	44
Şekil 3.21 Tiron varlığında alüminyum asetat çözeltisi	45
Şekil 3.22 Tiron varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi	46
Şekil 3.23 Al'un PCV kompleksleştirme ajanı ile standart çalışma grafiği.....	47
Şekil 3.24 PCV varlığında 0,01 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi.....	48
Şekil 3.25 PCV varlığında 0,02 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi.....	48
Şekil 3.26 PCV varlığında 0,05 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi.....	49
Şekil 3.27 PCV varlığında 0,1 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi.....	49
Şekil 3.28 PCV varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi.....	50
Şekil 3.29 PCV varlığında değişen konsantrasyonlarda Al içeren Al-Sitrat çözeltileri ...	50
Şekil 3.30 PCV varlığında 0,01 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi.....	51
Şekil 3.31 PCV varlığında 0,02 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi.....	51
Şekil 3.32 PCV varlığında 0,05 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi.....	52

Şekil 3.33 PCV varlığında 0,1 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi.....	52
Şekil 3.34 PCV varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi.....	53
Şekil 3.35 PCV varlığında değişen konsantrasyonlarda Al içeren Al-maltol çözeltileri...	53
Şekil 3.36 PCV varlığında alüminyum laktat çözeltisi	54
Şekil 3.37 PCV varlığında alüminyum asetat çözeltisi	55
Şekil 3.38 PCV varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi	56
Şekil 3.39 HPIEC Sistemi standart çalışma grafiği	58
Şekil 3.40 pH=2,5'da Alüminyumun sitrik asit varlığında HPIEC sistemiyle tayini ...	59
Şekil 3.41 pH=2,5'da Al-laktatın HPIEC sistemiyle tayini	60
Şekil 3.42 pH=2,5'da Al-asetilasetonatın HPIEC sistemiyle tayini	61
Şekil 3.43 Çilek suyunun tiron UV deteksiyonu ile elde edilen HPLC/IC kromotogramı	62
Şekil 3.44 0,1 mM Al eklenmiş çilek suyunun tiron UV deteksiyonu ile elde edilen HPIEC kromotogramı.....	62
Şekil 3.45 Portakal suyunun tiron UV deteksiyonu ile HPLC/IC'de ayrılması kromotogramı	63
Şekil 3.46 0,1 mM Al eklenmiş portakal suyunun tiron UV deteksiyonu ile elde edilen HPIEC kromotogramı.....	63
Şekil 3.47 Alüminyumun GFAAS ile çeşitli meyva suları, idrar ve çay örnekleri tayininde standart çalışma grafiği.....	64
Şekil 3.48 ICP-OES standart çalışma grafiği	65

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Alüminyumun, Al(OH) ₃ (s) ile dengede olan çözünmüş türlerinin farklı pH' lardaki dağılımı	4
Çizelge 3.1 Al'un tiron kompleksleştirme ajanı ile standart çalışma grafiği değerleri.....	35
Çizelge 3.2.Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri.....	36
Çizelge 3.3 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri.....	36
Çizelge 3.4 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri.....	37
Çizelge 3.5 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri.....	37
Çizelge 3.6 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri.....	38
Çizelge 3.7 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri.....	39
Çizelge 3.8 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri.....	39
Çizelge 3.9 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri.....	40
Çizelge 3.10Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-Epikatekin çözeltisi grafiği değerleri	41
Çizelge 3.11Tiron varlığında 0,5mM Al içeren Al-Epigalokatekin çözeltisi grafik değerleri	42
Çizelge 3.12 Şekil 3.19'a ait standart çalışma grafiği değerleri.....	43
Çizelge 3.13 Tiron varlığında alüminyum laktat çözeltisi grafiği değerleri.....	44
Çizelge 3.14 Tiron varlığında alüminyum asetat çözeltisi grafiği değerleri.....	45
Çizelge 3.15 Tiron varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi grafiği değerleri.....	46
Çizelge 3.16 Şekil 3.23'te verilen grafiğe ait değerler.....	47
Çizelge 3.17 Şekil 3.24'te verilen grafiğin değerleri.....	48
Çizelge 3.18 Şekil 3.25'te verilen grafiğin değerleri.....	48
Çizelge 3.19 Şekil 3.26'da verilen grafiğin değerleri.....	49
Çizelge 3.20 Şekil 3.27'de verilen grafiğin değerleri.....	49
Çizelge 3.21 Şekil 3.28'de verilen grafiğin değerleri.....	50
Çizelge 3.22 PCV varlığında 0,01 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri....	51
Çizelge 3.23 PCV varlığında 0,02 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri....	52
Çizelge 3.24 PCV varlığında 0,05 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri....	52
Çizelge 3.25 PCV varlığında 0,1 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri.....	53
Çizelge 3.26 PCV varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri.....	53
Çizelge 3.27 PCV varlığında alüminyum laktat çözeltisi grafiği değerleri.....	54
Çizelge 3.28 PCV varlığında alüminyum asetat çözeltisi grafiği değerleri.....	55
Çizelge 3.29 PCV varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi grafiği değerleri.....	56
Çizelge 3.30 Şekil 3.39'a ait kromotogram piklerine ait değer tablosu.....	58
Çizelge 3.31 Şekil 3.40'daki kromotograma ait değerler tablosu.....	59
Çizelge 3.32 Şekil 3.41'deki kromotograma ait değerler tablosu.....	60
Çizelge 3.33 Şekil 3.42'deki kromotograma ait değerler tablosu.....	61
Çizelge 3.34 Alüminyumun GFAAS ile çeşitli meyva suları, idrar ve çay örneklerinde tayin sonuçları çizelgesi.....	64
Çizelge 3.35 Alüminyumun ICP-OES metodu ile çeşitli meyva suları, idrar ve çay örneklerinde tayin çizelgesi.....	66

ÖNSÖZ

Eğitim sürecim içerisinde bilimsel düşünceyi özümseyip kimya öğreniminin benim için bir hayat biçimi olarak anlaşılmasında önemli yapı taşlarını koyan, analitik düşünebilmeyi akademisyen kimliği, bilgisi ve becerisinin ötesinde sevgisiyle öğreten, hayallerimi gerçekleştirebilmemde önümdeki basamakları oluşturan ve bu konuda hiçbir yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e sonuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca yine sevgili hocam Prof. Dr. Göksel AKÇİN'nin proje koordinatörlüğünde yürütölmüş olan proje çerçevesinde ulaşabildiğim İngiltere'de geçirdiğim tüm bu çalışma süreci içerisinde sevgili hocam Dr. Norman B. ROBERTS'a yardımlarından ve manevi desteğinden; British Council'a projeye olan değerli katkılarından ötürü sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmanın bir bölümünü gerçekleştirmiş olduğum Çek Üniversitesi, Jeoloji ve Toprak Bilimleri Laboratuvarlarında her türlü teknik, bilimsel yardımı ile yanımda yer alan, yol gösteren ve sıcak arkadaşlığını esirgemeyen Ing.Dr. Ondrej DRABEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, yaşama tutunduğum günden beri ayaklarımın üzerinde durabilmem, gelişebilmem ve birey olarak yola devam edebilmem için asla yanımdan ayrılmadan hiçbir desteğı esirgemeyen çok değerli aileme de en derin teşekkürlerimi iletirim.

ÖZET

Doğada en yaygın bulunan elementlerden biri olan alüminyumun günümüzde artan kullanım alanları ile, bu elementin doğal ve biyolojik sistemler üzerindeki toksik etkisinin incelenmesine ilgi günümüzde artmaktadır. Alüminyum insan metabolizması üzerinde biyozararlılığı olan bir element olup Alzhemier, Parkinson gibi nörolojik rahatsızlıklara sebep olabilmektedir.

Bu bağlamda, alüminyumun bulunduğu matrisli ortamlardan alınabilmesi, bu alınmanın organik asit içeren ortamlarda incelenmesi için çeşitli kompleksleştirme ajanları ile spektrometrik tayinler uygulanmaktadır. Ayrıca kromatografik yöntemle, çözünmüş olduğu ortamdaki kimyasal türleri aydınlatmak mümkündür. Alüminyumun bu etkilerinin araştırılması için çalışmanın büyük bir kısmı British Council tarafından desteklenen proje kapsamında Royal Liverpool Üniversite Hastahanesi Klinik Biyokimya Anabilim Dalı Laboratuvarlarında, bir kısmı da Çek Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimleri Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, spektrometrik olarak alüminyumun tesbit edilmesi amacıyla tiron ve pirokatekol menekşesi kompleksleştirici ajanları kullanılmıştır. Ayrıca bu ajanlar ile tayine sitrik asit, maltol, laktat, asetat, asetilasetonat gibi maddelerin davranışları incelenmiştir. Tiron için (-) epikatekin, (-) epigalokatekinin davranışları da çalışılmıştır.

Alüminyumun çözünmüş ortamda bulunduğu kimyasal türlerin ayrılması için pH 2,5'ta sentetik çözeltiler incelenmiş ve alüminyumun bu pH'da aldığı formlar belirlenmiştir.

Ayrıca günlük olarak tükettiğimiz meyva suları ve çay için GFAAS ve ICP-OES ile de inceleme yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, spektrometrik tayin, tiron, pirokatekol menekşesi, alüminyumun kimyasal türleri

ABSTRACT

The interest to aluminium which is one of the most abundant element, increases with the knowledge of its harms to biologic and natural systems with its increase of usage recently. Aluminium is an element that can cause neurological diseases such as Alzheimer, Parkinson with its harm on human metabolism.

Bearing this in mind, some spectrometric determination techniques with some reagents are applied to determine the uptake of aluminium from the solution or to examine this uptake in the presence of different organic acids environment. Moreover, it is possible to clarify its chemical forms with chromatographic determination. Most part of the study was holded in Royal Liverpool University Hospital's Clinical Biochemistry Laboratories for the project that was supported by British Council and some of it at Czech University, Agricultural Faculty, Soil Science Department for clarifying this effects of aluminium.

In this study, tiron and pyrocatechol violet were used to determine aluminium spectrometrically. Additionally, the effects of some compounds such as sitric acid, maltol, lactate, acetate, acethylacetate were examined for the determination of aluminium in the presence of these reagents. Also behaviour of (-)epicatechin, (-)epigallocatechin were studied for tiron.

Some synthetic solutions were examined to separate the chemical forms of aluminium at pH 2,5 and it was tried to determine the forms at this pH by chromatographic determination.

Additionally, the aluminium content in some daily used fruit juices and tea samples were analysed with GFAAS and ICP-OES methods.

Keywords: Aluminium, spectrometric determination, tiron, pyrocatechol violet, chemical forms of aluminium.

1. GİRİŞ

Alüminyum, canlı organizması için pek çok formunda zarar teşkil etmese de, düşük pH gibi bazı ortamlarda toksik türler oluşturma eğilimine sahiptir. Dolayısıyla oluşan bu türler insan yapısı dahil canlı organizmalarına zararlı hale gelebilir (Street, 2005). Uzun süre zehirli olduğu düşünülmeyen alüminyumun zararları son yıllarda yapılan çalışmalarla ortaya çıkmış ve alüminyumun toksitliğinin küresel bir sorun olduğu farkedilmiştir.

Alüminyumun canlı organizmalarında birikim etkisi çeşitli faktörlerle ortaya çıkar. Bunlar, inşaat ve paketleme malzemeleri, gıda ve tekstil boyaları, uzun dönemli endüstriyel tüketimler, pişirme ve ambalajlama malzemesi olarak kullanımı şeklindedir.

Çevresel ortamlarda alüminyum kimyası etkin bir önem taşımakta ve bunun karasal ekosistemler ile insan mekanizması üzerindeki olumsuz etkileri üzerine yapılan çalışmalara ilgi artmaktadır (Drabek, 2005). Bazı alüminyum türlerinin bitkisel organizmalardaki toksik etkileri yapılan bazı çalışmalarla gösterilmiştir (Schaedle, 1989; Xie, 2001). Topraktaki alüminyum formu toprağın potansiyel biyoyararlılığı ve toksitliği için anahtar etkeni oluşturur. Ancak bazı bitkisel türlerin alüminyuma dayanıklılıklarına ilişkin mekanizmaları olduğu hatta bazı bitkisel yapıların alüminyum biriktirici türler olarak adlandırıldığı bilinmektedir. Bitkisel organizmalarda alüminyumun Al_{13} (fosfat ve silikat formları hariç), Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$ ve $Al(SO_4)^+$ (her zaman kabul edilmez) formlarının toksitliği azalır (Drabek, 2005). Alüminyum florit ya da organik komplekslerle bağlanır ve $Al(OH)_3$ 'in toksik olmadığı bilinir (Boudot vd., 1994 a,b). Al_{13} en toksik alüminyum formu olarak görülse de toprak ortamında gerçek riski minimum düzeyde olabilmektedir.

İnsan metabolizmasında, hücre sistemi içerisinde alüminyumun bilinen bir rolü yoktur ve alüminyumun karaciğerde nefrotoksin veya benzeri diğer rahatsızlıklara (Sargazi, 2003), Alzhemier (Becaria, 2006) ve Parkinson (Bocca, 2004) gibi nörolojik bozukluklara, Lou Gehrig hastalığı diye bilinen amotropik lateral sklerosisine sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca böbrek ve diyabet rahatsızlığı olan hastalarda hemodiyaliz sıvıları aracılığıyla hasta serumlarında alüminyum miktarının artması söz konusu olmaktadır. Ancak yine de fizyolojik ortamda 'serbest alüminyum' yüksek biyoyararlılığa sahip olabilmektedir.

Bu çalışmada, Al belirlenmesi ve tayini için farklı matrisli ortamlarda iki analitik yöntemden yararlanılarak bir prosedür uygulanmıştır. Alüminyum spektrometrik yöntemle tayin edilmeye ve kromatografik yöntem yardımıyla da alüminyum türleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Spektrometrik tayinde tiron ve pirokatekol menekşesi (PCV) kompleksleştirme ajanları kullanılarak ultraviyole-görünür bölge spektrometrik ölçümle alüminyum tayini yapılmıştır. Tiron ve PCV ile alüminyumun bağlanmasında sitrik asit, maltol, laktat, asetat ve asetilasetonatın davranışları sentetik çözeltilerde incelenmiştir. Ayrıca (-) epikatekin ve (-) epigalokatekin de tironun alüminyumla bağlanmasında incelenen diğer organik bileşiklerdir.

Alüminyumun bulunabileceği türlerin anlaşılabilmesi açısından sentetik çözelti ortamında kromotografik yöntemle çalışılmıştır. Bilindiği gibi alüminyum bulunduğu matrisin yapısına ve ortam pH'ına göre çeşitli formlarda bulunabilmektedir. Alüminyum türlerinin aydınlatılmasında yüksek performanslı iyon değiştirme kromatografisi (HPIEC) kullanılmıştır. Ayrıca kromotografik yöntem çeşitli içecek ve idrar matrislerinde uygulanmış, bu örnekler için grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile de ölçüm alınmıştır.

Bu çalışmanın **amacı**; alüminyumun spektrometrik ve kromotografik yöntemlerle çeşitli sentetik çözelti şartlarındaki durumunun araştırılması, tayini ve kimyasal türlerinin belirlenmesidir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Alüminyum Hakkında Genel Bilgi

2.1.1. Alüminyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal simgesi Al olan alüminyumun atom numarası 13, atom ağırlığı 26,98 g/mol'dür. Tek izotopu ^{27}Al olan alüminyumun erime noktası 660.4°C, donma noktası 2467°C'dir. Yoğunluğu 2.699 g.cm³ olan alüminyum, ağır metal olmamasına rağmen son yıllarda potansiyel bir toksik element olarak tanımlanmaktadır (Exely ve Korchazhkina,2001). Düşük sıcaklıklarda, +3 ve 0 olmak üzere iki değeri vardır. En reaktif metallere biri olması nedeniyle, doğada 0 değerlikli olarak bulunmaz. d ve f orbitallerinde çiftleşmemiş elektronları olmadığından dolayı bir geçiş elementi değildir ve bu yüzden Fe⁺³'ten farklı bir redoks özelliği gösterir (Yokel, 2004).

Al⁺³'ün bağlanması kovalent bağ ile değil birinci dereceden elektrostatik bağlanma ile gerçekleşir, bu nedenle hem yükü hem de değeri önemlidir. Çözeltideki alüminyumun oktahedral kompleksler oluşturan koordinasyon sayısı 6'dır.

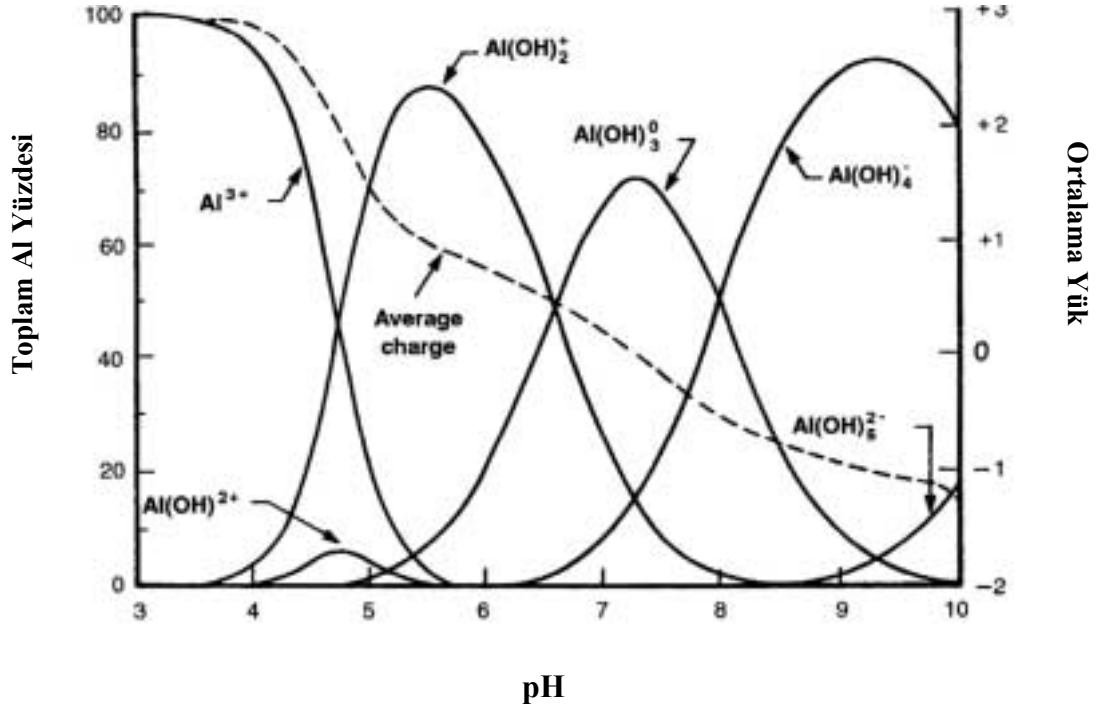
3A grubunda yer alan alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup, mat gümüşümsü renktedir. Bu renk, alüminyum havaya maruz kaldığı zaman üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Saf alüminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 mega Pascal (MPa) iken alaşımı yapıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar. Yoğunluğu, çeliğin veya bakırın yaklaşık üçte biri kadardır. Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Çok üstün korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır.

Alüminyum, yer kabuğunda %7,5 - 8,1 gibi yüksek oranda bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur. Alüminyum ilk keşfedildiği yıllarda cevherinden ayrıştırılması çok zor olan bir metal olmuştur. Alüminyum çok hızlı oksitlenmesi, oluşan bu oksit tabakasının çok kararlı oluşu ve demirdeki pasın aksine yüzeyden sıyrılmayışından dolayı rafine edilmesi en zor metallere biridir.

2.1.2 Çözünmüş Alüminyum

Al'un Al(OH)₃ katı fazıyla dengede bulunduğu pH ile değişir. Düşük pH'larda (pH<3,5) su ile yaptığı ve genellikle Al³⁺ olarak kısaltılan oktahedral kompleksi (Al(H₂O)₆³⁺) çözeltiliye hakimdir. Çözeltinin pH'ı yükseldikçe ve/veya sıcaklık arttıkça, hidroliz reaksiyonu sonucu Al((OH)(H₂O)₅²⁺) iyonu oluşur. Çözeltinin pH'ı arttıkça, hidrolizin derecesi artar. Böylece Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻ gibi bir seri Al-OH

kompleksleri oluşur (Schecher ve Driscoll,1987). Nötral pH’da bazik çözeltilerde çözünen Al(OH)_3 kompleksi oluşur. Şekil 2.1’de pH’ın fonksiyonu olarak sulu çözeltilerde çözülmüş Al türlerinin fonksiyonları verilmiştir (Drabek, 2005).



Şekil 2.1 Çözünür Al türlerinin sulu çözeltilerdeki dağılımı

Şekil 2.1'e bağlı olarak Al'un Al(OH)_3 (s) ile dengedeki türlerinin pH'a bağlı dağılımları da Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Alüminyumun, Al(OH)_3 (s) ile dengede olan çözülmüş türlerinin farklı pH' lardaki dağılımı

pH	% Konsantrasyon				
	Al^{3+}	Al(OH)^{2+}	Al(OH)_2^+	$\text{Al(OH)}_3(\text{s})$	Al(OH)_4^-
3,8	93,5	6	0,5	0	0
4,9	32,5	30,5	36,5	0,4	0,1
5,8	1,5	9,2	71,2	5,4	12,7
6,5	0,008	0,28	13,12	5,85	80,75
7,9	0	0	0	0,3	99,7

Karboksil ve hidroksil gruplarının çeşitli kombinasyonlarını içeren pek çok organik bileşik, alüminyum ile kompleksler oluşturmaktadır. Özellikle doğal sularda, bu gruplar basit asit türlerinden hidroksiasitlere kadar pek çok bileşende bulunmaktadır (Clarke, 1996). Bunlardan sitrat gibi çeşitli organik asitlerle alüminyumun oluşturduğu kompleksler alüminyumun toprakta ve suda taşınmasında anahtar rol oynarlar (Jones vd., 1996a; 1996b; Haberhauer vd., 2002). Bu durumda en önemli etken ortamın pH'ıdır. Çeşitli komplekslerin uygun pH'larda insan vücuduna alımı yine uygun pH'larda alüminyum-sitrat (Al-Cit) kompleksinin sistem içinde transferini sağlar. Alüminyum, sitrat ile $Al_3(OH)_4Cit_3$, AlCit ve AlHCit gibi kompleksler oluşturur. Alüminyum türlerinin sitrik asit varlığında dağılımına pH'ın etkisi Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Şekil 2.2 Sitrik asit varlığında Al türlerinin dağılımına pH'ın etkisi

2.1.3 Alüminyum Bileşikleri

Alüminyum bileşikleri, endüstriyel uygulamalarda (örneğin; su arıtmada) ve birçok üründe (antiasitlerde, gıda katkı maddelerinde ve kozmetikte) kullanılmaktadır.

Alüminyum hidrür (AlH_3)_n, trimetil-alüminyum ve aşırı oksijen kullanarak üretilebilen ve havada patlayarak yanan bir bileşiktir. Alüminyum klorürün eter çözeltisi içinde lityum hidrürle muamelesi sonucu da üretilebilir. Ancak çözücüden ayrıştırılamaz.

Alüminyum karbür (Al_4C_3) elementlerin oluşturduğu karışımın 1000°C' nin üzerine ısıtılması ile üretilebilir. Açık sarı renkli kristallerinin kompleks bir kafes yapısı vardır. Su

veya seyreltik asitle metan gazı verirler. Asetilit ($Al_2(C_2)_3$), ısıtılmış alüminyum üzerinden asetilen geçirmek suretiyle üretilir.

Alüminyum nitrür (AlN), elementlerinden $800^\circ C$ ' de üretilir. Su ile hidrolize olarak amonyak ve alüminyum hidroksit verir.

Alüminyum fosfit (AlP), benzer şekilde yapılı ve fosfin vererek hidrolize olur.

Alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyumun oksijenle yakılması; hidroksit, nitrat veya sülfatın ısıtılmasıyla elde edilir. Sertliği elmas, bor ve nitrürden sonra gelir. Suda hemen hemen hiç çözünmez.

Alüminyum hidroksit, bir alüminyum tuzunun sulu çözeltisine amonyak ilavesi yoluyla jelatinimsi bir çökelek şeklinde elde edilebilir. Amfoteriktir; hem çok zayıf bir asit olup hem de alkalilerle alüminatlar yapar. Değişik kristal formlarında bulunur.

Alüminyum sülfür (Al_2S_3), alüminyum tozu üzerinden hidrojen sülfür geçirerek üretilir.

Alüminyum florür (AlF_3), hidroksitin HF ile muamelesi sonucu veya elementlerinden üretilir. $1291^\circ C$ ' de ergimeksizin gaz fazına geçen dev bir molekül yapısına sahiptir. Çok inerttir. Diğer üç değerli halojenürleri dimerik ve köprü benzeri yapıdadırlar.

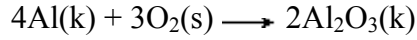
Ampirik formülü AlR_3 olan organo-metalik bileşikleri vardır ve dev yapılu moleküller değilse de en azından dimerik veya trimeriktirler. Organik sentez alanında (örneğin, trimetil alüminyum) kullanılırlar.

Alümino-hidrürler bilinen en elektropozitif yapılardır. İçlerinde en kullanışlı olan lityum alüminyum hidrürdür ($Li[AlH_4]$). Isıtıldığında lityum hidrür, alüminyum ve hidrojene parçalanır ve su ile hidrolize olur. Organik kimyada pek çok kullanım alanı vardır. Alümino-halojenürler de benzer yapıya sahiptirler [2].

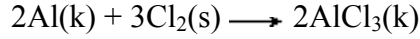
2.1.4 Alüminyumun Kimyasal Reaksiyonları

Alüminyumun Hava ile Reaksiyonu: Alüminyum, dış yüzeyi metali havanın etkileşiminden koruyan ince bir oksit tabakası olan gümüş beyazı bir metaldir. Dolayısıyla, normal olarak alüminyum metali hava ile doğrudan reaksiyona girmez. Oksit tabakası zarar gördüğünde,

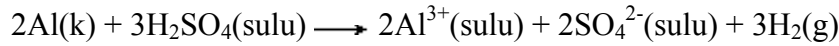
havanın reaksiyonuna maruz kalır. Alüminyum oksijen ile çok parlak beyaz bir alev oluşturmak suretiyle reaksiyona girer ve Al_2O_3 meydana gelir.



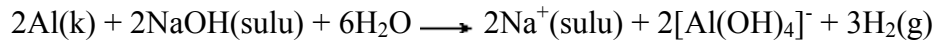
Halojenlerle Reaksiyonu: Alüminyum bütün halojenlerle alüminyum halojenürleri oluşturmak üzere kuvvetle reaksiyona girer. Örneğin,



Asitlerle Reaksiyonu: Alüminyum metali asitlerle H_2 gazı açığa çıkarmak üzere hızlı bir şekilde tepkimeye girer. Konsantre nitrik asitin alüminyumunu pasifleştirme etkisi vardır. Al seyreltik sülfürik asitle aşağıdaki gibi reaksiyona girer.



Bazlarla Reaksiyonu: Alüminyum sodyum hidroksit içerisinde hidrojen gazı ve $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ tipi alüminat oluşumunu takip edecek şekilde çözünür.



2.1.5. Alüminyumun Uygulama Alanları

Alüminyum otomotiv, uzay, uçak, demiryolu ve deniz yolu teknolojisi, folyolama, kutulama, pişirme malzemesi olarak kullanımı, inşaat ve tıp sektörlerinde yer alması gibi pek çok alanda faaliyet gösteren bir uygulama alanına sahiptir.

Kuvvetli alüminyum alaşımları yüksek rakımda oluşan olağanüstü basınç ve stresi taşıyabilme özelliğine sahiptir. Alüminyum özellikle uçak endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmakta, ince alüminyum panellerinin soğuk havayı dışarı atması ve hava dolanımını sağlaması bu endüstride yerini almasını sağlamıştır. Uzay gemi endüstrisinin %90'ını da alüminyum oluşturur.

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

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

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

Diğer yandan alüminyum bileşikleri de çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Alümler (şap), alçı sıvılarda sertleştirici ve kurumayı hızlandırıcı ajan olarak boyamada; alüminyum oksitler, su arıtımında, beton katılaşmasında hızlandırıcı olarak (yoğun alüminyum oksit çimentoları); alkoksitler, cilalarda, tekstilde boya emdirmelerinde, kozmetikte, ilaç ürünlerinde ara kademe elemanı olarak kullanılır. Borat, cam ve seramik üretiminde; karbonat, antiasitlerde kullanılır. Klorürlerinin susuz formu, asit katalizleyicisi olarak (özellikle Friedel-Crafts tipi reaksiyonlarda) diğer alüminyum bileşikleri için ara kademe kimyasal olarak, kauçuk ve gres yağları üretiminde ter önleyici olarak kullanılır. Klorürlerinin heksahidrat formu; ahşap korumada, ahır ve mezbahaların dezenfeksiyonunda, deodorantlarda, kozmetikte kanamayı durdurucu olarak, ham petrolün arıtılmasında, kumaş boyamada, parşomen kağıdının üretiminde kullanılır. Klorohidrat formu, deodorantlarda bulunur. Hidroksit formu, mide antasitlerinde kurutucu tozu olarak, terlemeyi önleyiciler ve diş bakım ürünlerinde, paketleme maddelerinde, kimyasal ara madde olarak, plastiklerde doldurucu olarak, kauçuk, kozmetik ve kağıt sektöründe, ısı şoklarına karşı dayanıklılığı ve mekanik gücü artırıcı cam katkı maddesi olarak, seramikte, böbrek rahatsızlığı olan hastalarda plazmadaki fosfor oranını düşürücü olarak kullanılır. Alüminyum fosfat, limiti aşmış mide antiasitlerinde; alüminyum fosfit, tahıllardaki böcek dezenfektanı olarak; alüminyum silikat, diş dolgularında, antiasitlerde ve gıda katkı

maddelerinde; alüminyum trioksit, zımpara ve ışık refraktörü maddelerinde kullanılmaktadır.

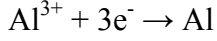
2.1.6. Alüminyumun Çevreye Etkisi ve Geri Dönüşümü

Alüminyum dayanıklılığı yüksek bir elementtir. Günümüzde alüminyum üretim seviyesi bilinen boksit rezervleriyle yüzlerce yıl sürebilecek durumdadır. Dünyadaki alüminyum üretiminin %55'den daha fazlası geri dönüştürülebilir hidro-elektrik enerjisiyle sağlanmaktadır. Alüminyumdan yapılmış materyaller düzenli olarak yeni ürünler üretilmek üzere geri dönüştürüle bilinmektedirler. Geri dönüştürülmüş metal kullanımının artması hem birincil üretim için gerekli mineral kaynaklarının hem de enerjinin korunmasını sağlamaktadır.

Neredeyse tüm alüminyum ürünleri, metalik kalitesini ya da özelliğini kaybetmeden kullanım ömrünü tamamladıktan sonra ticari olarak geri dönüştürülebilir. Alüminyumun hurdalardan geri kazanımı, günümüz alüminyum endüstrisinin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Geri kazanım prosesi, metalin basitçe tekrar ergitilmesi esasına dayanır ki bu yöntem metalin cevherinden üretimine nazaran çok daha ekonomiktir. Alüminyum rafinasyonu çok yüksek miktarlarda elektrik enerjisi gerektirir, buna karşılık geri kazanım prosesi, üretiminde kullanılan enerjinin %5'ini harcar.

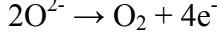
Alüminyum reaktif bir metal olup cevherinden (alüminyum oksit, Al_2O_3) kazanımı çok zordur. Örneğin, karbonla doğrudan redüksiyonu, alüminyum oksidin ergime sıcaklığı yaklaşık $2000^{\circ}C$ olduğundan ekonomik değildir. Dolayısıyla, alüminyum elektroliz yöntemiyle kazanılır. Bu yöntemde alüminyum oksit, ergimiş kriyolit içinde çözündürülür ve daha sonra saf metale redüklenir. Bu yöntemde redüksiyon hücrelerinin çalışma sıcaklığı $950-980^{\circ}C$ civarındadır. Kriyolit, Grönland adasında bulunan doğal bir mineraldir .Ancak alüminyum üretimi için sentetik olarak yapılır. Kriyolit, alüminyum ve sodyumun florürlerinin bir karışımı olup formülü Na_3AlF_6 şeklindedir. Alüminyum oksit (beyaz toz), yaklaşık %30-40 demir içerdiği için kırmızı renkli olan boksitin rafinasyonu ile üretilir. Bu işlemin adı Bayer prosesidir ve daha önceleri kullanılmakta olan Deville prosesinin yerini almıştır.

Wöhler prosesinin yerini alan elektroliz yönteminde her iki elektrot da karbondan yapılmıştır. Cevher bir kez ergimiş hale geldikten sonra iyonlar serbestçe dolaşmaya başlarlar. Negatif elektrotta (katot) gerçekleşen reaksiyon:

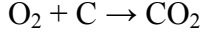


olup alüminyum iyonunun elektron alarak redüklendiğini gösterir. Alüminyum metali daha sonra hücrenin tabanına sıvı halde çöker ve buradan sifonlanarak dışarı alınır.

Öte yandan, pozitif elektrotta (anot) oksijen gazı oluşur:



Anot karbonu bu oksijen ile oksitlenerek tükenir ve dolayısıyla düzenli aralıklarla yenilenmesi gerekir:



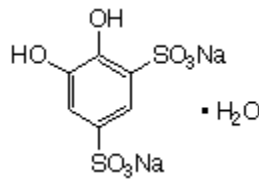
Katotlar elektroliz işlemi sırasında, anotların tersine, tükenmezler çünkü katotta oksijen çıkışı olmaz. Katodun karbonu, hücre içinde sıvı alüminyum ile örtülmüş olduğu için korunmalıdır. Öte yandan katotlar, elektrokimyasal prosesler gereği erozyona uğrarlar. Elektrolizde uygulanan akıma bağlı olarak, hücrelerin 5-10 yılda bir tümüyle yenilenmesi gerekir.

Hall-Héroult prosesiyle alüminyum, elektrolizi çok fazla elektrik enerjisi tüketirse de, alternatif yöntemler gerek ekonomik gerekse ekolojik olarak uygulanabilirlikten uzaktırlar. Dünya genelinde, ortalama spesifik enerji tüketimi, kg Al başına yaklaşık 15 ± 0.5 kilowatt-saattir. Modern tesislerde bu rakam yaklaşık 12.8 kW·s/kg civarındadır. Redüksiyon hattının taşıdığı elektrik akımı, eski teknolojilerde 100-200 kA iken bu değer, modern tesislerde 350 kA'e kadar çıkmış olup 500 kA' lik hücrelerde deneme çalışmaları yapıldığı bilinmektedir.

Alüminyumun üretim maliyetinin %20-40'ını, tesisin bulunduğu yere göre değişmek üzere, elektrik enerjisi oluşturmaktadır. Bu nedenle alüminyum üreticisi işletmeler, Güney Afrika, Yeni Zelanda'nın Güney Adası, Avustralya, Çin, Orta Doğu, Rusya, İzlanda, Kanada'da Quebec gibi elektrik enerjisinin bol ve ucuz olduğu bölgelere yakın olmak eğilimindedirler. Çin 2004 itibarıyla, alüminyum üretiminde dünya lideridir[2].

2.2. Kullanılan Kompleksleştirme Ajanı Hakkında Genel Bilgi

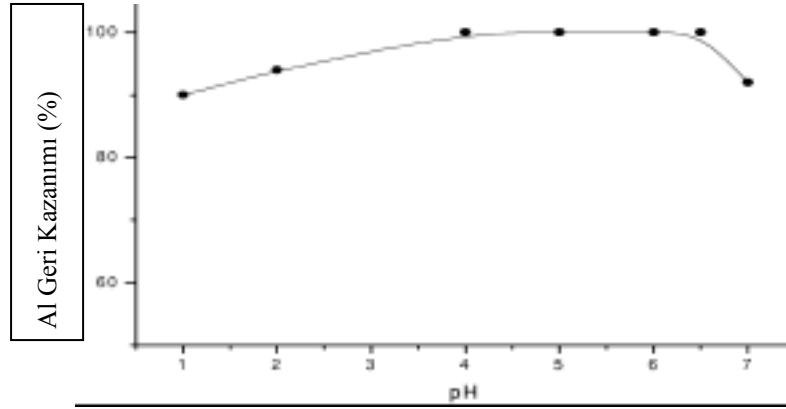
2.2.1 Tiron ve Kimyasal Yapısı



Şekil 2.3. Tironun Molekül Yapısı

4,5- dihidroksi-1,3-benzendisulfonyk asit (tiron), beyaz toz yapıda ya da kristal karakterinde bulunan, $C_6H_4Na_2O_8S_2$ molekül formüllü (Şekil 2.3) ve $314,20 \text{ g.mol}^{-1}$ atom ağırlıklı bir organik bileşiktir. Uygulama alanları, Fe için çelat titrasyonunda, kolorimetrik olarak Al, B, Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Nb, Os, Sr, Ti, $UO_2(II)$ ve V tayininde ajan olarak kullanılması şeklinde belirtilebilir. Ayrıca nadir toprak metallerrinin florimetrik olarak tayininde görev yapabilmektedir. Al, Cr, Fe ve Ti için maskeleye ajanı olarak kullanılması da söz konusudur Fe, Ti ve diğerr metal iyonları için ajan olarak kullanıldığında renkli çelat formları oluşturur. Fe ile oluşturduğu kompleksin rengi pH 1-4 arasında mavi, pH= 5-7 arasında mor ve pH 7'nin üzerinde ise kırmızıdır. Tiron suda renksiz çözeltili oluşturacak şekilde çözülmeye hazırdır (pKa₂ değeri $\mu=0,1$, 20° C için 12,6 olarak kaydedilmiştir(Alltech, 1998).

Alüminyumun tiron ile kompleksleşmesine pH'ın etkisi Luo ve arkadaşı tarafından yer altı suları ve toprakta spektrofotometrik olarak incelenmiş ve alüminyumun pH'a bağılı olarak dağılımı grafiğı Şekil 2.4'de verilmiştir (Luo, 2003).

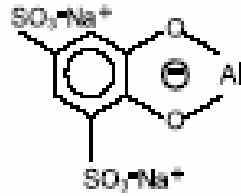


Şekil 2.4. Tironun alüminyumla pH'a bağılı olarak kompleksleşme grafiğı

Tironun alüminyumla bağlanmasının pH 6-6,5 aralığında daha iyi gerçekleştiğı bilinmekte, Şekil 2.4'deki grafikte de, belirtilen aralıkta daha iyi bir geri kazanımın yapılmış olduğu gözlemlenebilmektedir.

Alüminyumun tirona bağlanması ile ilgili literatür bilgilerine göre, saf tiron ile alüminyum oksitli tiron için pH 8,5'ta alınan FTIR spektrumunda benzen, OH ve C-O bağı

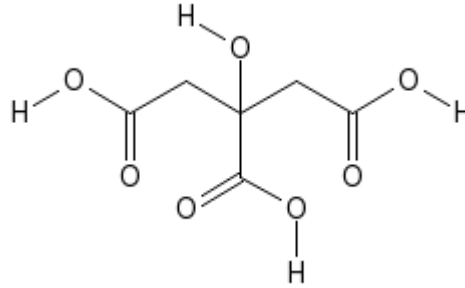
gerilimlerinin çeşitli adsorpsiyon bantlarında oluşturduğu spektrumlarda, tironlu alüminyum oksitin 1380 cm^{-1} 'deki bantının çok sayıda küçük piklere ayrıldığı gözlenmiş ve bunun $-\text{OH}$ 'in bozunmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Gao, 2002). $1236\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında alüminyumoksitli tiron ile saf tiron bantları arasında gerçekleşen farklılığın ise C-O titreşimindeki bozunmadan kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Bu, tiron molekülünün iki oksijen atomunun Al^{3+} iyonu ile koordinasyonuna dayandırılmıştır. SO_3^- gruplarının Al atomu ile elektrostatik geri tepme ve zayıf bağdan dolayı koordinasyon yapması muhtemel değildir. Tironun alüminyum ile pH 8,5'ta yaptığı yüzey kompleksinin yapısı Şekil 2.5'te verildiği gibidir (Gao, 2002).



Şekil 2.5. Tironun alüminyum ile bağlanması

2.3. Çalışmada Kullanılan Organik Asit Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi

2.3.1. Sitrik Asit ve Yapısı



Şekil 2.6 Sitrik Asitin Molekül Yapısı

Şekil 2.6'da molekül yapısı belirtilmiş olan sitrik asit (2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksilik asit), bitki ve hayvanların bilinen metabolitleri olan ve gıda, içecek, ilaç sanayiinde geniş olarak kullanılan doğal, çok yönlü bir bileşiktir. Molekül yapısı $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ olan sitrik asit ilk olarak Schelle tarafından limon suyundan izole edilerek elde edilmiştir. Sonraları Wehmer, fungusların şeker çözeltisinde çoğaldıktan sonra sitrik asit ürettiklerini göstermiştir. Günümüzde, mikrobiyal fermentasyonla ticari olarak sitrik asit üretimi üzerine çalışmalar geliştirilmektedir.

Sitrik asit, peroksitler, hipoklorit, persülfat, permanganat, periyodat, hibromit, kromat, mangandioksit ve nitrik asit gibi okside edici farklı maddelerin varlığında kolaylıkla okside olabilir. Sitrik asit hidrojenasyona uğrayarak 1,2,3-propanetrikarboksilik asit oluşur.

Trisodyum sitrat, sitrik asidin diğer tuzlarına göre geniş olarak kullanılan bir tuzudur. Nötralleşme reaksiyonu oldukça yüksek bir egzotermik reaksiyondur.

Sitrik asit, çok değerlikli metal iyonları ile çelatları oluşturacak pek çok kompleks verir. Bu önemli özelliğinden dolayı sitrik asit veya sitratlar metal bulaşmasının kontrolünde kullanılır.

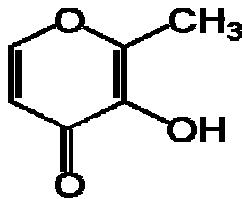
Farklı pH koşullarında metal hidroksitler çökebilirken sitrat kompleksi çözünebilir. Metal iyonları varlığında, organik moleküller katalitik olarak bozunabilir; sitrik asit ile metal iyonları çelat oluşturarak kararlı kalabilir.

Sitrik asidin sulu çözeltisi karbon içeriklerine orta derecede korozif etki gösterir. Genellikle cam, fiberglas, polietilen, polipropilen, polivinil klorür ve çapraz bağlı vinil klorür gibi plastikler sitrik asitle korozyona uğramazlar.

Sitrik asit, bitki ve hayvan dokularında geniş olarak bulunur. Sitrik asit, bütün organizmalarda Krebs çevrimi ile oluşur. Trikarboksilik asit çevrimi veya sitrik asit çevrimi, karbonhidratların, yağların veya proteinlerin suya dönüşümünü içerir. Bu çevrim, organizmanın büyümesi, hareket etmesi, kemosentezi ve yenilenmesi için gerekli enerjiyi sağlar. Aynı zamanda bu çevrim hücre sentezindeki aminoasit ve yağlar gibi karbon içeren maddelerin sentezini de sağlar. Birçok maya, mantar ve bakteri türü sitrik asit çevrimini içerir. Sitrik asit üretim prosesinde bunlardan maksimum ürün verecek türleri seçilir. Bu temele dayanarak, günümüzde sitrik asit üretmek için, ticari fermantasyon prosesleri geliştirilmektedir.

Meyve suları, düşük kalorili ve susuzluk giderici içeceklerde tat verici olması ve antimikrobiyal korumayı artırması amacıyla kullanılır [2].

2.3.2. Maltol ve Yapısı

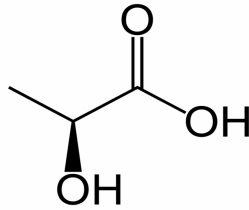


Şekil 2.7. Maltolun Molekül Yapısı

Maltol (3-hidroksi-2-metil-4H-püran-4-on), tat verici madde olarak kullanılan doğal bir organik bileşiktir. Molekül formülü $C_6H_6O_3$, molekül ağırlığı $126.11 \text{ g.mol}^{-1}$ ve erime noktası da $161-162^\circ \text{ C}$ 'dir. Şekil 2.7'de yapısı belirtilmiş olan maltol, karaçam ağacının kabuğunda, çam ağacının iğne yapraklarında ve kavrulmuş arpada bulunur. İsmine de arpa anlamına gelen malttan alır. Kloroform, sıcak su ve diğer polar çözücülerde çözülen beyaz kristal toz yapıda bir bileşiktir.

Karamelimsi kokuya sahip olmasından dolayı kozmetik endüstrisinde ve kokulu maddelerde tatlı bir aroma etkisi vermek üzere kullanılır. Maltol, yeni kızarmış ekmeği anımsatan kokusu dolayısıyla da tatlandırıcı madde (E636) olarak ekmekek ve keklerde kullanılır [2].

2.3.3. Laktat ve Yapısı



Şekil 2.8 Laktik Asitin Molekül Yapısı

Şekil 2.8'de yapısı verilmiş olan laktat ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$), laktik asitin çözeltide asidik grubundan bir proton kaybetmesiyle oluşan iyon karakterdeki maddedir. Süt asidi olarak da bilinen laktit asit (2-hidroksipropanoik asit), pek çok biyokimyasal proseste rol alır. Karboksilik asite komşu, alfa hidroksilik asit yapan bir hidroksil grubu vardır. Laktik asit, L-(+)-laktik asit ve D-(-)- laktik asit şeklinde iki izomeri vardır. L-laktik asit biyolojik olarak önem taşır. L-laktat, fermantasyon sisteminde enzim laktat dehidrogenaz yoluyla prüvattan oluşur. Laktat normal metabolizma boyunca, üretim hızı laktatın dolanım hızını aşmadığı sürece sabit olarak üretilir ve bu konsantrasyonu aşmaz. İnsan kanındaki laktat oranı genelde $1-2 \text{ mmol.L}^{-1}$ olup, gerekli durumlarda 20 mmol.L^{-1} 'e kadar çıkabilmektedir. Tipik olarak laktat konsantrasyonunun artması, enerji ihtiyaç hızının oksijenli solunum ile karşılanamadığı durumlarda ortaya çıkar.

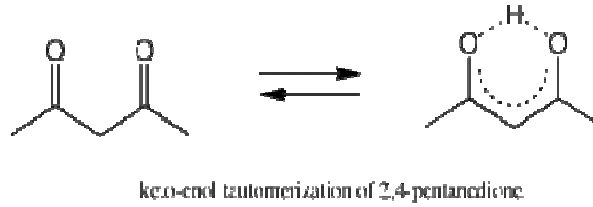
Tıpta laktat Ringer laktatı ya da laktatlı Ringer çözeltisinin ana bileşenlerinden biridir. Bu damar içi sıvısı, insan kanına göre izotonik olan, sodyum, potasyum, klorid ve laktatın belirli konsantrasyonda, destile suda çözülmüş bir karışımıdır. Bu, yoğun olarak travma, cerrahi ya da yanık kazalarından oluşan kan kaybında kullanılan bir sıvıdır.

2.3.4. Asetat ve Yapısı

Asetat ya da etanoat, asetik asitin esteri ya da tuzunun anyonudur. CH_3COO^- molekül formülüne sahip olan asetat iyonu asetik asitin konjuge bazıdır. Asetat, selüloz asetat olarak da anılır. Özellikle ses kayıt sistemlerinde kullanılan asetat diskleri gibi çeşitli ürünlerde ve liflerde kullanılır. Asetat aynı zamanda kullanılan pek çok ev ürünlerinde de yer alır.

Aktinyumun bulunması ve adlandırılmasından önce, Ac (ya da AC) bazen kimyasal formüllerde asetat iyonunu belirtmede kullanılmıştır. Örneğin sodyum asetatın formülü daha modern yazılımlı CH_3COONa ya da $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ den ziyade NaAc olarak verilebilmiştir. Organik kimya alanında Ac olarak gösterilen kısaltma, CH_3CO olan asetil grubunu tanımlamada kullanılır. Bundan dolayı organik kimya literatüründe asetat Ac, sodyumasetat NaOAc ve etil asetat da EtOAc olarak tanımlanır.

2.3.5 Asetilasetonat ve Yapısı



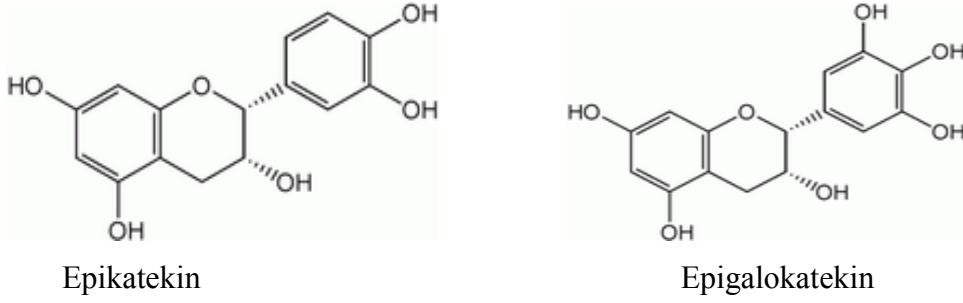
Şekil 2.9. Asetilasetonatın Yapısı

Asetilasetonat $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ molekül formülünde, $100.13 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül kütleli, 0.98 g.ml^{-1} yoğunluklu organik bir bileşiktir. Bu diketon, tam olarak baskın bir yapıyı tanımlamasa da 2,4-pentadion olarak ifade edilir. Asetilasetonatın keto ve enol formları çözeltide bir arada bulunur. Bu formlar, tautomerlerdir. Enol formu için C_{2v} simetrisi Şekil 2.9'da sağ tarafta gösterildiği gibi olup, mikrodalga spektroskopisi dahil pek çok yöntemle tanımlanmıştır. Enole bağlı hidrojenler, karbonil grupları arasındaki sterik itmeyi azaltır.

Asetil asetonatın sentezinde iki yaygın yöntem vardır. Birincisi, aseton ve asetik anhidritin BF_3 katalizliğindeki ortamda reaksiyona girmesidir. Diğeri ise, aseton ve etilasetatın baz katalizli kondenzasyon reaksiyonuna dayanır.

Asetilasetonatın anyon formları pek çok geçiş metali ile her iki oksijen atomu da altı kenarlı bir çelat halkası oluşturacak şekilde reaksiyona girer [2].

2.3.6 Katekinler [(-)epikatekin, (-)epigalokatekin]



Şekil 2.10 Epikatekin ve Epigalokatekinin(Epikatekin galat) Molekül Yapısı

Katekinler, sağlık alanında antiinflamatuar olarak rol oynayabilen, bitkisel yapıda suda çözünen, pigment biyoflavonoidler ve güçlü anti-oksidanlardır. En iyi katekin kaynaklarından biri beyaz çay ve yeşil çaydır. Katekinlerin immün sistem fonksiyonunu kuvvetlendirerek tümörlerle savaşmada rolü olduğu düşünülmektedir. Diğer katekin kaynakları ise çikolata ve elmadır.

Katekinler aynı zamanda kolay okside olabilen güçlü polifenollerdir. Çayda bulunan bazı temel katekinlerden Epikatekin (EC) ve Epikatekin galat (EGCG) Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bunlar C ve E vitaminlenlerinden bile oldukça güçlü antioksidanlardır. Katekinlerin, proteinlere kolayca yapışmasından dolayı hücre duvarına tutunarak, hücreyi yok etmeye çalışan bakterilerin girişini durdurmakta ve hücreleri yok etmelerini engellemede etkili olduğu bilinmektedir. Katekinler pek çoğu protein ailesinden gelen zararlı bakterin oluşturduğu toksinlerle reaksiyona girerek krom, kadmiyum, civa gibi bazı toksik metal iyonlarının alımını engeller [2].

2.4. Spektroskopik Yöntemler

Spektrometrik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopiye dayanan geniş bir analitik yöntemler grubudur. Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Önceleri madde ile elektromanyetik ışımaya arasındaki ilişkiyi inceleyen spektroskopi günümüzde madde ile pek çok diğer enerji türleri arasındaki ilişkiyi de kapsamaktadır. Bunlar, ses dalgaları, iyon ve elektron gibi parçacıkların oluşturduğu ışın demetleri gibidir.

En yaygın şekilde kullanılan spektrometrik yöntemler elektromanyetik ışımaya dayanır; birkaç şekilde bulunan bu enerji tipinin en kolay tanınabilenleri ışık ve ısı ışımalarıdır. İnsan

duyuları ile algısı daha zor enerji tipleri ise gama ışınları, UV, mikrodalga ve radyo-frekans ışınlarıdır.

2.4.1 Işının Absorpsiyonu

Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde bazı frekanslar absorpsiyon ile seçici olarak ortamdaki alınır, bu süreçte ışın enerjisi numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküllere aktarılır. Absorpsiyon bu parçacıkları normal oda sıcaklığı hali olan temel halden bir veya daha çok sayıda yüksek enerjili uyarılmış hallerine çıkarır.

Kuantum teorisine göre atom, molekül veya iyonlar yalnız belli değer ve sayıda enerji düzeyinde bulunabilir. Işının absorplanabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, tam olarak absorpsiyon yapan türlerin temel hali ile uyarılmış hallerden biri arasındaki enerji farkına eşit olması gerekmektedir. Bu enerji farkları ise her tür için özgün olduğundan absorplanan ışındaki frekansların incelenmesi, numuneyi oluşturan maddenin bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılabilir. Bu amaçla deneysel olarak dalga boyu veya frekansa bağlı olarak absorbans değerlerinin bir grafiği hazırlanır.

2.4.2 Atomik Absorpsiyon

Polikromatik UV veya görünür bölge ışınının civa veya sodyum gazı gibi tek atomlu bir ortamdaki geçmesi, az sayıda fakat iyi tanımlanmış frekanslar oluşturur. Bu spektrumların oldukça basit niteliği absorpsiyon yapan parçacıkların muhtemelen az sayıda enerji düzeyine sahip olmasındandır. Uyarılma yalnızca atomda bir veya birden çok elektronun üst enerji düzeylerine yükseltildiği elektronik bir süreçle meydana gelir. Örneğin sodyum buharı, 3s elektronu ondan biraz daha üst düzeyde olan 3p düzeyine uyarılmasıyla görünür spektrumun sarı bölgesinde olan (589,0-589,6 nm) iki adet birbirine yakın ve keskin absorpsiyon piki gösterir. İzin verilen diğer uyarılma geçişlerine ait diğer birkaç absorpsiyon çizgisi de gözlenir. Örneğin sodyumda 3s elektronunun uyarılmış 5p haline geçişi, 3p'ye uyarılmaya göre daha fazla enerji içerir ve UV bölgede 285 nm dolaylarına bir sinyal verir.

UV ve görünür ışın yalnızca en dıştaki veya bağ yapan elektronlarda geçişlere neden olabilecek yeterlilikte enerjiye sahiptir.

2.4.3 Moleküler Absorpsiyon

Özellikle yoğunlaşmış fazlardaki çok atomlu moleküllerin absorpsiyon spektrumları atom spektrumlarına göre oldukça karmaşıktır. Çünkü bu moleküllerdeki enerji düzeylerinin sayısı sadece atomların enerji düzeyi sayılarına göre genellikle çok daha fazladır. Moleküllerin bantlarına ilişkin enerji (E) üç bileşenden oluşur ve bu 2.1'deki denklemlerle gösterilir.

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.1)$$

Burada $E_{\text{elektronik}}$ molekülde bağ yapan birkaç elektrona ait enerji düzeyinden kaynaklanan elektronik enerjidir. $E_{\text{titreşim}}$ ise moleküler türlerde çok sayıda bulunan atomlar arası titreşimlerin toplam enerjisini gösterir. Genel olarak bir moleküldeki kuantlanmış titreşim enerji düzeylerinin sayısı, elektronik düzey sayısından çok daha fazladır. $E_{\text{dönme}}$ de molekül içindeki çeşitli dönme hallerinden oluşan enerjidir. Dönme enerji düzeylerinin sayısı titreşim enerji düzeyi sayısından çok daha fazladır. Böylece bir moleküldeki her elektronik enerji hali için doğal olarak mümkün birkaç titreşim hali vardır ve bu titreşim hallerinin her birisi için de çok sayıda dönme hali bulunmaktadır. Sonuç olarak, bir molekül için olası enerji düzeylerinin sayısı, bir atom için olası enerji düzeyi sayısına göre çok daha yüksektir (Kılıç, 1998).

2.4.4 UV/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometrisi ve Beer Yasası

UV ve görünür ışınların absorpsiyon ölçümleri çok sayıda inorganik ve organik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. UV ve görünür bölgeye dayanan absorpsiyon ölçümleri, onbinlerce inorganik ve organik bileşiğin tanınmasında ve tayininde yaygın kullanım alanı bulur. Moleküler UV/görünür bölge absorpsiyon yöntemleri dünyada kimya ve klinik laboratuvarlarında en çok kullanılan kantitatif analiz teknikleridir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir çözelti içerisinde geçen ışının absorplanması ve ışın şiddetindeki azalma ile açıklanabilir. Buna göre, 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 çözültide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma BEER-LAMBERT eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı olan derişim ile orantılıdır. Bu eşitlik 2.2 numaralı denklemde gösterildiği gibidir.

$$\log (I_0/I) = \epsilon \cdot b \cdot c = A \quad (2.2)$$

A ile C arasındaki Beer yasasının matematiksel gösterimi olarak tanımlanan bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanır. 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 absorbanstır. 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. Absorpsiyon ile absorptivite arasındaki ilişki 2.3 numaralı eşitlikteki gibidir.

$$A = abc \quad (2.3)$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik denir ve T ile gösterilir ve ilgili eşitliği 2.4 denkleminde gösterilmiştir.

$$I/I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.4)$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise 2.5 numaralı denklemde gösterildiği gibi olup,

$$A = -\log T = 2.303 \log \%T \quad (2.5)$$

% T (yüzde geçirgenlik) adını alır.

Beer Yasası birde çok absorplayıcı madde içeren karışımlar içinde geçerlidir. Türlerin birbirlerini etkilememesi koşuluyla, çok bileşenli bir sistemin toplam absorbanı 2.6 numaralı eşitlikte gösterilmiştir (Kılıç, 1998).

$$\begin{aligned} A_{\text{toplam}} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n \\ &= \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots + \epsilon_n b c_n \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.4.4.1 UV/Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri

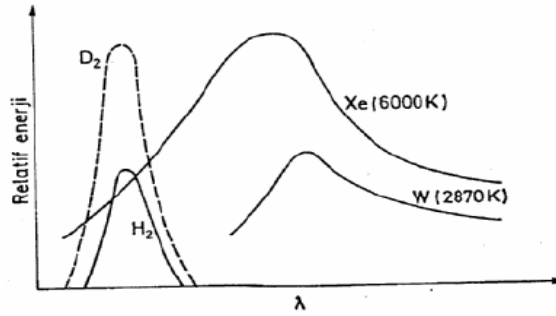
Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre, düzeneği Şekil 2.11'de görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi, dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.



Şekil 2.11 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri

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

UV ve görünür bölgede ışık kaynağı olarak, D₂, W, H₂ ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Şekil 2.12'de en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı spektrumları görülmektedir.



Şekil 2.12 D₂, W, H₂ ve Xe, lambalarının yaydıkları ışımın spektrumları

Tungsten (W) flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık siyah cisim ışması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 °K de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır.

UV bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mm-Hg) H₂ veya D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Bu lambalar, 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D₂ lambasının yaydığı ışığın şiddeti H₂ lambasına göre çok daha fazladır. UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-700 nm) kullanılacak bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı Xe ark lambasıdır. Bundan başka civa buhar lambası da her iki bölgede ışımaya yarabilen bir ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir. Ksenon ve civa lambaları, daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar.

Kuartz 200-320 nm arasındaki UV ışığı geçirdiğinden bu bölgedeki ışıkla çalışabilmek için lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve detektörün giriş penceresi kuartzdan yapılır. 320-700 nm arasındaki bölgede ise bu kısımların camdan yapılmış olması yeterlidir.

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, sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyali yardımcı devrelerle çoğaltabilmesi istenir.

UV/ görünür bölgede kullanılabilen dedektörler, üç tip olarak sınıflandırılabilir. Bunlar, fotovoltatik, fototüp ve fotoçoğaltıcı tüp dedektörlerdir.

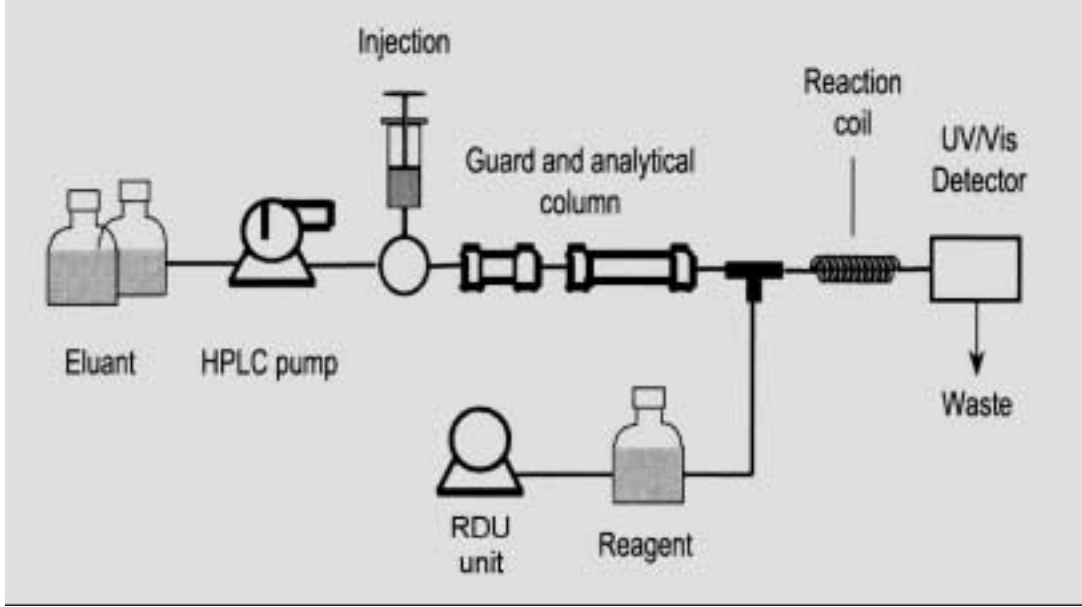
Fotovoltatik dedektörlerde ışık Se veya Si gibi bir yarı iletken madde tarafından absorplandığında iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle bu yarı iletkenle temasta olan bir metal film(Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur. Fototüp adını alan ikinci tür dedektörlerde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Fotoçoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tür dedektörlerde de 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 [6].

2.5. HPLC/IC Sistemi

Kromotografik göçün esasında, hareketli fazın sıvı olduğu dört ayrı temel kromotografi tipi vardır. Bunlar, dağılma, adsorpsiyon ya da sıvı-katı, iyon değiştirme ve boyut eleme kromotografisidir. Sıvı kromotografisinin uygulanmaya başladığı ilk yıllardan günümüze, kolon etkinliğini arttırmak ve maddenin kolonda ilerleme sürelerini kısaltmak için çeşitli çalışmalar süregelmiştir. HPLC, bunun klasik yer çekimi akışlı sıvı kromotografisine göre yüksek basınçla daha verimli olarak sağlandığı gelişmiş cihaz sistemidir.

Yöntem, bütün analitik ayırma teknikleri arasında en yaygın olanıdır (Kılıç, 1998). Yöntemin bu kadar yaygın olmasının sebepleri, duyarlılığı, doğru kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrılmasına elverişli olması ve daha da önemlisi sanayinin, birçok bilim dalının ve halkın birinci dereceden ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliğidir. Bunlar, amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, ilaçlar, pestisitler, antibiyotikler, steroidler, metal-organik türler ve çeşitli inorganik bileşikler olarak sayılabilir. Sıvı kromotografi işlemleri uygulama alanları bakımından birbirini tamamlama eğilimindedir. Örneğin mol kütlesi 1000'den büyük olan maddeler için, her ne kadar ters-faz dağılma kromotografisi ile incelemek mümkün ise de, eleme kromotografisi daha çok kullanılır. Daha küçük mol kütleli iyonik türler için iyon değiştirme kromotografisi yaygındır.

İyon değiştirici reçinelerin kullanımına dayanan iyonların ayrılması ve tayini için modern ve etkili bir yöntemdir. İyon kromotografi ilk olarak anyon veya katyon-değiştirici reçine ile doldurulmuş HPLC kolonlarında anyon ve katyon karışımlarının kolayca ayrılabilmesi ile geliştirilmeye başlanmış ve uygulama alanı bulmuştur. Şekil 2.13'de bir iyon değiştirici HPLC kromotografik sisteme ait şema verilmiştir.



Şekil 2.13 HPLC/IC cihaz sistemi kurulum şeması

İyon değiştirme kromatografi, ilaçlar ve bunların metabolitleri, serumlar, gıda koruyucu maddeler, vitamin karışımları, şekerler ve farmasötik preparatlar gibi pek çok farklı organik ve biyokimyasal sistemlere uygulanabildiği gibi nadir toprak elementlerinin ayrılmasında da kullanılabilir (Kılıç, 1998).

2.6 GFAAS ve alışma Yöntemi

Atomlaştırma sistemi elektrotermal olan grafit bir tüp veya platform yüzeyinde elektriksel olarak ısıtılmak suretiyle örneğin verildiği atomik absorpsiyon ölçüm yöntemidir. Grafit fırın analizi, belirli hacimde örneğin fırın sisteminde dağılımı ve ölçümünü içerir. Örnek daha sonra çok basamaklı bir sıcaklık programlama prosesine tabi tutulur. Örnek cihaza verildikten sonra sırasıyla kurutma, külleme ve atomlaştırma aşamalarını izler. Külleme aşamasından sonra örnek 2000-3000°C sıcaklığa ulaştıktan sonra atomlarına ayrılır (Akin, G., 2006). Örneğin sıcaklık artışı ile izlediği basamaklar Şekil 2.14’de verilmiştir.

Şekil 2.14 Grafit fırında sıcaklık programlaması

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinin hassasiyeti cihazı eser element analiz uygulamaları için kaçınılmaz bir seçim durumunda tutar. Çevresel uygulamalarda pek çok element için $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki rutin tayinlerde tercih edilen ideal bir yöntemdir. Enstrümental ve tekniksel avantajlarından dolayı sıklıkla karşılaşılan çok karmaşık matrisli biyolojik ve jeolojik örneklerin analizlerini mümkün kılmaktadır. Analiz örneklerinin düşük miktarda olduğu durumlarda mikrolitre düzeyinde ölçümüne olanak vermesi, özellikle pek çok klinik analizler için bir avantajdır (Richard ve Kerber, 1998).

2.7 Konu ile İlgili Önceki Çalışmalar

2.7.1 Alüminyumun Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler

Alüminyum ya da türlerinin tayini amacıyla farklı analiz metotları geliştirilmekte, bunlar arasında florimetrik yöntem [Park C.,(2000), Themelis D.G. ve Kika F.S., (2006)] yer aldığı gibi Su ve Atıksu Analizleri için Standart Metotlar (1995) kitabında belirtildiği üzere grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrik metot ya da indüktif çiftleşmiş plazma atomik emisyon spektrofotometrik metotları da kullanılmaktadır. Deteksiyon limiti $0,1 \mu\text{g/l}$ dolayında tayin yapabilecek indüktif çiftleşmiş plazma kütle spektrofotometrik yöntem uygulanan bir başka yöntem olsa da ekonomik açıdan daha pahalı olması dezavantajına sahiptir.

Ayrıca PCV, erikrom siyanin R, stilbazo gibi kromojenik kompleksleştirme ajanları kullanılarak alüminyumun görünür bölgede absorpsiyonu okunarak spektrofotometrik yöntemle tayini mümkündür (Dougan W.K. ve Wilson A.L., 1974). Sistem alüminyumun kompleksleştirici ajanlar ile türevlendirilmesinin arkasından, alüminyum-ajan kompleksinin olduğu uygun dalga boyu aralığında ultraviyole-görünür bölgede spektrofotometrik yöntemle incelenmesine dayanır.

Alüminyumun spektrometrik tayini ile ilgili süregelen çalışmalarda değişik kompleksleştirme ajanları kullanılmış, Kramer ve arkadaşları alüminyumun PCV ile kompleksleşme aktivitesi ve diğer ligandların buna etkisini incelemişlerdir (Kramer J. vd., 2001). Çalışmada Al-ligand oluşumu ile Al-PCV kompleksi oluşumu arasındaki ilişki kolorimetrik sinyaller ile ortaya konulmuş ve değişen ligand konsantrasyonları iki sabit pH değerinde ele alınmıştır.

Alüminyumun görünür bölgede spektrofotometrik tayini ve oluşan denge modellemeli girişimler ile çalışmalara ilgi devam etmiş ve bu konuda Hawke ve arkadaşları çeşitli kompleksleştirme ajanları kullanarak Al(III) tayini üzerine çalışmışlardır (Hawke D.J. vd., 1998). Çalışmada kromofor kompleksleştiricileri krom azurol S, erikrokrom siyanin R ve PCV ile alüminyum kompleksleri oluşturulmuş, bu ajanların karşılaştırılması yapılmıştır.

Alüminyumun (Al_2O_3 olarak) başka bir spektrofotometrik incelenmesi kırmızı-S kalsiyum alizarin kompleksinin 475 nm de ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir (Parker ve Goddard, 1950). Demir ve titanyum da 475 nm'de absorbans veren renkli kompleksler oluştursa da bu girişimler kompleksleşme ajanı olarak potasyum ferrisiyanür ve tioglikolik asit eklenmesiyle giderilmiştir.

En genel kullanılan alüminyum tayininden birisi de grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemdir. Bu kapsamda çeşitli örneklerde alüminyum incelenmiştir. Amorim ve arkadaşları bazı alkolsüz içeceklerde GFAAS ile alüminyumu belirlemeye çalışmışlar ve bunu yaparken uygun ve çok fonksiyonlu bir yöntem araştırmışlardır (Amorim de vd., 2006). Çalışmada alüminyum doğrudan olarak bazı alkolsüz içeceklerde atomlaşma derecesi, kimyasal değiştirici, piroliz parametrelerinin optimum değerleri araştırılmak suretiyle elektrotermal fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür.

Alüminyumun çeşitli içecek matrislerinde araştırılmasına ilgi devam etmiş ve bu konuda Lopez ve arkadaşları şarap, bira ve diğer alkollü gıda tüketim maddelerinde alüminyum seviyesini GFAAS kullanarak araştırmışlardır. Analiz için örnekler nitrik asit ve vanadyum pentoksit ile özütlenmiş ve İspanya'da tüketilen çeşitli alkollü içeceklerin 70 farklı örneği için uygulanmıştır (Lopez, 1998).

Alüminyumun incelenmesinde Narin ve arkadaşları Amberlit XAD-1180/pirokatekol menekşesi çelatlaştırma reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu yapılmış çeşitli çevresel örnekler üzerinde GFAAS ile araştırma yapmışlardır. Çalışmada miktar tayini için uygun pH değeri

saptanmış ve çeşitli su ve doğal kaynaklı su örneklerinde inceleme yapılmıştır. Ayrıca hemodiyaliz sıvıları ve mikrodalga fırında özütlenmiş şarap örneklerinde de alüminyum analizi uygulanmıştır (Narin, 2004).

GFAAS yöntemi ile alüminyumun incelenmesinde başka bir örnek ortamı da sebze örnekleri olmuştur. Bu konuda Wieteksa ve arkadaşları alüminyumun bazı sebze örneklerinde araştırılması için basit ve hızlı bir alternatif teknik geliştirmişler, örnek materyallerinin özütlenmesini konsantre HCl ve seyreltilmiş HNO₃ kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Wieteska, 1996).

Alüminyumun canlı organizmalarına alınması kullanıldığı ya da içerdiği değişik matrisli örneklerden gerçekleştirilmekte ve bununla ilgili değişik örneklerde GFAAS ile alüminyumun araştırılması sürmektedir. Bu kapsamda Lian kemik ve yumuşak mendil örneklerinde alüminyumunu incelemiştir. Piroliz basamağı ve herhangi bir değiştirici uygulanmadan sistem çalışılmış, analitik hassasiyette kayıp oluşmadan çalışma oldukça kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir (Lian, 1992).

Çeşitli fizyolojik sıvılarda GFAAS yöntemi ile alüminyum tayini oldukça yaygın bir teknik olup bu konuda Costantini kan serumunda ZrC-yüklü tüplerle alüminyum incelemesini uygulamıştır. Metot yüksek ya da normal alüminyum içerikli örnekler için uygun bulunup, programın seçilmiş sıcaklıklarda matriks etkili girişimleri minimize etmesinden dolayı seyreltilmiş ya da seyreltilmemiş örnekler için uygulanabilmiştir. Yüksek sıcaklıklar ZrC-yüklü tüplerde kullanımı mümkün kılmıştır (Costantini, 1984).

Kromatografik yöntemle analiz çalışmaları alüminyumun kimyasal türlerinin aydınlatılması, bulunduğu ortama ve pH'a göre oluşturduğu formların incelenebilmesi amacıyla sürdürülmüştür.

Bu konuda, Lian ve arkadaşları siyah meşenin kabuğundan alınan sarı bir boya tuzu (quercetin) ile eser alüminyumun doğrudan tayinini ters-faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile araştırmışlardır (Lian, 2004). Çalışmada alüminyum, biyoaktif bir madde olan sarı boya tozu ön kolon ajanı olarak kullanılarak spektrofotometrik deteksiyon ile belirlenmiştir. Alüminyumun boya tozu ile şelatı ters faz ODS kolonu ile uygulanmış ve analiz matriksi demir hariç diğer genel iyonların olmadığı ortamda gerçekleşmiştir. Demir 1-10 fenantrolin ile giderilmiştir. Bu metod, çevresel ve biyolojik örneklerde uygulanmıştır. Ayrıca, yöntemle doğal sularda labil ve monomer yapıda alüminyum ile alüminyumun toksik formu incelenmiştir (Lian, 2004).

Bazı biyolojik ve çevresel örneklerde yapılan bir başka alüminyum çalışmasında Lian ve arkadaşları, morin ile ön kolon kompleksleştirmesi gerçekleştirerek ters faz HPLC ile ölçüm almışlardır. Yöntemin bu tip örneklerde başarıyla uygulandığı, farklı alüminyum komplekslerinin morin ile önerilen metoda uygun ayrılabilirdiği tesbiti yapılmıştır. Bu komplekslerin koordinasyon oranları, molar-oran metodu ile tanımlanmıştır (Lian, 2003).

Alüminyumun çeşitli diğer metal iyonlarıyla ayrılması ve tayini ters faz HPLC yöntemiyle Ding ve arkadaşı tarafından ele alınmıştır. Çalışmada tetrasisilin ön kolon çelatlaştırma ajanı olarak yer almıştır. Ayrıca alüminyum ve diğer metaller nanogram düzeyinde HPLC ile tatmin gösteren düzeyde ayrılabilmiştir (Ding, 1993).

Kromotografik olarak alüminyumun tayininde Matsumiya ve arkadaşları spektrofotometrik deteksiyon ile iyon çifti ters faz iyon kromatografisi yöntemi ile çalışma yapmışlar, ön kolon çelatlaştırma ajanı olarak sülfonilsaliks[4]areneterasülfonat kullanmışlardır (Matsumiya, 2004). Al, demir ve titanyum gibi iyonlarla beraber 21 tür metal iyonları arasından seçici olarak eser miktarları için tayin edilmiştir. Önerilen metodun uygulanabilirliği nehir suyu ve çeşme suyu örneklerinde çalışılarak incelenmiştir.

Alüminyumun oldukça eser miktarındaki tayini için iyon çifti ters faz HPLC yöntemi ile ilgili çalışma Uehara ve arkadaşları tarafından yapılmış, ön kolon ajanı olarak salisilaldehid benzolhidrazon (SAB) kullanılmıştır (Uehara, 1989). Kuvvetli bir floresans olan Al- SAB çelatı oluşturulmuş ve HPLC- florimetrik olarak Al tayini yapılmıştır. Metodun rutin kalite-kontrol uygulamaları için yararlı olduğu tesbit edilmiş, seçiciliği oldukça iyi bulunmuştur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

1) UV-VIS Spektrofotometre :

a) Varian-Cary IE-Visible, Kuvartz Küvet



Şekil 3.1. Varian-Cary IE-Visible Spektrofotometre Cihazı

b) Multiskan Ascent Spectrometer, Ascent Software Version 2.6



Şekil 3.2. Multiskan Ascent Spectrometer, Ascent Software Version 2.6

2) HPIEC Sistemi, Varian

a) Örnek Yükleyici Pompa : GP 50 Gradient Pump

b) Detektör : WATREX-Delta Chrom-UVD 200 Detector

c) Ayırma kolonu : Dionex PC 10 Pneumatic Controller

d) Otoenjeksiyon Cihazı : Spark Triatlon Autosampler

e) Software : LG Computing System – Chromeleon Analiz Programı



Şekil 3.3 HPIEC Sistemi

3) GFAAS: Varian Spectraa yazılımlı analiz programı ile kontrol edilen Varian 220Z GFAAS



Şekil 3.4. Varian 220Z GFAAS Sistemi

- 4) ICP-OES : Sistem; VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES, örnek hazırlama ünitesi Varian SPS 5, yazılım programı Semi-Quant
- 5) Destile Su Cihazı : Millipore, Milli-Q plus ve Nüve, NS 278
- 6) pH-Metre : InoLab pH-meter
- 7) Analitik Terazi : Agust Sauter D-7470

3.1.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

3.1.2.1 Analitik Safılıktaki Kimyasallar

- Aldrich, 1000 ppm Al-Atomik Absorpsiyon Standart Çözeltisi
- Aldrich, 1000 ppm Fe- ICP-MS Standart Çözeltisi
- Aldrich, 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonik asit,disodyum monohidrat tuzu (tiron)
- Aldrich, 3,3',4'-trihidroksifuksan-,2''-sülfonik asit (parokatekol menekşesi)
- Aldrich, (-) Epikathecin, M=290,27 g/mol
- Aldrich, (-) Epigallocatecin, %95, M=458,4 g/mol
- Aldrich, Amonyum asetat, M= 77,08 g/mol
- Aldrich, Sitrik asit, %99,5 M=192,1 g/mol
- Aldrich, Maltol (3-hidroksi-2-metil-4-piron), %99 M=126,11 g/mol
- Aldrich, Alüminyum laktat $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]_3\text{Al}$, M=294,20 g/mol
- Aldrich, Alüminyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{Al}$), M=120,0 g/mol
- Aldrich, Alüminyum asetilasetonat (Al 2,4-pentaedionat), %99, M=324,3 g/mol
- Sigma, Hekzametilentetramin
- Salzsäure-Lach-Ner, s.r.o., Hidroklorik asit, %35, M=36,46 g/mol
- Analar, Amonyum (gr. 0,880),
- Analar, NaOH (sodyum hidroksit), M= 40 g/mol
- Sigma, Amonyum Sülfat
- Sigma, Sülfirik Asit, %10 v/v
- Aldrich, 1-10 fenantrolin hidrat
- Aldrich, Hidroksilamonyum klorit
- Analar, Saf Asetik Asit, %99,5, M= 192,1 g/mol

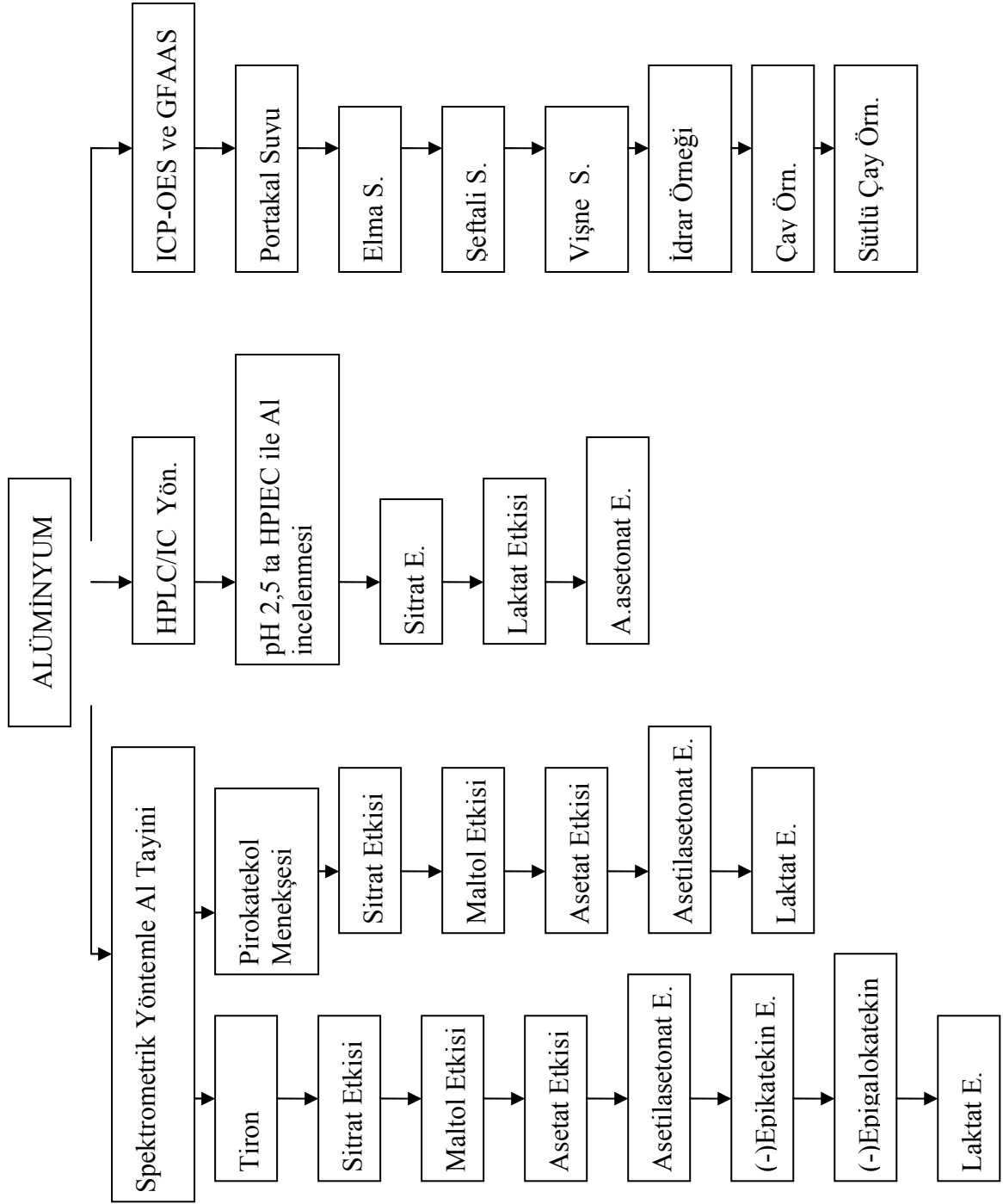
3.1.2.2 Hazırlanan Çözeltiler

- Al stok çözeltisi: 1,345 ml 1000 mg/l konsantrasyonunda Al atomik absorpsiyon standart çözeltisinden (%99,996 saflıkta alüminyum metali %1'lik nitrik asitle çözülerek hazırlanmıştır) alınarak 50 ml'ye tamamlandı ve gerekli seyreltmeler deiyonize su ile yapıldı.
- Tiron belirteci (0,3 mM Tiron; 3 M Amonyum asetat içinde) : 22,576 g amonyum asetat 100 ml deiyonize suda çözüldü ve 0,0096 g tiron eklendi. Daha sonra pH 6,2'ye asetik asitle ayarlandı.
- Pirokatekol Menekşesi için; 1-10 fenantrolin (%0,1): 10 g hidroksilamonyum klorit alınarak 80 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı ve içerisinde 0,1 g 1-10 fenantrolin hidrat çözüldü (pembemsi bir renk) ve 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Katekol Menekşesi (%0,0375): 0,0375 g katekol menekşesi 7,5 ml deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Hekzamin (%30): 7,5 g hekzamin 17,5 ml deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra 25 ml kalibreli bir jöjeye alındı ve 0,42 ml amonyum (gr. 0,880) eklendi ve daha sonra 25 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Sitrik asit çözeltisi (3 mmol/l): Yarı saydam katı sitrik asitten 0,28815 g tartılarak bir miktar destile su ile çözüldü ve 500 mL'ye tamamlandı. Gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlandı.
- Hareketli faz çözeltisi, H₂SO₄ (7,5 mM): 1,6 ml H₂SO₄ (%10 v/v) alınarak 2 L'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Na₂SO₄ çözeltisi (0,2 M): 28,408 g Na₂SO₄ çözeltisi alınarak 2 L'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Kromotografik sistemde tiron ajanı (1M NH₄Ac-amonyum asetat-içinde): 160 g NH₄Ac içerisinde 0,189 g tiron çözülerek 2 L'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır.
- HNO₃ (%20) 2,816 ml (%71) HNO₃ alınarak 10 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Maltol (2 mM): 0,0254 g maltol (%99) deiyonize suda çözülerek 100 ml'ye tamamlandı.
- Alüminyum laktat (2 mM): 0,0121g Al-laktat deiyonize suda çözülerek 20 ml'ye tamamlandı.
- Alüminyum asetat (2 mM): 0,024 g Al-asetat deiyonize suda çözülerek 100 ml'ye tamamlandı.

- Alüminyum asetilasetonat (2mM): 0,065 g Al-asetilasetonat deiyonize suda çözülerek 100 ml'ye tamamlandı.
- (-)Epikatekin (100 μ M): 0,0029 g (-)epikatekin alınarak 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- (-)Epigalokatekin (100 μ M): 0,0045 g (-)epigalokatekin alınarak 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlandı.
- Çalışmada kullanılan çay incelenmesi, 0,2 g çay 20 ml su ile kaynatılarak üstte kalan sıvı kısım 1:3; 1:5 ve 1:10 oranlarında seyreltilmesi ile analizlerde kullanıldı.
- Çalışmalarda kullanılan meyva suları 1:3 ; 1:5 ve 1:10 oranlarında deiyonize su ile seyreltilerek incelendi.

3.2. Uygulanan Yöntemler

Uygulanan yöntemler ile ilgili akım şeması Şekil 3.5'te verilmiş olduğu gibidir.



Şekil 3.5. Uygulanan yöntemlere ait akım şeması

3.2.1 Alüminyumun Spektrometrik Tayini

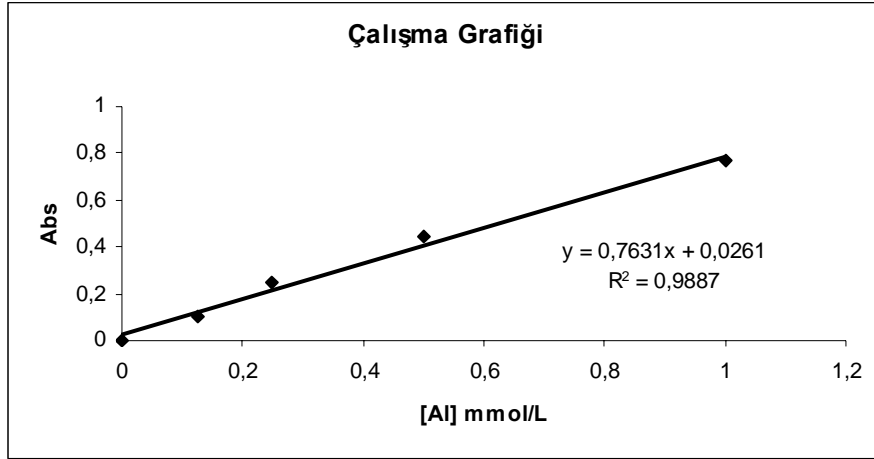
3.2.1.1 Alüminyumun Tiron Ayracı ile Spektrometrik Tayini

Alüminyumun tiron kompleksleştirme ajanı ile çalışma şartları aşağıdaki gibi olup tayin UV-Spektrometrik olarak yapılmıştır.

- Cam küvet: 1,00 cm ışık yolu
- Sıcaklık: 20-25°C
- Dalgaboyu: 310 nm

Alüminyumun tiron ajanı ile reaksiyonunu incelemek amacı ile değişen konsantrasyonlarda Al^{3+} standart çözeltileri hazırlanıp spektrometrik ölçümleri sonucunda çalışma grafikleri belirlenmiştir.

Standart çözeltiler hazırlanırken alüminyumun değişen konsantrasyonları, $[Al]$ mM= 0; 0,125 ; 0,25; 0,5; 1,0 mM olarak alınmış ve 310 nm'de ölçüm yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda taze çözeltiler hazırlanarak çalışma grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 3.6'da metodun örnek bir standart çalışma grafiği, Çizelge 3.1'de de grafiğe ait değerler verilmiştir.



Şekil 3.6 Al'un tiron kompleksleştirme ajanı ile standart çalışma grafiği

Çizelge 3.1 Al'un tiron kompleksleştirme ajanı ile standart çalışma grafiği değerleri

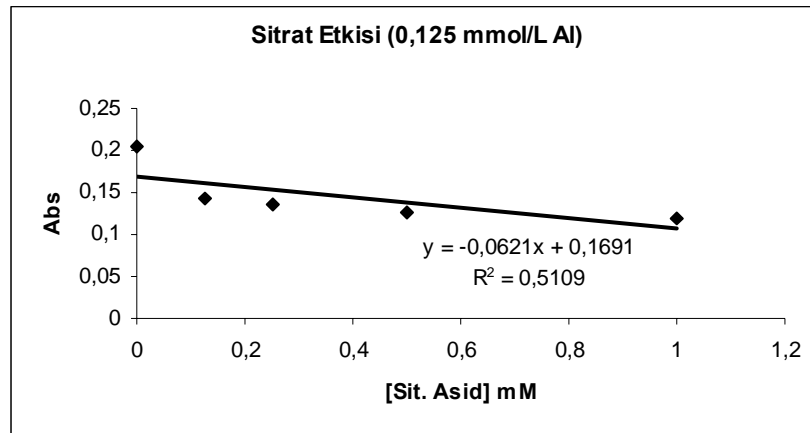
Al Kons.(mM)	Abs
0	0
0,125	0,1011
0,25	0,2513
0,5	0,4437
1,0	0,7651

Standart çalışma grafiğinden gözlenebileceği gibi korelasyon sabiti 0,998 civarında elde edilmiştir ve tiron belirtecinin Al tayini için uygun olabileceğini açıklamaktadır.

3.2.1.1.2 Al³⁺-Sitrik Asit Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Alüminyumun tiron ile kompleksleşmesinde diğer organik asitlerin etkilerinin belirlenmesi amacıyla sentetik olarak hazırlanan Al-sitrik asit çözeltileri tiron varlığında incelendi. Bu kapsamda;

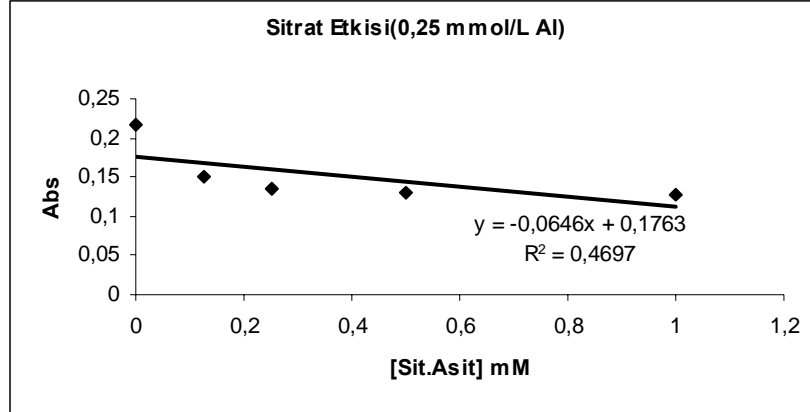
- Değişen konsantrasyonlarında [0, 0,125, 0,25, 0,5, 1 mmol/L]) sitrat çözeltileri, her biri sabit tutulacak şekilde dört farklı konsantrasyonda Al çözeltileri ile ([Al]=0,125; 0,25 ; 0,5 ; 1,0 mmol/L) muamele edildikten sonra hazırlanan sitratlı alüminyum çözeltilerinin tiron ile karıştırılmaları sonucu elde edilen çözeltiler spektrometrik olarak 310 nm'de ölçülmüştür. Al-sitrat kompleksinin Al-tiron kompleksine göre bağlanma gücünü gösteren grafikler her bir alüminyum konsantrasyonu için Şekil 3.7-3.10'da, hepsi için tek grafik ise Şekil 3.11'de verilmiştir. Grafiklere ait değerler ise Çizelge 3.2-3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.2 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri

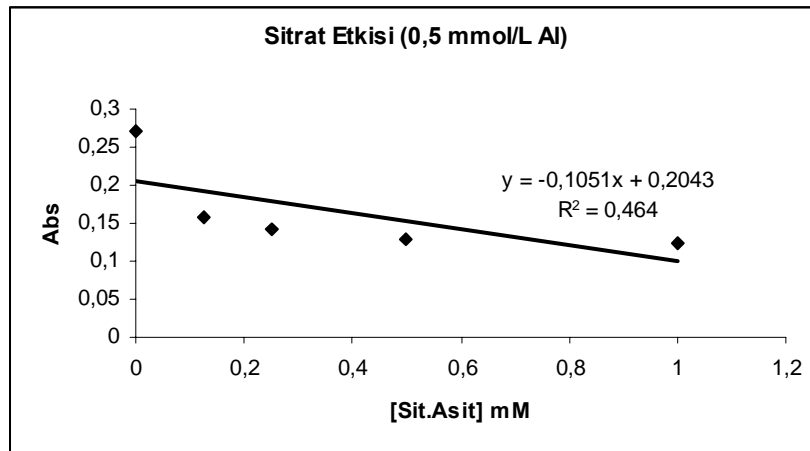
Al Kon.(mM)	Sitrat Kon.(mM)	Abs
0,125	0	0,2052
0,125	0,125	0,1433
0,125	0,25	0,1349
0,125	0,5	0,1255
0,125	1,0	0,1202



Şekil 3.8 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.3 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri

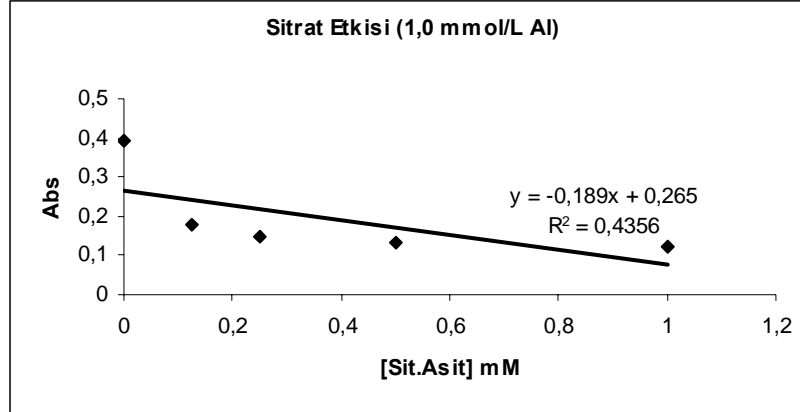
Al Kon.(mM)	Sitrat Kons.(mM)	Abs
0,25	0	0,2167
0,25	0,125	0,1508
0,25	0,25	0,1355
0,25	0,5	0,1308
0,25	1,0	0,1267



Şekil 3.9 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.4 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri

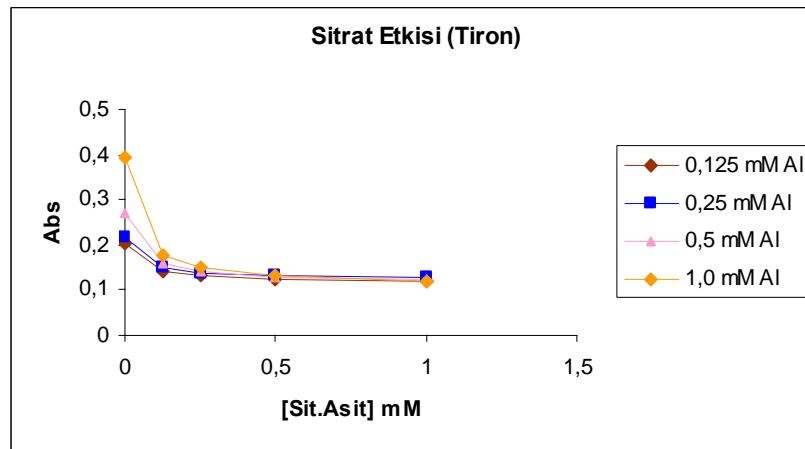
Al Kon.(mM)	Sitrat Kons.(mM)	Abs
0,5	0	0,2714
0,5	0,125	0,1581
0,5	0,25	0,1416
0,5	0,5	0,1301
0,5	1,0	0,1233



Şekil 3.10 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.5 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-Sitrat çözeltisi grafiği değerleri

Al Kon.(mM)	Sitrat Kons.(mM)	Abs
0,1	0	0,3931
0,1	0,125	0,1768
0,1	0,25	0,1485
0,1	0,5	0,1315
0,1	1,0	0,121



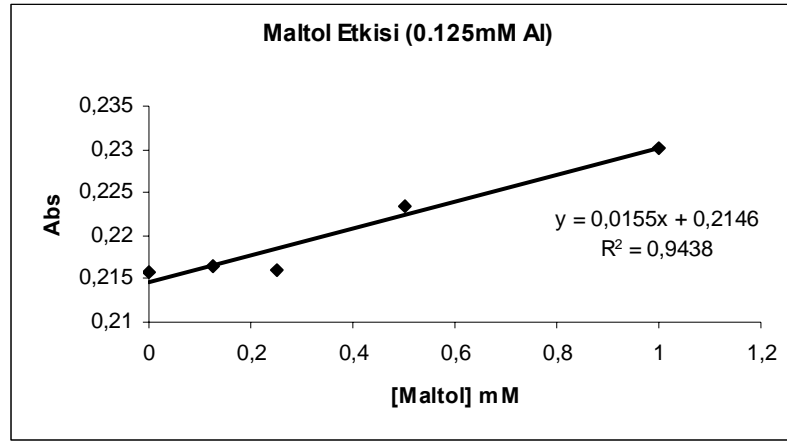
Şekil 3.11 Tiron varlığında çeşitli konsantrasyonlarda Al içeren Al-Sitrat çözeltileri

Elde edilen sonuçlardan At-tiron tayininde sitrik asit varlığının belirgin bir etkisinin olmadığı ve Al-tiron kompleksinin daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

3.2.1.1.3 Al³⁺-Maltol Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Diğer bir organik asit etkisi olarak Al-maltol çözeltisi ortama tiron eklenmiş ve tironun alüminyum ile bağlanmasında maltolun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla,

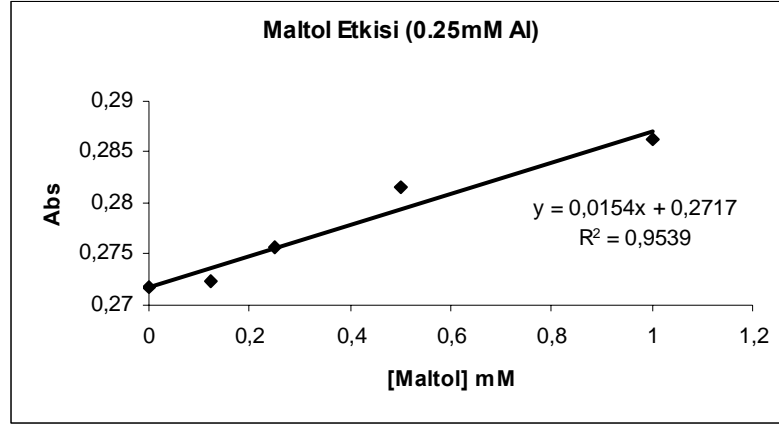
- Değişen konsantrasyonlarda ([0-1 mmol/L]) maltol çözeltileri, her biri sabit tutulacak şekilde dört farklı konsantrasyonda Al çözeltileri ile ([Al]=0,125, 0,25 ; 0,5 ; 1,0 mmol/L) eşit hacimde karışımları elde edildikten sonra tironlu ortamda spektrometrik ölçümü alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.12-Şekil 3.16'da, grafik değerleri de Çizelge 3.6-3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.6 Tiron varlığında 0,125 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

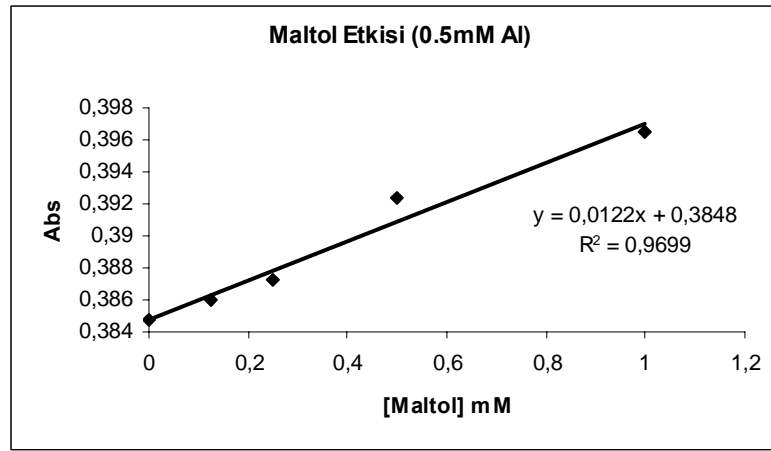
Al Kon.(mM)	Maltol Kons.(mM)	Abs
0,125	0	0,2159
0,125	0,125	0,2164
0,125	0,25	0,216
0,125	0,5	0,2234
0,125	1,0	0,2301



Şekil 3.13 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.7 Tiron varlığında 0,25 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

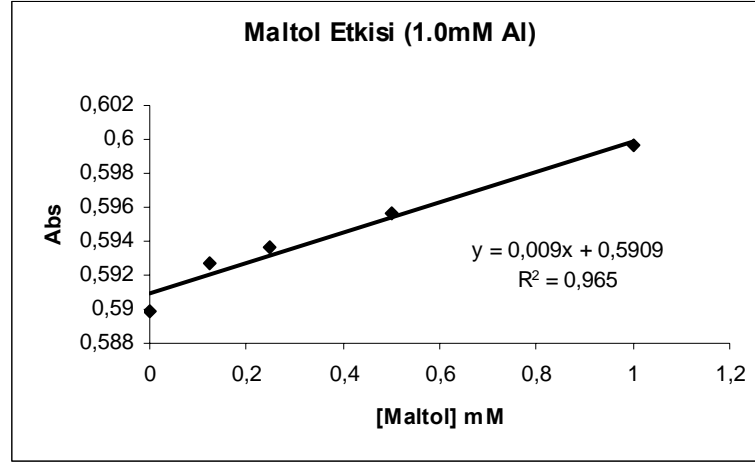
Al Kon.(mM)	Maltol Kons.(mM)	Abs
0,25	0	0,2717
0,25	0,125	0,2724
0,25	0,25	0,2757
0,25	0,5	0,2816
0,25	1,0	0,2862



Şekil 3.14 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.8 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

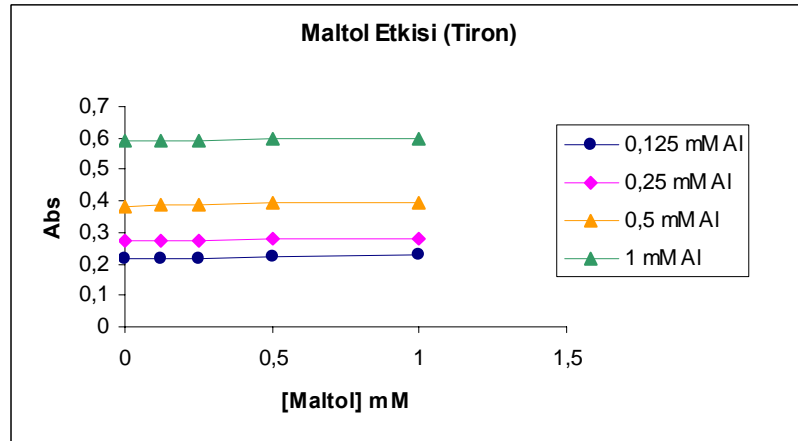
Al Kon.(mM)	Maltol Kons.(mM)	Abs
0,5	0	0,3848
0,5	0,125	0,386
0,5	0,25	0,3873
0,5	0,5	0,3924
0,5	1,0	0,3965



Şekil 3.15 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.9 Tiron varlığında 1,0 mM Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

Al Kon.(mM)	Maltol Kons.(mM)	Abs
0,1	0	0,589
0,1	0,125	0,592
0,1	0,25	0,593
0,1	0,5	0,595
0,1	1,0	0,599



Şekil 3.16 Tiron varlığında çeşitli konsantrasyonlarda Al içeren Al-maltol çözeltileri

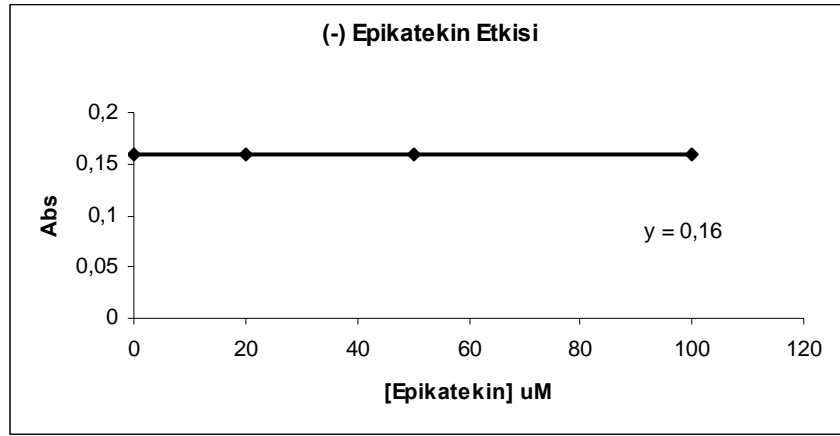
Şekil 3.12-15'te çok geniş aralıklarla hazırlanan absorbans eksenini ile değişen maltol konsantrasyonunu gösteren grafiklerde büyük bir artış varmış gibi görülmektedir. Bu, absorbans ekseninin geniş ele alınmasıyla oluşmuştur. Oysaki toplu halde çizilen Şekil 3-16'daki sonuç grafiğinden görülebileceği üzere tiron eklenen maltollu alüminyum çözeltilerinin spektrometrik ölçüm absorbansları belirgin bir artış göstermemekte ve ortamda sabit konsantrasyonda alüminyumla tiron varken maltol miktarı arttığında

maltolun tiron alüminyum kompleksleşmesi üzerine pozitif bir etkisi olmadığı gözlenmektedir.

3.2.1.1.4 Al³⁺-(-)Epikatekin Çözeltisinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Yeşil çayın içerisinde bulunan bileşenlerden olan (-) Epikatekinin alüminyum-tiron kompleks bağına davranışı incelenmiştir. Bu amaçla,

- Değişen konsantrasyonlarında [0, 20, 50, 100 µmol/L] (-)epikatekin çözeltilerinin, sabit konsantrasyonda Al çözeltisi ile ([Al]=0,5 mg/L) muameleleri sonrasında elde edilen çözeltiler tiron kompleksleştirici ajanı ile karıştırıldıktan sonra spektrometrik olarak 310 nm'de ölçülmüştür. Elde edilen ölçüm sonucu Şekil 3.17'de, grafik değerleri ise Çizelge 3.10'da belirtilmiştir.



Şekil 3.17 Tiron varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al(-)Epikatekin çözeltisi

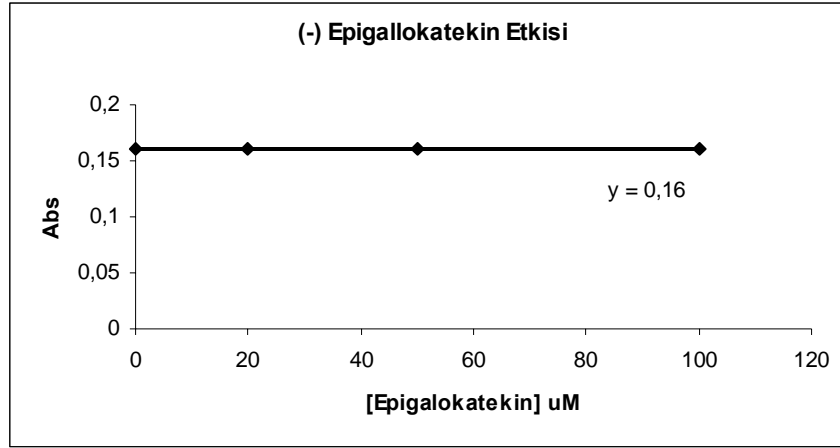
Çizelge 3.10 Tiron varlığında 0,5 mM Al içeren Al-Epikatekin çözeltisi grafiği değerleri

Al Kon.(mM)	Epikatekin Kons.(µmol/L)	Abs
0,5	0	0,160
0,5	20	0,162
0,5	50	0,161
0,5	100	0,163

Tiron ile spektrometrik ölçümü alınan alüminyumlu (-) epikatekin çözeltisinin absorbanında belirgin bir artış gözlenmemiş, ortamda sabit Al ve tiron miktarına bağlı olarak absorbansın da sabit kalmasından hareketle tironun alüminyumla bağlanmasına epikatekinin etki etmediği düşünülmüştür.

3.2.1.1.5 Al³⁺-(-)Epigalokatekin Çözeltisinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Diğer bir polifenol bileşiği olan ve yine yeşil çay içerisinde bulunan (-) epigalokatekinin tiron varlığında alüminyuma karşı davranışı incelenmiş ve bu amaçla (-)epikatekin çalışmasında olduğu gibi değişen konsantrasyonlarda [0-100 µM] (-)epigalokatekin 0,5 mg/L alüminyum çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra tiron kompleksleştirici ajanı ile spektrometrik olarak 310 nm’de ölçülmüştür. Ölçüm sonucu Şekil 3.18’de, sonuç grafiğine ait değerler ise Çizelge 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.18 Tiron varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-(-)Epigalokatekin çözeltisi

Çizelge 3.11 Tiron varlığında 0,5mM Al içeren Al-Epigalokatekin çözelti grafik değerleri

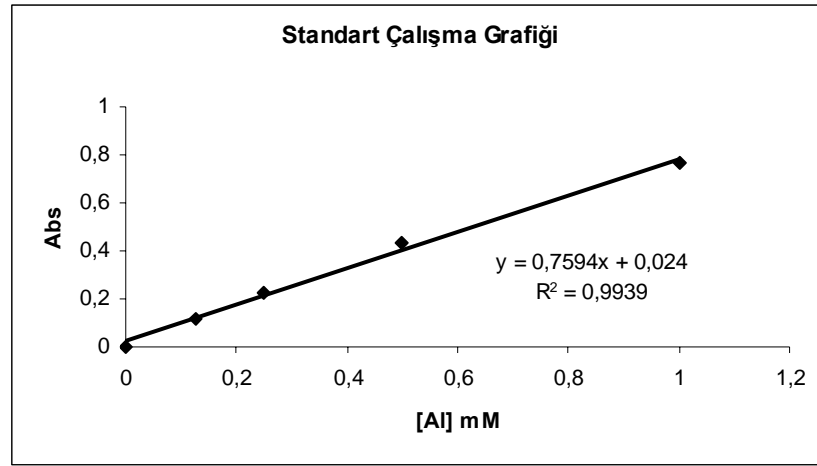
Al Kon.(mM)	Epigalokatekin K.(µmol/L)	Abs
0,5	0	0,162
0,5	20	0,164
0,5	50	0,163
0,5	100	0,165

(-)Epigalokatekin de (-)epikatekine benzer bir hareket göstermiş ve tironla alüminyumun kompleksleşmesine etki etmediği gözlenmiştir.

3.2.1.1.6 Alüminyum Laktat Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Laktat etkisinin alüminyumun tiron ile bağlanmasına etkisinin incelenmesi amacıyla değişen konsantrasyonlarda alüminyum laktat çözeltileri ([Al-laktat]= 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0 mmol/L) tiron kompleksleştirici ajanı ile karışımları elde edildikten sonra spektrometrik ölçümleri alınmıştır. Laktat içerikli çözeltinin alüminyum laktat bileşiği ile hazırlanmasından dolayı sağlıklı karşılaştırmanın yapılabilmesi açısından taze hazırlanmış

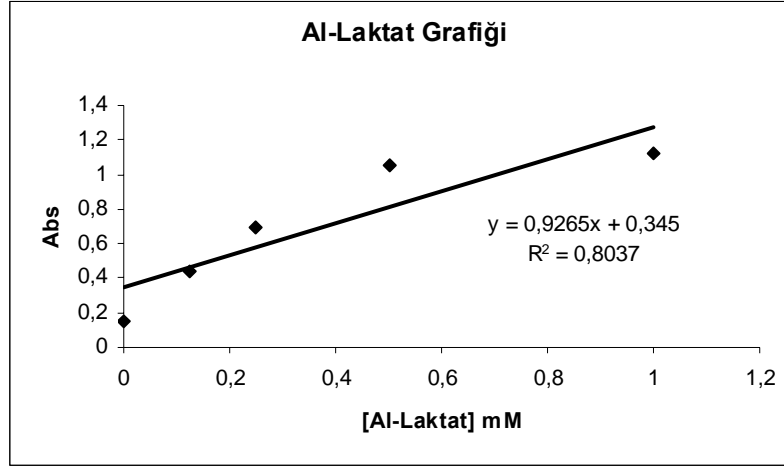
alüminyum standart çözeltileri ile standart çalışma grafikleri oluşturulmuş, alüminyum laktat çözelti grafiklerinin kalibrasyon grafiği ile aynı karakteri gösterdiği takdirde yani grafikler arasında paralellik olduğunda laktatın, alüminyumun tiron ile bağlanmasına etki etmediği düşünülmesi öngörülmüştür. Bu paralellik ise 't' testi ile hesaplanmıştır ve sonuçlar-tartışma bölümünde detaylı olarak ele alınmıştır. Bu amaçla üç farklı Al-tiron çözeltileri ile standart çalışma grafikleri ve iki farklı alüminyum laktat-tiron içeren çözeltilere ait grafikler oluşturulmuş, bunlardan birer tanesi örnek olarak Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'de verilmiştir. Bu ölçüm grafiklerinden Al-tiron çözeltisine ait standart çalışma grafikleri Al-asetat ve Al-asetilasetonat çözeltilerinin tiron ile tayinlerinde de uygulanmıştır. Grafik değerleri ise Çizelge 3.12-3.13'de gösterilmiştir.



Şekil 3.19 Al-Tiron standart çalışma grafiği

Çizelge 3.12 Şekil 3.19'a ait standart çalışma grafiği değerleri

Al Kons.(mM)	Abs
0	0
0,125	0,1158
0,25	0,2278
0,5	0,436
1,0	0,7641



Şekil 3.20 Tiron varlığında alüminyum laktat çözeltisi

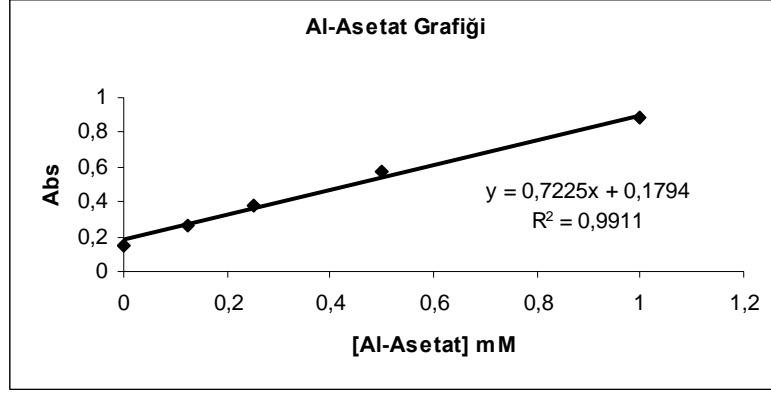
Çizelge 3.13 Tiron varlığında alüminyum laktat çözeltisi grafiği değerleri

Al-Laktat Kons.(mM)	Abs
0	0,1525
0,125	0,4417
0,25	0,6953
0,5	1,0486
1,0	1,124

Sonuçlar ve tartışma bölümünde ele alınmış olduğu üzere uygulanan t testi sonrasında hesaplanan t değeri, tablo değerinden büyük çıkmış ve laktatın alüminyumla bileşiğinin tironla tayininde alüminyumdan yeterince ayrılmadığı düşünülmüş, laktatın tironun alüminyum bağlamasında girişim yaparak etki gösterdiği öngörülmüştür.

3.2.1.1.7 Alüminyum Asetat Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Laktat etkisinin incelenmiş olduğu yöntemdeki gibi alüminyum asetat çözeltileri de belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış ve tiron kompleksleştirici ajanı ile spektrometrik olarak ölçülmüştür. Al-asetilasetonat çözeltileri için ölçüm sonuçlarına ait birer örnek grafik Şekil 3.21' de, grafik değerleri de Çizelge 3.14 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Tiron varlığında alüminyum asetat çözeltisi

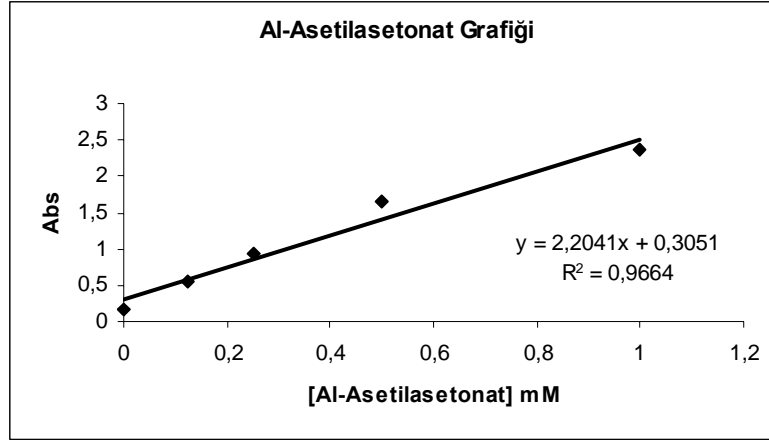
Çizelge 3.14 Tiron varlığında alüminyum asetat çözeltisi grafiği değerleri

Al-Asetat Kons.(mM)	Abs
0	0,1524
0,125	0,2659
0,25	0,3751
0,5	0,5787
1,0	0,8796

Uygulanan t testi sonrasında asetatlı alüminyum bileşiği de laktatın davrandığı karakterde hareket etmiş ve standart çalışma grafiğine paralel seyretmemiştir. Buradan, asetatın alüminyumlu bileşiğinin çözeltisinde asetatın girişim etkisi olabileceği düşünülmüş ve alüminyum-tiron kompleksinin bağlanmasına bir etkisi olduğu tesbiti yapılmıştır.

3.2.1.1.8 Alüminyum Asetilasetonat Çözeltilerinde Tiron ile Alüminyum Tayini

Asetilasetonatın tiron kompleksleştirici ajanının alüminyum ile oluşturduğu kompleksleşmeye etkisinin incelenmesi ve tirona göre alüminyumla daha kuvvetli bir bağ yapıp yapmadığının incelenmesi amacıyla laktat ve asetat etkilerinin incelenmesindeki gibi iki farklı grup değişen konsantrasyonlarda alüminyum asetilasetonat [0-1 mmol/L] çözeltileri hazırlanarak tiron ajanı ile karıştırıp spektrometrik ölçümleri alınmıştır. Örnek bir sonuç grafiği Şekil 3.22'de, grafik değerleri ise Çizelge 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22 Tiron varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi

Çizelge 3.15 Tiron varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi grafiği değerleri

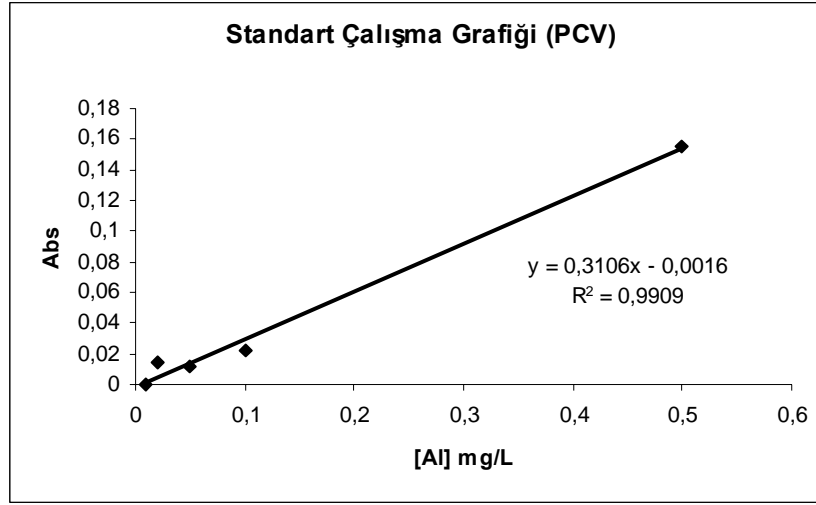
Al-A.asetonat Kons.(mM)	Abs
0	0,1527
0,125	0,5515
0,25	0,9341
0,5	1,646
1,0	2,3739

Asetilasetonatın da laktat ve asetatta olduğu gibi tironla tayinde standart çalışma grafiğine paralellik oluşmamasından dolayı girişim yapabildiği düşünülmüş, alüminyumu yeterince bırakmadığı öngörülerek Al-tiron bağlanmasına etki gösterdiği gözlenmiştir.

3.2.1.2 Alüminyumun Pirokatekol Menekşesi (PCV) Kompleksleştirme Ajanı ile Spektrometrik Tayini

Alüminyumun spektrometrik tayininde kullanılan başka bir yöntem de PCV ile kolorimetrik olarak ölçülmesidir. Bilindiği gibi alüminyum PCV ile pH=6,2 de mor renkli kompleksler oluşturarak kolorimetrik ölçüme olanak sağlar. Alüminyumun PCV ile tayininde tayin sınırı olarak 0-0,5 mg/L konsantrasyon aralığı ele alınabilir(Dougan ve Wilson, 1974). Bu amaçla, 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5 mg/L konsantrasyonlarında alüminyum çözeltileri ile standart çalışma grafiği oluşturulmuştur. Standart çözeltiler ve örnekler PCV kompleksleştirici ajan ile 350 µL örnek, 10µL 1-10 fenantrolin (%0,1), 20 µL (0,168µg/L) katekol menekşesi (%0,035) ve 100 µL hekzamin çözeltilerinin muamelesi şeklinde uygulanarak 540 nm'de spektrometrik ölçüm alınmıştır. PCV'nin

alüminyumla oluşturduğu komplekse ait örnek bir standart çalışma grafiği Şekil 3.23’de, grafik değerleri Çizelge 3.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Al’un PCV kompleksleştirme ajanı ile standart çalışma grafiği

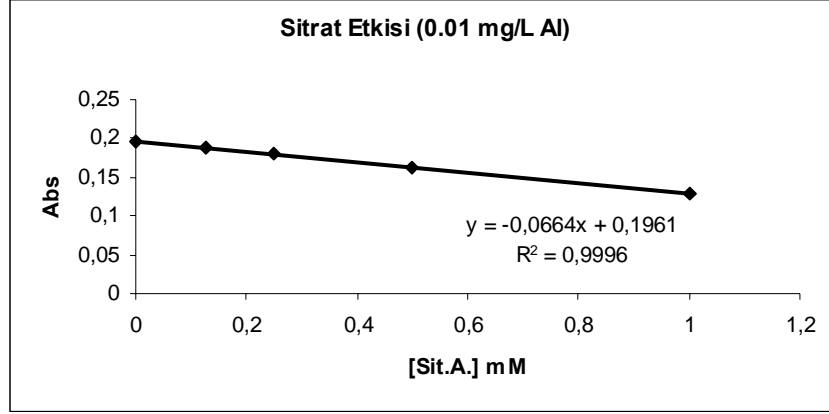
Çizelge 3.16 Şekil 3.23’te verilen grafiğe ait değerler

Al Kons.(mM)	Abs
0,01	0
0,02	0,014
0,05	0,012
0,1	0,022
0,5	0,155

Çalışma grafiğinde görüldüğü üzere korelasyon sabiti 0,9909 dolayında elde edilmiş ve alüminyumun PCV ile iyi bir bağlanma gösterdiği gözlenmiştir.

3.2.1.2.1 Al³⁺-Sitrik Asit Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini

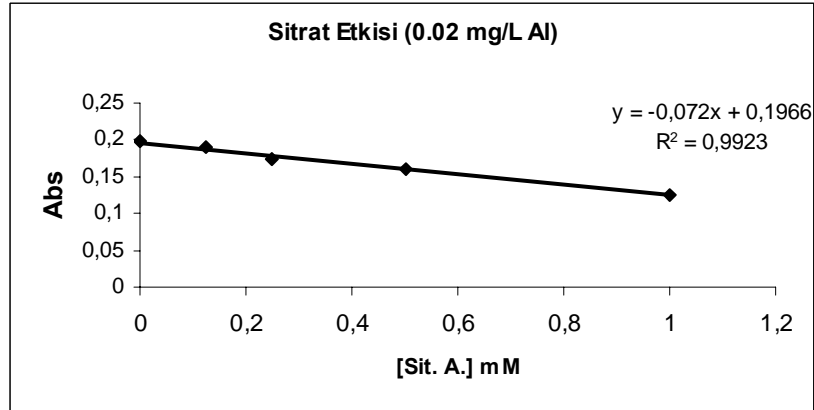
Alüminyumun PCV ile bağlanmasına sitrik asitin etkisinin belirlenmesi amacıyla tiron kompleksleştirme ajanının alüminyumla bağlanmasına sitrik asidin etkisinin incelenmesindeki yöntem izlenmiştir. Değişen konsantrasyonlarında [0, 0,125, 0,25, 0,5, 1 mmol/L] sitrat çözeltileri, beş farklı konsantrasyonda ([Al]= 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5 mg/L) Al çözeltileri her bir seferinde sabit tutulacak şekilde muamele edildikten sonra hazırlanan sitratlı alüminyum çözeltilerinin PCV ile karıştırılmaları sonucu elde edilen çözeltiler spektrometrik olarak 540 nm’de ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 3.24-29’da, grafiklere ait değerler ise Çizelge 3.17-3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.24 PCV varlığında 0,01 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.17 Şekil 3.24'te verilen grafiğin değerleri

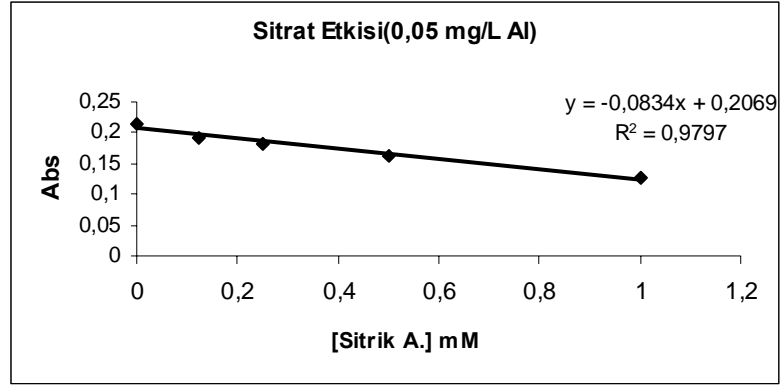
Al Kon.(mg/L)	Sitrat Kon.(mM)	Abs
0,01	0	0,196
0,01	0,125	0,188
0,01	0,25	0,18
0,01	0,5	0,162
0,01	1,0	0,13



Şekil 3.25 PCV varlığında 0,02 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.18 Şekil 3.25'te verilen grafiğin değerleri

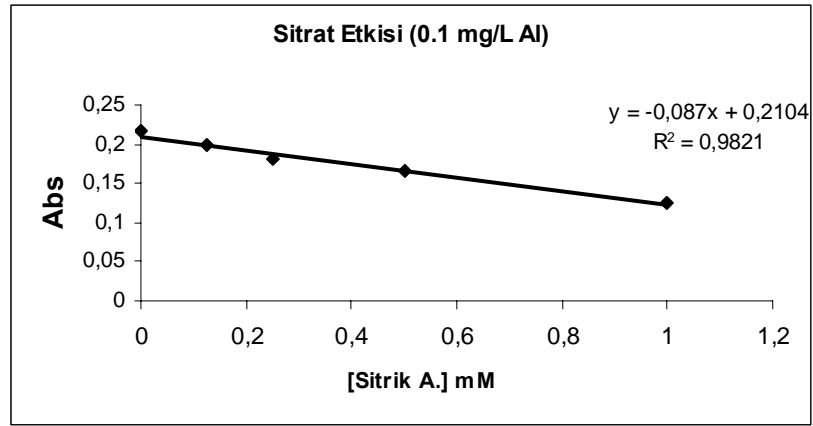
Al Kon.(mg/L)	Sitrat Kon.(mM)	Abs
0,02	0	0,198
0,02	0,125	0,19
0,02	0,25	0,175
0,02	0,5	0,159
0,02	1,0	0,126



Şekil 3.26 PCV varlığında 0,05 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.19 Şekil 3.26’da verilen grafiğin değerleri

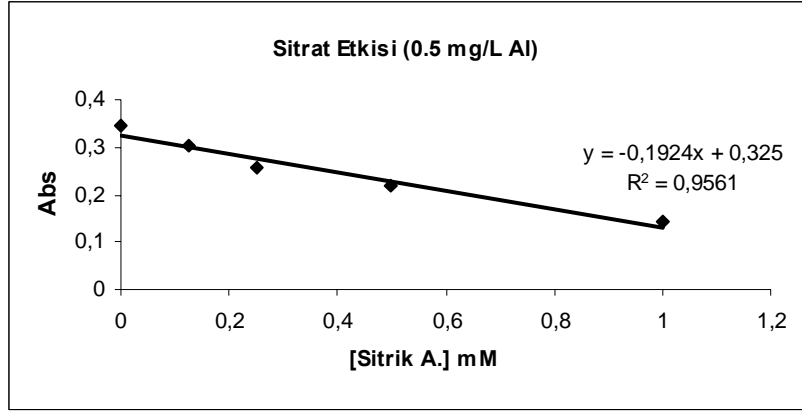
Al Kon.(mg/L)	Sitrat Kon.(mM)	Abs
0,05	0	0,214
0,05	0,125	0,193
0,05	0,25	0,182
0,05	0,5	0,163
0,05	1,0	0,126



Şekil 3.27 PCV varlığında 0,1 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.20 Şekil 3.27’de verilen grafiğin değerleri

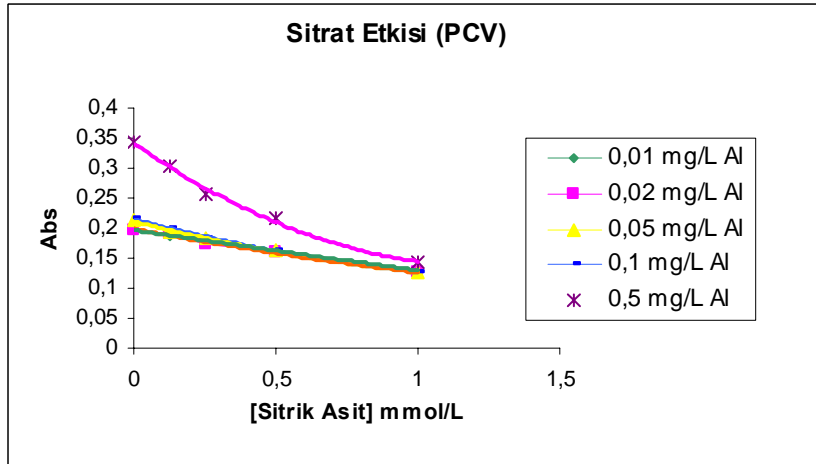
Al Kon.(mg/L)	Sitrat Kon.(mM)	Abs
0,1	0	0,216
0,1	0,125	0,2
0,1	0,25	0,182
0,1	0,5	0,165
0,1	1,0	0,126



Şekil 3.28 PCV varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-Sitrat çözeltisi

Çizelge 3.21 Şekil 3.28'de verilen grafiğin değerleri

Al Kon.(mg/L)	Sitrat Kon.(mM)	Abs
0,5	0	0,345
0,5	0,125	0,302
0,5	0,25	0,256
0,5	0,5	0,218
0,5	1,0	0,143

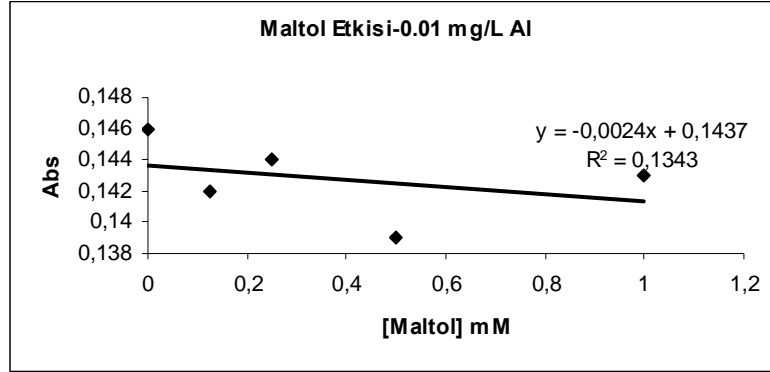


Şekil 3.29 PCV varlığında değişen konsantrasyonlarda Al içeren Al-Sitrat çözeltileri

Şekil 3.24-29'da görüldüğü gibi PCV eklenen alüminyum-sitrat çözeltilerinin absorbansında artış olmadığı gibi azalma gözlenmiştir. Buradan PCV'nin alüminyumla bağlanmasına sitratin etki etmediği ancak kompleksleştirmeyi azaltıcı yönde davrandığı sonucuna varılmıştır.

3.2.1.2.2 Al³⁺-Maltol Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini

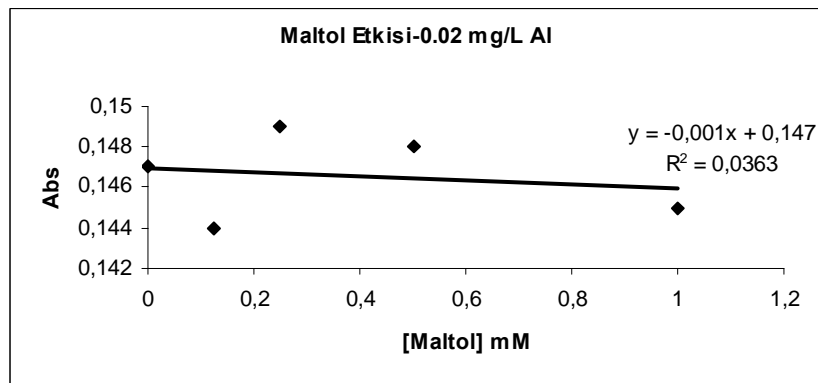
Maltolun PCV ile alüminyumun bağlanmasında da sitrat etkisinin incelenmesindeki yöntem uygulanmış ve değişen konsantrasyonlarda maltol [0-1,0 mmol/L] , her bir deneme için sabit konsantrasyonda dört farklı alüminyum çözeltileri ([Al]=0,01-0,5 mg/L) ile muamele edilmiş ve PCV ile spektrometrik ölçümleri araştırılmıştır. Sonuç grafikleri Şekil 3.30-3.35, grafik değerleri Çizelge 3.22-3.26'da belirtilmiştir.



Şekil 3.30 PCV varlığında 0,01 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.22 PCV varlığında 0,01 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

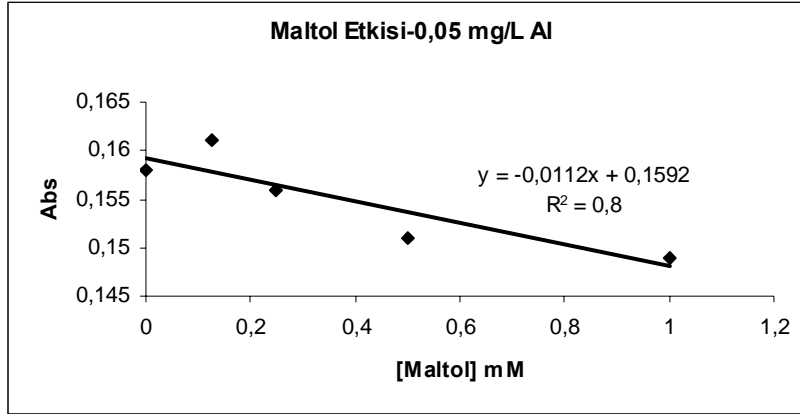
Al Kon.(mg/L)	Maltol Kon.(mM)	Abs
0,01	0	0,146
0,01	0,125	0,142
0,01	0,25	0,144
0,01	0,5	0,139
0,01	1,0	0,143



Şekil 3.31 PCV varlığında 0,02 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.23 PCV varlığında 0,02 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

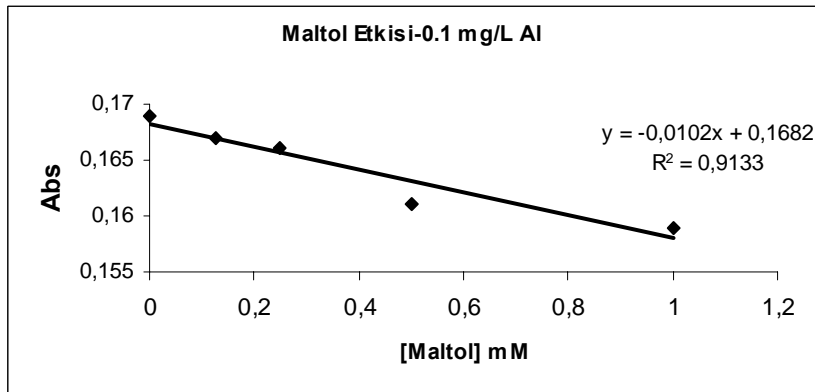
Al Kon.(mg/L)	Maltol Kon.(mM)	Abs
0,02	0	0,147
0,02	0,125	0,144
0,02	0,25	0,149
0,02	0,5	0,148
0,02	1,0	0,145



Şekil 3.32 PCV varlığında 0,05 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.24 PCV varlığında 0,05 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

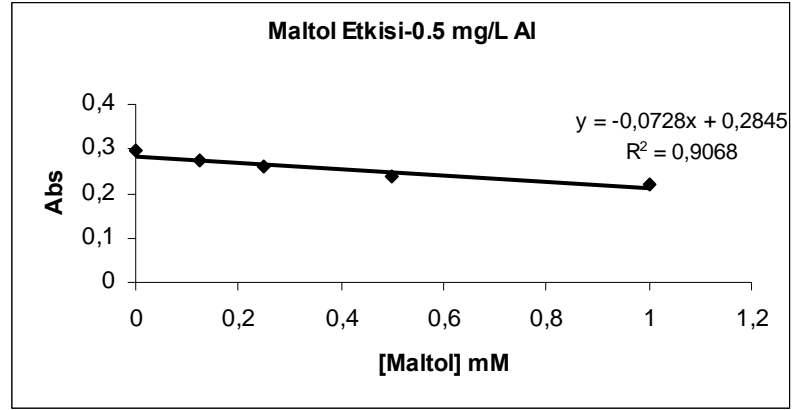
Al Kon.(mg/L)	Maltol Kon.(mM)	Abs
0,05	0	0,158
0,05	0,125	0,161
0,05	0,25	0,156
0,05	0,5	0,151
0,05	1,0	0,149



Şekil 3.33 PCV varlığında 0,1 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.25 PCV varlığında 0,1 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

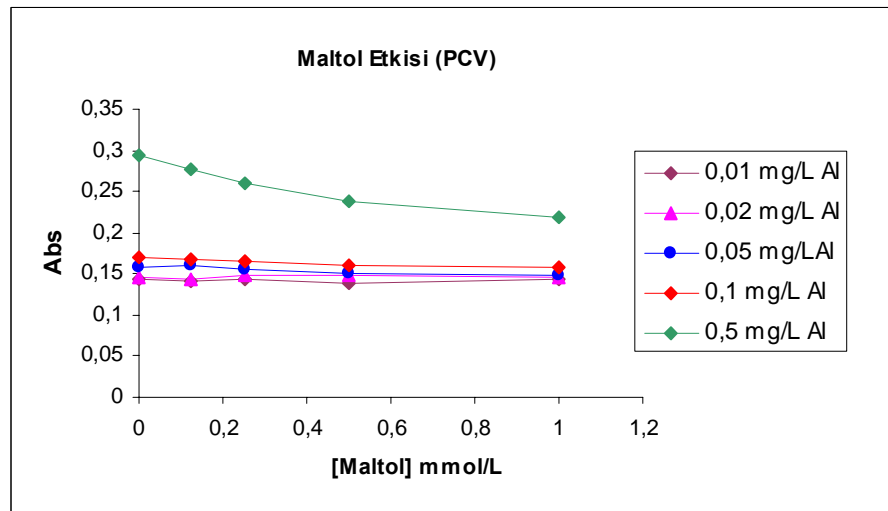
Al Kon.(mg/L)	Maltol Kon.(mM)	Abs
0,1	0	0,169
0,1	0,125	0,167
0,1	0,25	0,166
0,1	0,5	0,161
0,1	1,0	0,159



Şekil 3.34 PCV varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi

Çizelge 3.26 PCV varlığında 0,5 mg/L Al içeren Al-maltol çözeltisi grafiği değerleri

Al Kon.(mg/L)	Maltol Kon.(mM)	Abs
0,5	0	0,295
0,5	0,125	0,276
0,5	0,25	0,259
0,5	0,5	0,237
0,5	1,0	0,219

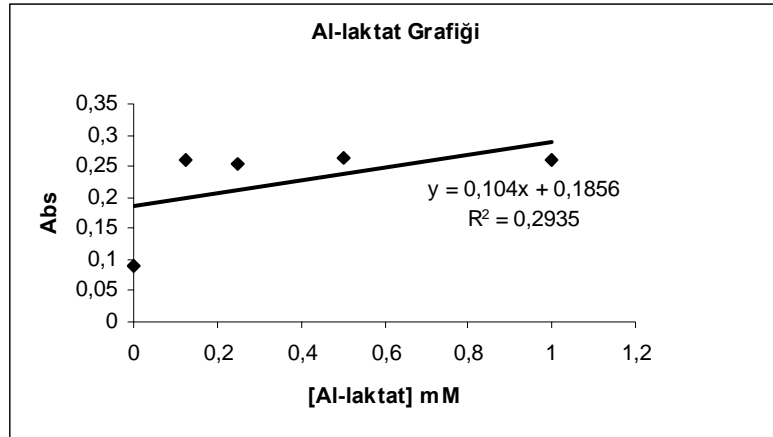


Şekil 3.35 PCV varlığında değişen konsantrasyonlarda Al içeren Al-maltol çözeltileri

Şekil 3.30-34'teki grafik absorbanslarında değişim, grafiklerin y eksenindeki dağılımı çok dar bir aralıkta alındığından değişim varmış gibi gözlenirse de, Şekil 3.35'te verilen toplu grafikte PCV ile spektrometrik ölçüm sonucu alüminyum-maltol çözeltilerinin absorbansında belirgin bir değişim gözlenmemiş ve PCV'nin maltol varlığında sitrat etkisinde olduğu gibi alüminyumla bağlanmasına etki etmediği gözlenmiştir.

3.2.1.2.3 Alüminyum-Laktat Çözeltisinde PCV ile Alüminyum Tayini

Laktat etkisinin incelenmesinde laktatın tiron kompleksleştirici ajanının alüminyumla bağlanmasına etkisindeki yöntem izlenmiş ve iki grup değişen konsantrasyonlarda Al-laktat çözeltileri (0-1 mmol/L), PCV ile spektrometrik olarak 540 nm'de ölçülmüştür. Al-laktat, Al-asetat ve Al-asetilasetonatin PCV ile incelenmesi için örnek bir standart çalışma grafiği Şekil 3.23'de verilmiştir. Al-laktat için örnek bir sonuç grafiği Şekil 3.36'da, grafik değerleri ise Çizelge 3.27'de gösterilmiştir.



Şekil 3.36 PCV varlığında alüminyum laktat çözeltisi

Çizelge 3.27 PCV varlığında alüminyum laktat çözeltisi grafiği değerleri

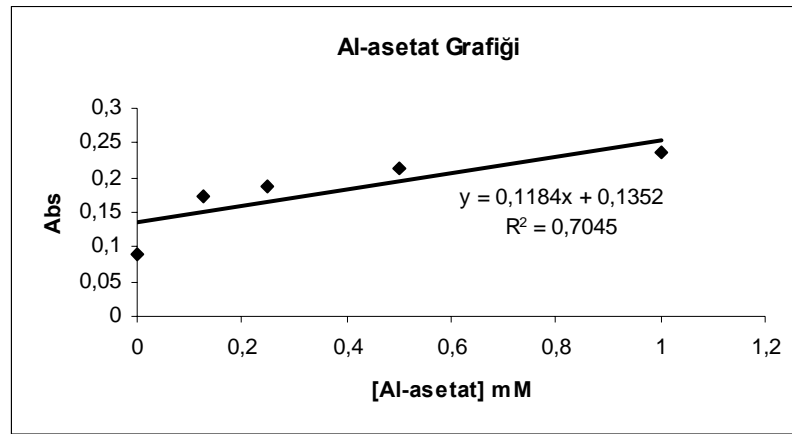
Al-Laktat Kons.(mM)	Abs
0	0,089
0,125	0,259
0,25	0,253
0,5	0,263
1,0	0,259

Al-laktat çözeltilerinin PCV ile spektrometrik ölçüm absorbanslarında çok küçük bir artış gözlenmiş, ve uygulanan t testinde standart çalışma grafiklerine bir paralellik gözlenmemiş,

laktatın PCV nin alüminyum ile kompleksleşmesine etki ettiği, kompleksleşmeyi azaltıcı yönde davrandığı sonucuna varılmıştır.

3.2.1.2.4 Alüminyum Asetat Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini

PCV nin alüminyumla oluşturduğu kompleksleşmeye etkisi incelenen bir başka organik asit asetattır. Bu kapsamda, değişen konsantrasyonlarda (0- 1,0 mmol/L) iki farklı grup Al-asetat çözeltileri PCV kompleksleştirici ajanı ile muamele edilerek 540 nm’de ölçümleri alınmıştır. Ölçüme ait örnek bir grafik Şekil 3.37’de, grafik değerleri ise Çizelge 3.28’de gösterilmiştir.



Şekil 3.37 PCV varlığında alüminyum asetat çözeltisi

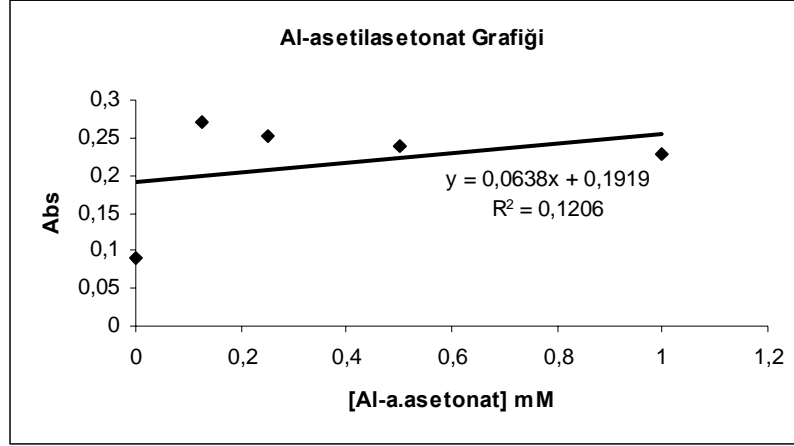
Çizelge 3.28 PCV varlığında alüminyum asetat çözeltisi grafiği değerleri

Al-Asetat Kons.(mM)	Abs
0	0,09
0,125	0,172
0,25	0,187
0,5	0,213
1,0	0,236

Al-asetat çözeltileri ölçüm absorbanslarında belirgin bir değişim gözlenmemiş, uygulanan t testinde de standart çalışma grafiği ile paralellik elde edilememiş ve Al-asetat çözeltisindeki alüminyumun PCV ile kompleksleşmek üzere bileşikten yeterince ayrılamayabileceği sonucuna varılarak alüminyumun PCV ile spektrometrik tayininde asetatın girişim yapabileceği gözlenmiştir.

3.2.1.2.5 Alüminyum Asetilasetonat Çözeltilerinde PCV ile Alüminyum Tayini

Asetilasetonatın da PCV ile alüminyumun kompleksleşmesine etkisi incelenmiş, bunun için diğer organik asit etkilerinde olduğu gibi 0-1,0 mmol/L Al-asetilasetonat çözeltisi PCV ile muamelesi sonucu 540 nm’de spektrometrik olarak ölçülmüştür. Şekil 3.38’de bu ölçüme ait örnek bir grafik, bu grafiğin değerleri ise Çizelge 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.38 PCV varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi

Çizelge 3.29 PCV varlığında alüminyum asetilasetonat çözeltisi grafiği değerleri

Al-A.asetonat Kons.(mM)	Abs
0	0,089
0,125	0,27
0,25	0,253
0,5	0,239
1,0	0,228

PCV ile Al-asetilasetonat çözeltilerinin spektrometrik ölçüm aborbanslarında belirgin bir artış gözlenmemiş ve standart çalışma grafiğine paralellik elde edilememiştir, asetilasetonatın alüminyumun tironla tayininde girişim etkisi olabileceği sonucuna varılmıştır.

3.2.2 Alüminyumun Kromotografik Yöntemle Tayini

3.2.2.1 Alüminyumun Tiron Ajanı ile HPIEC Sisteminde Kromotografik Tayini

Alüminyumun tayininde kullanılan bir başka yöntem kromotografik yöntem olup, yüksek basınçlı katyon iyon değiştirici kromotografik sistem (HPIEC) ile kompleksleştirme ajanı tiron olacak şekilde çalışılmıştır. Sistemin çalışılma koşulları aşağıda belirtildiği gibidir.

- Dionex kolon; PC 10
- Hareketli Faz: 0,1 M Na₂SO₄ / 0,0075 M H₂SO₄
- Akış Hızı: 0,50 µL/dak.

- Enjeksiyon Hacmi : 40 μ L
- Kompleksleştirici ajan: 0,3 mmol/L Tiron 1mmol/L amonyum asetat içinde

0,125; 0,25; 0,5 ve 1 mM Al çözeltileri ile standart çalışma kromotogramları elde edilmiştir. Elde edilen kromotogramlarda alıkonma zamanları ve piklerin maksimum yüksekliklerinden hareketle konsantrasyonlar arasındaki ilişki teorik olarak şöyledir.

Alanı ölçülecek olan pik tabanı x eksenine paralel bir çizgi ile birleştirildiğinde, bu çizgiden pikin maksimum yaptığı noktaya doğru uzatılan yükseklik alınır. Pikin alanı bu yükseklik ile pikin taban uzunluğunun çarpımının yarısına eşittir. Buradan konsantrasyonla alan arasında,

$C_s / C_ö = A_s / A_ö$ şeklinde bir orantı vardır.

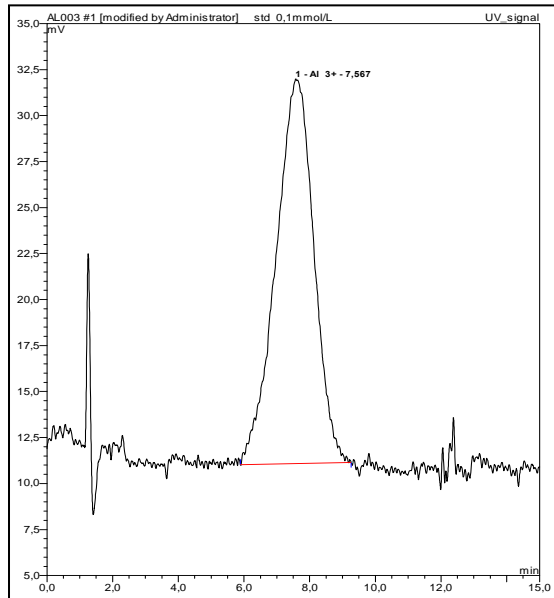
C_s : Standart çözelti konsantrasyonu

$C_ö$: Örneğin konsantrasyonu

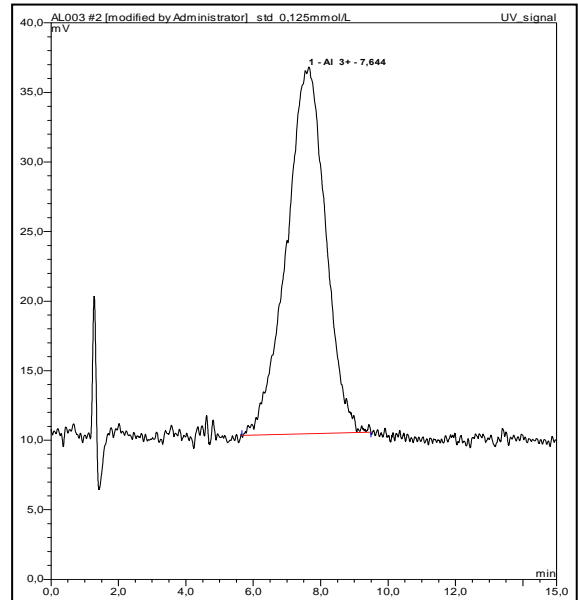
A_s : Standart çözeltiliye ait pik alanı

$A_ö$: Örneğe ait pik alanıdır.

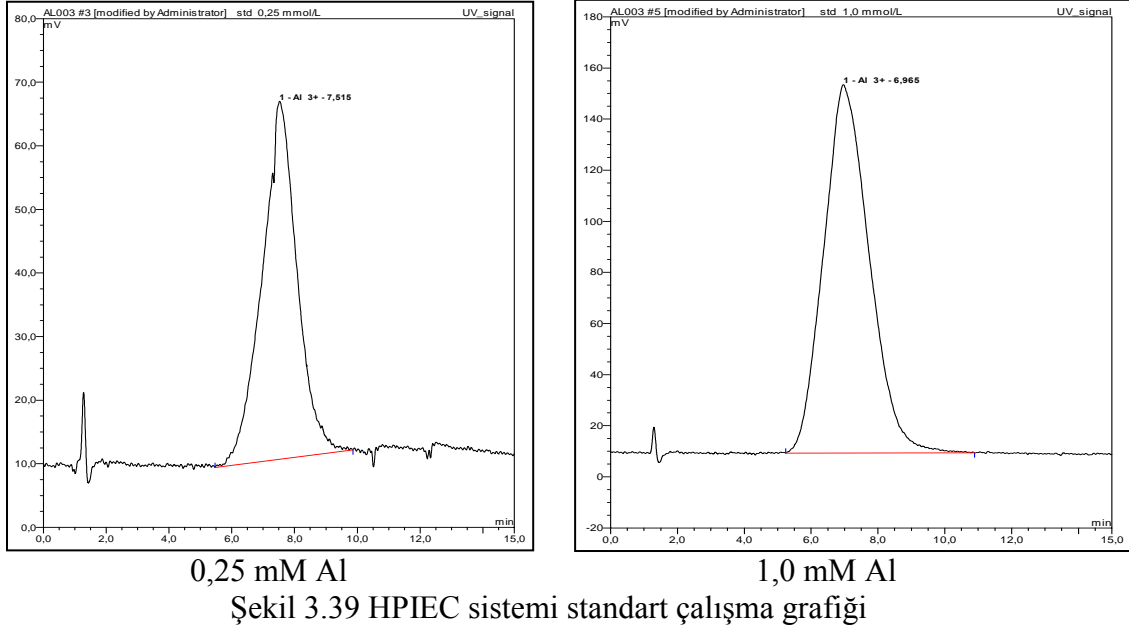
Standart çalışma ölçümlerine ait kromotogramlardan, örnek olarak Şekil 3.39'da, kromotogramların üzerindeki Al konsantrasyon değerleri ise mM biriminden Çizelge 3.30'da verilmiştir.



0,1 mM Al



0,125 mM Al



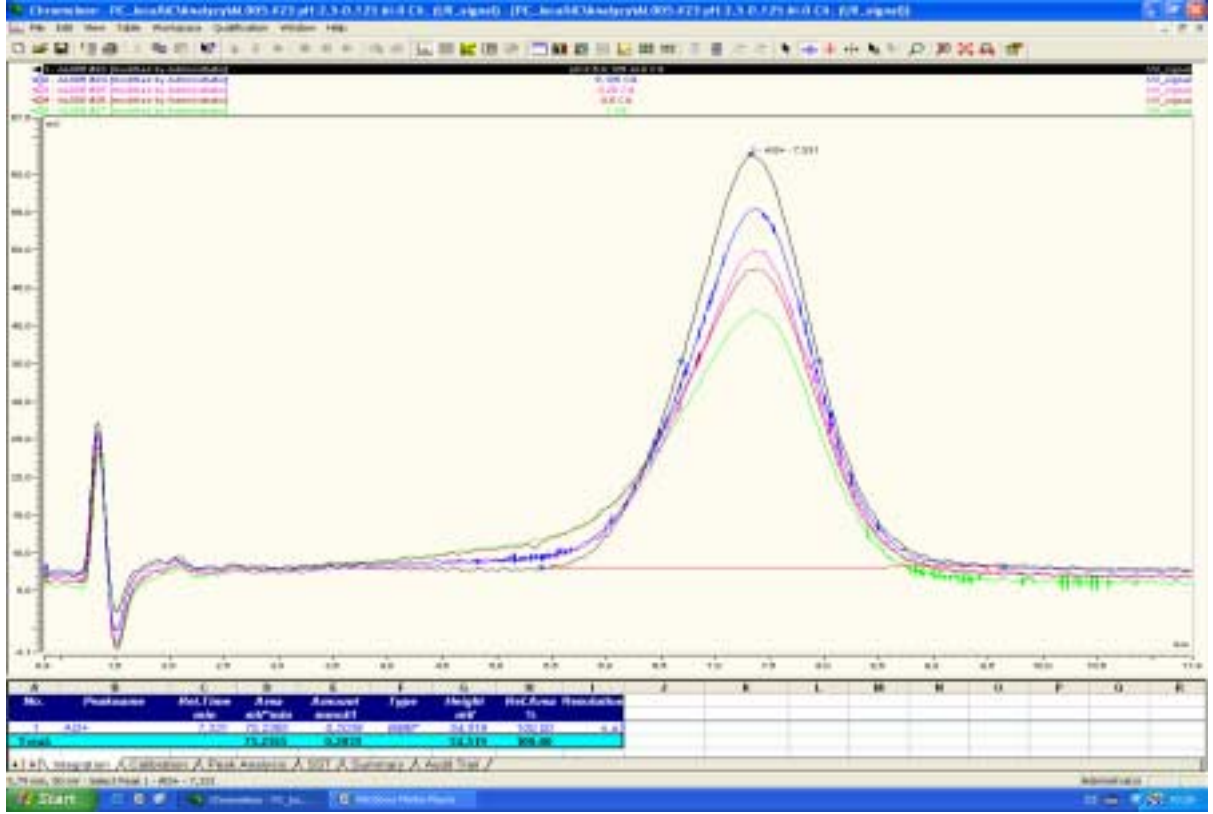
Çizelge 3.30 Şekil 3.39'a ait kromotogram piklerine ait değer tablosu

Çözelti	0,1 mM Al	0,125 mM Al	0,25 mM Al	1,0 mM Al
[Al] (mM)	0,067	0,1	0,254	0,891

Alüminyumun HPIEC sistemi ile incelenmesinde çeşitli pH'lar (2,5, 4,57, 5,59, 7,17) denenmiş, pH 2,5'ta en uygun sonuçlar elde edilmesi nedeniyle çalışmada pH 2,5 sonuçları verilmiştir.

3.2.2.1.1 pH=2,5'da Alüminyumun Sitrik Asit Varlığında HPIEC Sistemiyle Tayini

Alüminyumun pH 2,5'da sitrik asit varlığında HPIEC sistemi ile tayin edilmesinde 0,125 mM alüminyum çözeltilerine değişen konsantrasyonlarda (0, 0,125, 0,25, 0,5, 1 mM) sitrik asit çözeltileri eklenerek karışımlar oluşturulmuştur. Çözelti pH'ları 2,5 değerine 1M HCl çözeltisi kullanılarak InoLab pH-metrede ayarlanmıştır. Ölçüm tiron ajanı ile 310 nm'de HPIEC sisteminde alınmıştır. Ölçüme ait kromotogram Şekil 3.40, kromotogram değerleri Çizelge 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.40 pH=2,5’da Alüminyumun sitrik asit varlığında HPIEC sistemiyle tayini

Çizelge 3.31 Şekil 3.40’daki kromotograma ait değerler tablosu

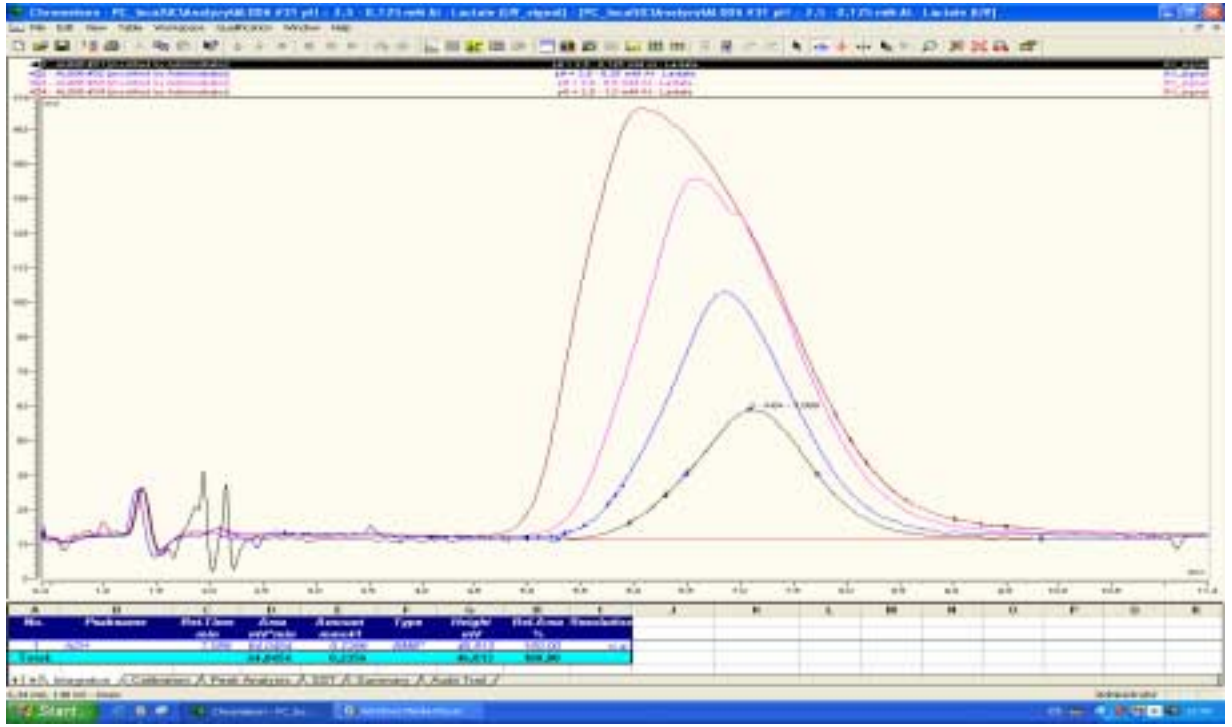
Sıra	Pik Adı	Alıkonma Z.	Alan(mV*dk)	Kon.(mmol/L)	Yükseklik
1	Al ³⁺	7,331	75,2365	0,2039	54,519
Toplam			75,2365	0,2039	54,519

Bu pH’da artan sitrik asit miktarına bağlı olarak oluşan Al³⁺ pikinde azalma gözlemlenmiş, sabit konsantrasyonda alüminyum çözeltilerine artan oranda eklenen sitrik asitin alüminyumun konsantrasyonunu azalttığı sonucuna varılmıştır.

3.2.2.1.2 pH=2,5’da Al-Laktatın HPIEC Sisteminde Tayini

pH 2,5’da alüminyum laktatın HPIEC sistemi ile tiron ajanı kullanılarak tayini için değişen konsantrasyonlarda (0,125, 0,25, 0,5, 1,0 mM) alüminyum laktat çözeltileri hazırlanmıştır. Alüminyum laktatın [Al(lac)₃] şeklindeki formülüne bağlı kalarak aynı mol oranlarında oluşan alüminyum ve alüminyum laktat bileşiğinden dolayı, verilen alüminyum laktat konsantrasyonları oranında da alüminyum olduğu düşünülmüştür. Çözeltilerin pH’ları 1

M HCl çözeltisi ile Ino-lab pH-metrede 2,5'e ayarlanmıştır. 310 nm'de alınan ölçüm kromotogramı Şekli 3.41'de, kromotogram değerleri ise Çizelge 3.32'de verildiği gibidir.



Şekil 3.41 pH=2,5'da Al-laktatın HPIEC sistemiyle tayini

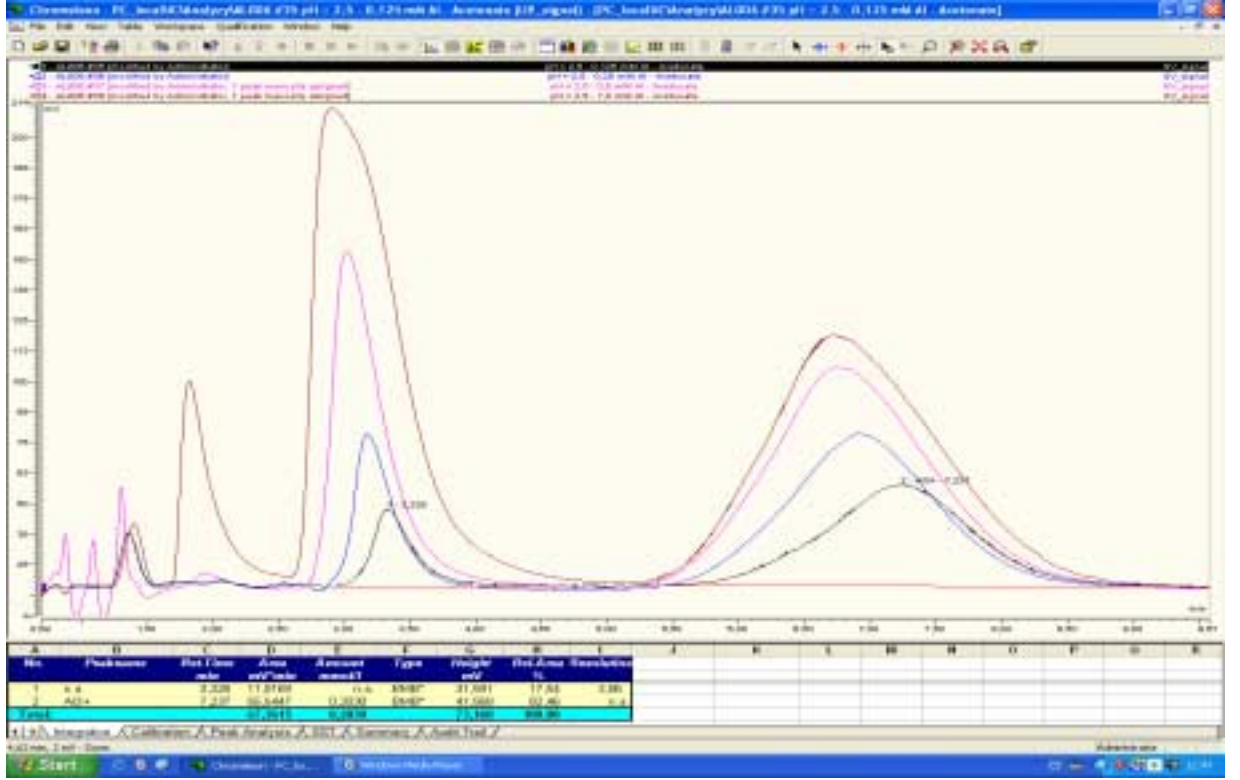
Çizelge 3.32 Şekil 3.41'deki kromotograma ait değerler tablosu

Sıra	Pik Adı	Alıkonma Z.	Alan(mV*dk)	Kon.(mmol/L)	Yükseklik
1	Al ³⁺	7,089	64,0454	0,2356	46,813
Toplam			64,0454	0,2356	46,813

Şekil 3.41'de görüldüğü gibi artan alüminyum laktat konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan Al³⁺ formu miktarı artmıştır. Alüminyumun bu pH'da bileşikten artan konsantrasyonunda daha fazla ayrıldığı gözlenmiştir.

3.2.2.1.3 pH=2,5'da Al-Asetilasetonatın HPIEC Sisteminde Tayini

HPIEC sistemi ile Al-asetilasetonatın tiron ajanı kullanılarak pH 2,5'da tayini için değişen konsantrasyonlarda (0,125, 0,25, 0,5, 1,0 mM) Al-asetilasetonat çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti pH'ları 1M HCl çözeltisi ile 2,5'e Ino-lab pH-metrede ayarlanmıştır. Alınan ölçüm kromotogramı Şekli 3.42, kromotogram değerleri Çizelge 3.33'de verilmiştir.



Şekil 3.42 pH=2,5’da Al-asetilasetonatın HPIEC sistemiyle tayini

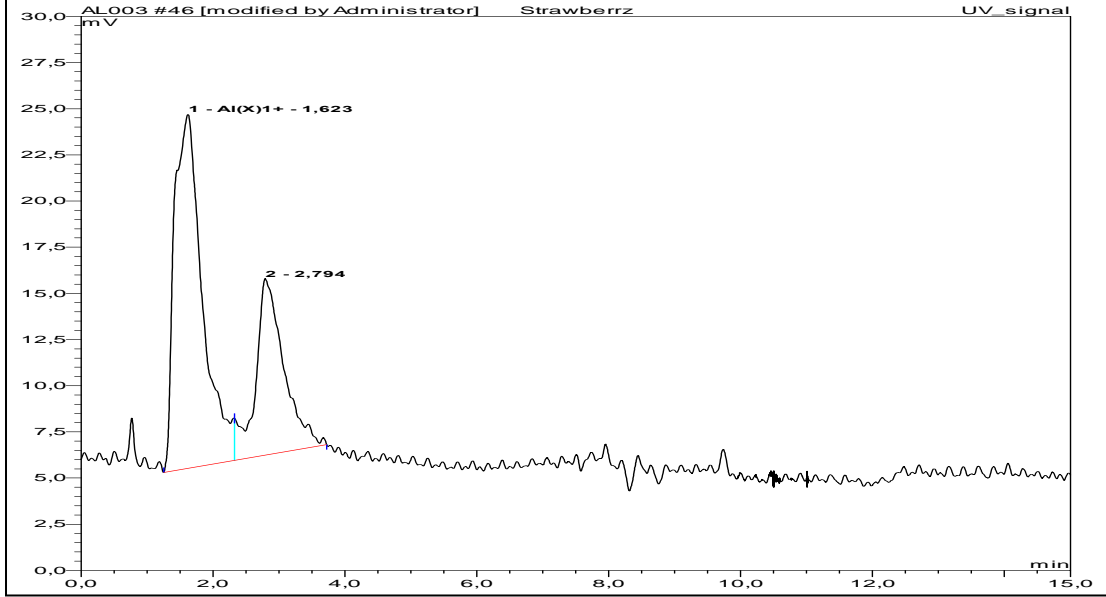
Çizelge 3.33 Şekil 3.42’deki kromotograma ait değerler tablosu

Sıra	Pik Adı	Alıkonma Z.	Alan(mV*dk)	Kon.(mmol/L)	Yükseklik
1	n.a	3,328	11,8169	n.a	31,591
2	Al ³⁺	7,237	55,5447	0,2030	41,568
Toplam			67,3615	0,2030	73,160

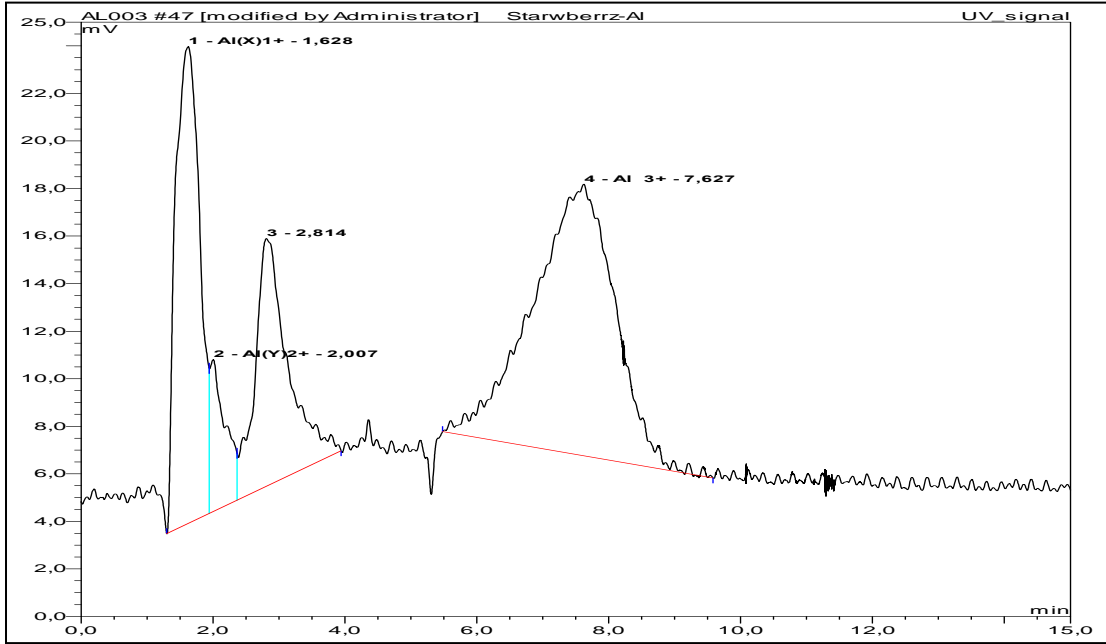
pH 2,5’ta HPIEC sisteminde incelenen Al-asetilasetonat çözeltisi, üç farklı alüminyum formuna ayrılmış; $Al(Y)^{2+}$, $Al(X)_2^+$ ve Al^{3+} formlarını oluşturmuştur. Artan konsantrasyonlarda oluşan formların miktarında ayrılma gözlenmiş, bileşiğin artan konsantrasyonunda alüminyumu daha fazla bıraktığı düşünülmüştür.

3.2.2.2 Meyva Suyu için Kromotografik Ayırma

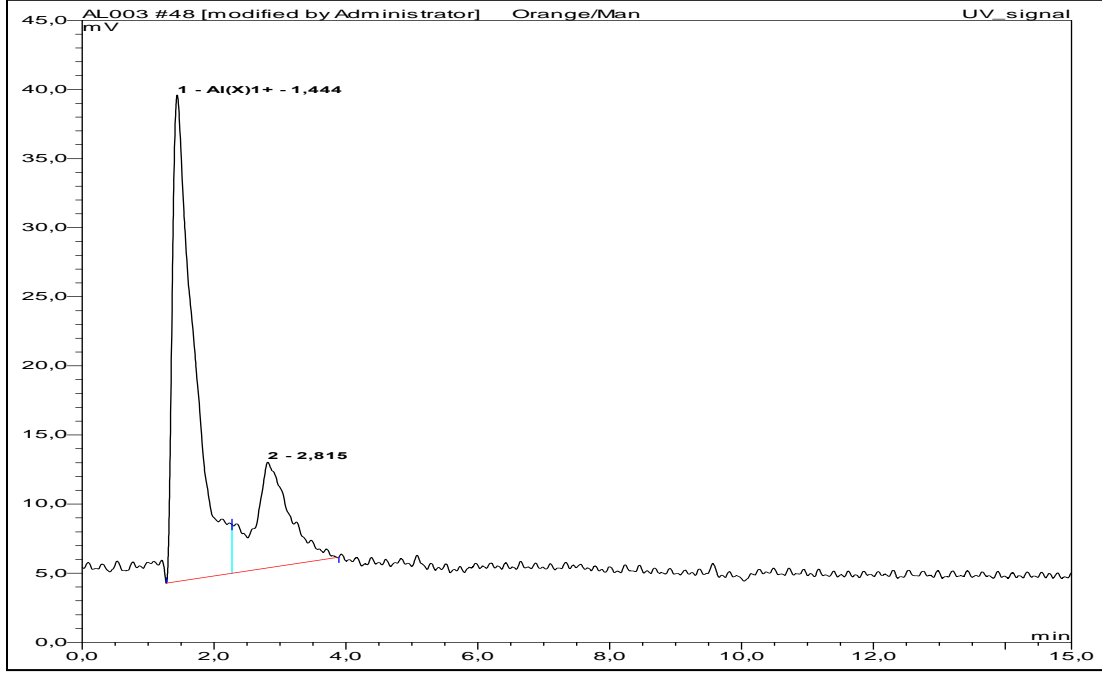
Çeşitli meveya sularında alüminyum formlarının tespiti için HPIEC yöntemiyle inceleme yapılmış, meyva sularına 0,1 mM alüminyum standart çözeltisi eklenerek ve eklenmeden ölçümler alınmıştır. Şekil 3.43 ve Şekil 3.46'da meyva sularına ait kromotogramlar verilmiştir.



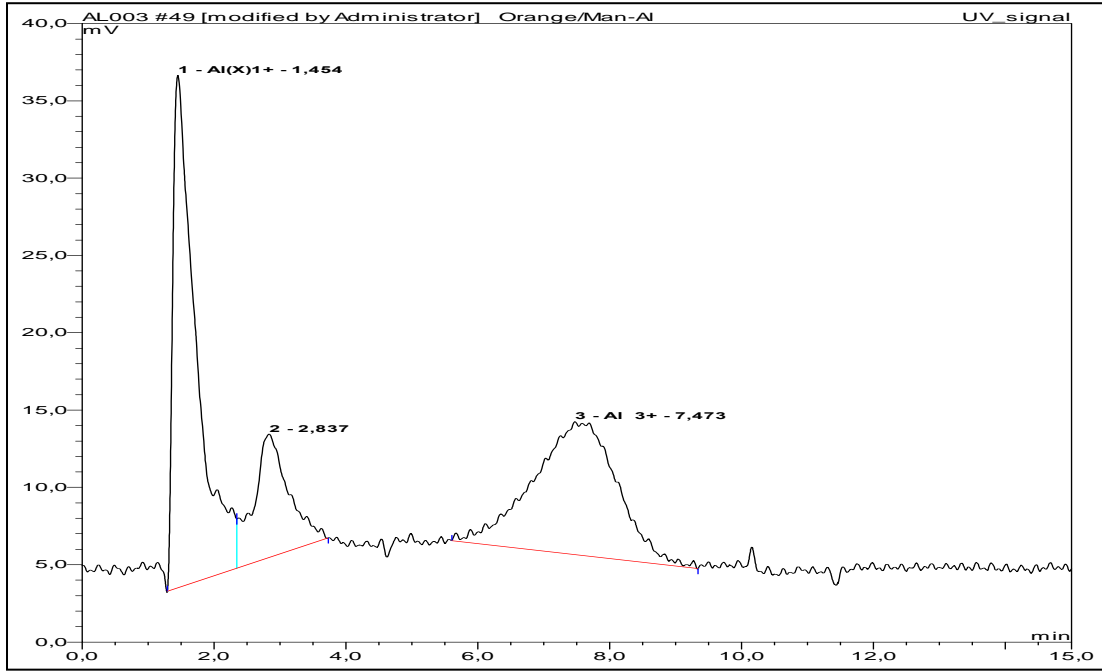
Şekil 3.43 Çilek suyunun tiron UV deteksiyonu ile elde edilen HPIEC kromotogramı



Şekil 3.44 0,1 mM Al eklenmiş çilek suyunun tiron UV deteksiyonu ile elde edilen HPIEC kromotogramı



Şekil 3.45 Portakal suyunun Tiron UV deteksiyonu ile HPIEC’de ayrılması kromotogramı



Şekil 3.46 0,1 mM Al eklenmiş portakal suyunun tiron UV deteksiyonu ile elde edilen HPIEC kromotogramı

3.2.3 Alüminyumun GFAAS ile Çeşitli Meyva Suları, İdrar ve Çay Örneklerinde Tayini

Çeşitli meyva suyu örnekleri, çay, sütlü çay ve idrarda alüminyumun incelenmesi Varian Spectraa yazılımlı analiz programı ile kontrol edilen Varian 220Z GFAAS’de ölçülmüştür. Alüminyumun GFAAS ile tayininde tayin metodu olarak Royal Liverpool Üniversite Hastanesi laboratuvarlarında kullanılan ve cihaz kullanım kılavuzunda rutin analizler için uygun görülen yöntem uygulanmıştır. Buna göre, örnekler cihazda standart katma yöntemi ile tayin edilmişlerdir (Roberts, 2004). Yöntemin üstünlüğü girişim etkililerinin ortadan kaldırılmasında büyük fayda sağlamasıdır. Ölçüme ait standart çalışma grafiği Şekil 3.47’de verilmiştir.

Şekil 3.47 Alüminyumun GFAAS ile çeşitli meyva suları, idrar ve çay örnekleri tayininde standart çalışma grafiği

Deneysel ölçüm sonuçları Çizelge 3.34’de verildiği gibidir.

Çizelge 3.34 Alüminyumun GFAAS ile çeşitli meyva suları, idrar ve çay örneklerinde tayin sonuçları çizelgesi

Örnek Orjini	Analiz Örneği	[Al] µg/L
İngiliz	Portakal	17,2 ±2,46
İngiliz	Elma	31,5 ±2,06
Türk	Vişne	1454,0 ±2,63
Türk	Şeftali	413,0
Türk	Portakal	42,5 ±3,13
İngiliz	Çay	9020,0 ±3,07
İngiliz	Sütlü Çay	9670,0
Royal Liv.Uni.Has.’de bir hastadan alınan idrar örneği	İdrar	40,0 ±2,63

Spektrometrik ölçümde olduğu gibi GFAAS yöntemi ile de alüminyum analiz örnekleri içerisinde yüksek oranlarda daha yüksek oranlarda alüminyum çay ve sütlü çayda

gözlenmiştir. Dört paralel okuma sonunda elde edilen sonuçlarda istatistiksel sapmalar %95 güven aralığında hesaplanmıştır.

İstatistiksel sapma hesabı elma suyu için aşağıdaki gibi örnekle gösterilmiştir.

$$\begin{aligned}
 [\text{Al}] \mu\text{g/L} &= x_1 = 29,56 & x_3 &= 33,6 \\
 & x_2 = 30,60 & x_4 &= 30,36 \\
 x_{\text{ort}} &= 31,045 \text{ (iki örneğin ortalaması)} \\
 S \text{ (Standart Sapma)} &= \frac{\sqrt{\sum (x_i - x_{\text{ort}})^2}}{\sqrt{n-1}} & (3.1)
 \end{aligned}$$

olarak hesaplanmış, $S=1,76$ bulunmuştur.

Güven Aralığı : $\mu = x_{\text{ort}} \pm t \cdot S/(n)^{1/2}$ formülünden hesaplanarak elde edilmiştir.

x_{ort} = Elde edilen ölçüm sonuçları ortalaması

$t_{\text{tablo}}(\%95 \text{ için}) = 2,35$ olarak alınmıştır.

Dolayısıyla sonuçlar çizelgede belirtilmiş olan bu aralıklarda güvenilirdir.

3.2.4 Alüminyumun ICP-OES Metodu ile Çeşitli Meyva Suları, İdrar ve Çay Örneklerinde Tayini

Alüminyumun ICP-OES yöntemi ile tayini için Warrington, İngiltere’de yer alan INEOS Silicas Limited Şirketinde bulunan VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES, örnek hazırlama ünitesi Varian SPS 5, Semi-Quant yazılım programlı ICP-OES cihazı kullanılmış ve bunun için İngiliz meyva suları (saf portakal suyu ve elma suyu), Türk orijinli meyva suları (şeftali, portakal ve vişne suyu), çay, sütlü çay ve idrar örneklerinde çoklu element analizi yapılmıştır. Şekil 3.48’de alüminyuma ait standart çalışma grafiği verilmiştir.

Şekil 3.48 ICP-OES standart çalışma grafiği

Deneysel çalışma sonuçları ise Çizelge 3.35’de verilmiştir.

Çizelge 3.35 Alüminyumun ICP-OES metodu ile çeşitli meyva suları, idrar ve çay örneklerinde tayin çizelgesi

Örnek Orjini	Analiz Örneği	[Al] mg/L
İngiliz	Portakal	0,15
İngiliz	Elma	0,00
Türk	Vişne	1,4
Türk	Şeftali	0,2
Türk	Portakal	0,0002
İngiliz	Çay	9,87
İngiliz	Sütlü Çay	8,51
Royal Liv.Uni.Has.’de bir hastadan alınan idrar örneği	İdrar	0,03

Deney sonuçlarında görüldüğü gibi ICP-OES ile ölçüm sonucuna göre örnekler içerisinde en yüksek alüminyum çay içerisinde bulunmaktadır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Alüminyumun Spektrometrik Yöntemle Tayini

4.1.1. Alüminyumun Spektrometrik Yöntemle Tiron Ajanı ile Tayini

- Şekil 3.7-Şekil 3.11’deki grafiklerde elde edilen sonuçlardan sitrik asit varlığında alüminyumun tironla kompleks oluşturduğu, sitrik asitin alüminyumla tironun kompleksleşmesine etki etmediği ancak kompleksleşmede azaltıcı bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Alüminyumun tironla kompleksleşmesinin daha önce Şekil 2.4’ de verildiği üzere pH 6- 7 dolaylarında daha iyi verimde gerçekleşmesinden dolayı sitratın ortamın pH’ını düşürerek bu verimi azaltıcı role sahip olabileceği düşünülmüştür. Aynı şekilde diğer organik anyonların da verimi düşürücü etkilerinde bu durumun gerçekleşebileceği düşünülmüştür.
- Maltol varlığında alüminyumun tiron ile tayininde Şekil 3.12-Şekil 3.16’da elde edilen grafik sonuçlarından görülebileceği üzere maltollu alüminyum çözeltilerinin spektrometrik ölçüm absorbanları belirgin bir artış göstermemekte ve maltolun

spektrometrik ölçümde alüminyum tiron kompleksleşmesine pozitif bir etkisi olmadığı gözlenmektedir.

- Şekil 3.17’de spektrometrik ölçümü tiron ajanı ile alınan alüminyumlu (-) epikatekin çözeltisinin absorbansında çok belirgin bir değişim gözlenmemiştir. (-) epikatekinli alüminyum çözeltisine tiron eklendiğinde absorbansta değişim olmamasından, epikatekinin tironun alüminyumla kompleksleşmesine etki etmediği saptanmıştır
- (-) Epigalokatekinin tironla alüminyumun bağlanmasına etkisinin incelenmesinde de Şekil 3.18’deki sonuç elde edilmiş ve (-) epigalokatekinin de (-) epikatekine benzer bir davranış gösterdiği gözlemlenerek tiron alüminyum kompleksleşmesinde etki eden bir rol oynamadığı tesbitine varılmıştır.
- Al-laktat çözeltisinin spektrometrik ölçümü Şekil 3.20’de görüldüğü gibi absorbansında bir artış gösterecek şekildedir. Bu grafik Şekil 3.19’da verilmiş olan Al-tiron kompleksi standart çalışma grafiği ile paralel bir davranış göstermemiştir. Bunun tesbiti t testi ile yapılmıştır.

Buna göre iki alüminyumlaktat-tiron çözeltileri absorbans grafiği ile üç Al-tiron standart çalışma grafiklerinin eğim değerlerinden hareketle ortak standart sapmalar hesaplanır ve bu hesaplanan standart sapma ile bir t değerine ulaşılır. Bu ‘t’ değeri çift taraflı ‘t’ testi tablosunda belirtilen o serbestlik derecesindeki değerden daha küçük olduğunda ‘partalellik var’, daha büyük olduğunda ise ‘paralellik yoktur’ denir. Çizelge 3.36’da Al-laktat için ele alınan eğim değerleri ile hesaplanan standart sapma ve t değerlerine ait çizelge verilmiştir.

Çizelge 3.36 Al-laktat ve Al çözeltileri için tiron ile oluşturulan grafik eğim değerleri

[Al] Eğim değerleri	[Al-laktat] Eğim değerleri	Standart Sapma	t_{hesap}	t_{tablo}
$m_1=0,913$	$m_1=0,751$	$S_1=9,90 \times 10^{-3}$	23,34	3,18
$m_2=0,927$	$m_2=0,759$	$S_2=6,12 \times 10^{-3}$		
	$m_3=0,763$			

S_1 : Al-tiron çözelti grafiklerine ait standart sapma ([Al] için verilen m_1 ve m_2 değerlerinden hesaplanan)

S_2 : Alüminyumlaktat-tiron çözelti grafiklerine ait standart sapma ([Al-laktat] için verilen m_1 , m_2 ve m_3 değerlerinden hesaplanan)

Burada önce [Al] ve [Al-laktat] çözeltileri için standart sapmalar hesaplanıp ortak bir standart sapmaya geçilir. Bu 3.2'deki formülle hesaplanır:

$$S^2 = \frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{(n_1+n_2-2)} \quad (3.2)$$

Hesaplanan bu ortak standart sapma ile 3.3'deki formül ile elde edilen bir t değeri bulunur:

$$T_{\text{hesaplanan}} = \frac{[m_{1\text{ort}} - m_{2\text{ort}}]}{\sqrt{S^2(1/n_1 + 1/n_2)}} \quad (3.3)$$

Yapılan çalışmada Al-laktat, Al-asetat ve Al-asetil asetonatın tiron ve PCV ile tayininde %95 güven aralığında çift taraflı t tablosundan $t_{\text{tablo}} = 3,18$ değeri belirlenmiş ve baz alınmıştır. Al-tiron için üç grup hazırlanan çözelti standart çalışma grafikleri, alüminyumlaktat-tiron için de iki grup hazırlanan çözelti standart çalışma grafikleri esas alındığından serbestlik derecesi (n_1+n_2-2) formülünden 3 olarak belirlenmiştir.

Dolayısıyla Al-laktat için hesaplanan t değeri tablo değerinden daha büyük çıkmış, standart çalışma grafiğine paralellik olmadığı sonucuna varılmıştır. Al-laktat bileşiğinin tironla tayininde laktatın girişim yapabileceği düşünülmüştür.

- Şekil 3.21'de gösterilen örnek alüminyum asetat-tiron çözelti grafiğinin de Al-tiron standart çalışma grafiğine paralelliği incelenmiştir. Al-laktat ile tironun incelenmesinde açıklanan t testi Al-asetat ve asetilasetonat için de uygulanmış ve Al-asetat bileşikleri için grafiklerin eğim değerleri Çizelge 3.37'de verilmiştir.

Çizelge 3.37 Al-asetat ve Al çözeltileri için tiron ile oluşturulan grafik eğim değerleri

[Al] Eğim değerleri	[Al-asetat] Eğim değerleri	Standart Sapma	$t_{\text{hesap.}}$	t_{tablo}
$m_1=0,694$	$m_1=0,751$	$S_1=0,02$	4,34	3,18
$m_2=0,723$	$m_2=0,759$	$S_2=5,43 \times 10^{-3}$		
	$m_3=0,763$			

Çizelge 3.37'de belirtilmiş olduğu gibi alüminyum asetat bileşiği de laktatın davrandığı karakterde hareket etmiş ve kalibrasyon grafiğine paralel seyretmemiştir.

Buradan, asetatın alüminyum-tiron kompleksinin bağlanmasında etkisi olduğu tesbit edilmiştir.

- Asetilasetonatın da etkisi aynı t testiyle incelenmiş ve sonuçları Çizelge 3.38’de verilmiştir.

Çizelge 3.38 Al-A. tonat ve Al çözeltileri için tiron ile oluşturulan grafik eğim değerleri

[Al] Eğim değerleri	[Al-Aa.tonat] Eğim değer.	Standart S.	$t_{\text{hesap.}}$	t_{tablo}
$m_1=2,210$	$m_1=0,751$	$S_1=4,24 \times 10^{-3}$	7631,5	3,18
$m_2=2,204$	$m_2=0,759$	$S_2=5,03 \times 10^{-3}$		
	$m_3=0,763$			

Asetilasetonatın da laktat ve asetatı olduğu gibi tironla tayinde girişim yapabildiği düşünülmüş, alüminyumu yeterince bırakmadığı öngörülerek Al-tiron bağlanmasına etki gösterdiği gözlenmiştir.

4.1.2 Alüminyumun Spektrometrik Yöntemle PCV Ajanı ile Tayini

- Şekil 3.24’de gözlemlenebileceği gibi PCV eklenen alüminyum-sitrat çözeltilerinin absorbansında azalma gözlenmiştir. Buna göre, sitrik asitin tiron ile alüminyumun bağlanmasında olduğu gibi PCV ile bağlanmasına pozitif bir etki etmediği gözlenmiştir.
- Alüminyum-maltol çözeltilerine eklenen PCV kompleksleştirme ajanının davranışının gözlemlenmesinde Şekil 3.25’deki sonuç grafiği elde edilmiş, burada PCV ile spektrometrik ölçüm sonucu alüminyum-maltol çözeltilerinin absorbansında belirgin bir değişim gözlenmemiş ve maltolun PCV varlığında alüminyumla PCV’nin kompleksleşmesine pozitif etki göstermediği gözlenmiştir.
- Al-laktat çözeltilerinin PCV ile spektrometrik ölçüm absorbanslarında çok küçük bir artış gözlendiği ortaya çıkmaktadır. Al-laktat çözeltisinin tiron ile incelenmesinde uygulanan t testinde aktarıldığı gibi bu uygulama PCV ile incelenmesinde de yapılmıştır ve Çizelge 3.39’da Al-asetat ve Al çözeltileri için grafiklere ait eğim değerleri ile hesaplanan t değeri verilmiştir.

Çizelge 3.38 Al-laktat ve Al çözeltileri için tiron ile oluşturulan grafik eğim değerleri

[Al] Eğim değerleri	[Al-laktat] Eğim değerleri	Standart Sapma	$t_{hesap.}$	t_{tablo}
$m_1=0,136$	$m_1=0,267$	$S_1=0,0718$	4,52	3,18
$m_2=0,104$	$m_2=0,310$	$S_2=0,29$		
	$m_3=0,436$			

Uygulanan t testinde standart çalışma grafiklerine bir paralellik gözlenmemiş, laktatın PCV nin alüminyum ile kompleksleşmesine etki ettiği, kompleksleşmeyi azaltıcı yönde davrandığı sonucuna varılmıştır.

- Al-asetat çözeltileri için uygulanan t testine ve eğim değerlerine ait değerler Çizelge 3.39'da verilmiştir.

Çizelge 3.39 Al-asetat ve Al çözeltileri için tiron ile oluşturulan grafik eğim değerleri

[Al] Eğim değerleri	[Al-asetat] Eğim değer.	Standart Sapma	$t_{hesap.}$	t_{tablo}
$m_1=0,053$	$m_1=0,267$	$S_1=0,45 \times 10^{-1}$	37,05	3,18
$m_2=0,118$	$m_2=0,310$	$S_2=0,87 \times 10^{-2}$		
	$m_3=0,436$			

Al-asetat çözeltisindeki alüminyumun PCV ile kompleksleşmek üzere bileşikten ayrılmadığı sonucuna varılarak alüminyumun PCV ile spektrometrik tayininde asetatin girişim yapabileceği gözlenmiştir.

- Al-asetilasetonat çözeltileri için uygulanan t testine ve eğim değerlerine ait değerler Çizelge 3.40'da verilmiştir.

Çizelge 3.40 Al-asetilasetonat ve Al çözeltileri için tiron ile oluşturulan grafik eğim değerleri

[Al] Eğim değerleri	[Al-Aa.tonat] Eğim değerleri	Standart S.	$t_{hesap.}$	t_{tablo}
$m_1=0,081$	$m_1=0,267$	$S_1=12,7 \times 10^{-3}$	4,48	3,18
$m_2=0,063$	$m_2=0,310$	$S_2=53,76 \times 10^{-6}$		
	$m_3=0,436$			

PCV ile Al-asetilasetonat çözeltilerinin spektrometrik ölçüm aborsbanlarında belirgin bir artış gözlenmemiş ve alüminyumun asetilasetonata ilgisinin PCV'ye göre daha fazla olabileceği sonucuna varılmıştır.

4.2. Alüminyumun Kromotografik Yöntemle Belirlenmesi

Alüminyum biyozararlılığı olan bir element olmakla birlikte daha düşük pH'larda toksitesi yüksek formlar oluşturmaktadır. Bu formların önemli miktarları bulunduğu matrise göre çeşitli olumsuzluklara sebep olabilmektedir. Toprak kimyasındaki olumsuz etkileriyle zirai üretimde düşüşe, orman yapısının zarara uğrayabilmesine ve suda yaşayan bazı canlı ve balıkların ölümüne sebep olabilmektedir (Drabek, 2005). Vücuda, asit yağmurlarıyla toprağa karışarak ve buradan yediğimiz besinlerle, çeşitli içeceklerle alınabilen alüminyum, insan serumunda Al-sitrat, Al-fosfat gibi kompleksleri halinde bulunabilmektedir (Sandz-Medel, 2001).

Dolayısıyla vücudumuzda da çeşitli türleriyle yer alabilen alüminyumun formlarının aydınlatılabilmesi ile ilgili kromotografik sistemde yapılan çalışmalarda çeşitli yorumlar yapılmış, bu kapsamda bulunduğu pH'a göre değişik formlar alan alüminyumun pH'a bağlı olarak hidroksil iyonlarıyla kompleksler oluşturmaya bağlı türler verebildiği ortaya konulmuştur. Alüminyum, 'serbest' Al^{3+} (serbest anlamı; Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$), $Al(Y)^{2+}$ ve $Al(X)_2^+$ şeklinde formlar oluşturur. Kromotografik sistemde bu formların farklı alıkonma zamanlarında oluşması ile birbirlerinden ayrılması mümkündür. Buna göre 6-8,5 dakika aralıklarında oluşan piklerin 'serbest' Al^{3+} olduğu, 2,5- 4,5 dakikalar arasında oluşan piklerin $Al(Y)^{2+}$ içerdiği ve ilk oluşan 1,5-2,5 dakika aralığındaki piklerin de $Al(X)_2^+$ formunda olduğu bu konuda yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Drabek, 2005; Whitten, 1992). pH 3 dolayında alüminyum 'serbest' halde bulunmakta, hidrat iyonları suda yer almaktadır. 'Serbest' Al^{3+} bunlar içerisinde en zararlı alüminyum türlerini temsil etmektedir (Drabek, 2005).

Buradan hareketle bu çalışmada Şekil 40-42 kromotogramlarında 7,5. dakika dolaylarında oluşan en zararlı Al^{3+} formu gözlenmiş, bulunduğu pH'a göre alüminyumun aldığı formlar aydınlatılmıştır. Düşük pH'larda toksitliği yüksek olan serbest alüminyuma rastlanmış, bunun literatür ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.40'da artan sitrik asit miktarına bağlı olarak oluşan Al^{3+} pikinde azalma gözlemlenmiş, sabit konsantrasyonda alüminyum çözeltilerine artan oranda eklenen sitrik asitin alüminyumun konsantrasyonunu azalttığı sonucuna varılmıştır. Bu gözlem spektrometrik ölçümle de uyum göstermiş, sitratin artan konsantrasyonunun alüminyumla tironun kompleksleşmesini azaltıcı rolde davrandığı gözlenmiştir. Bu, ortamın artan sitrat miktarıyla daha çok asitleşmesinden ve buna bağlı olarak pH'taki düşüşten ya da artan

sitrat miktarının daha fazla alüminyum tutarak Al-sitrat kompleksini oluşturmamasından kaynaklanabilmektedir.

Şekil 3.41’de görüldüğü gibi artan alüminyum laktat konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan Al^{3+} formu miktarı artmıştır. Alüminyumun bu pH’da bileşikten artan konsantrasyonunda daha fazla ayrıldığı düşünülmüştür.

Şekil 3.42’de pH 2,5’te HPIEC sisteminde incelenen Al-asetilasetonat çözeltisinin, üç farklı alüminyum formuna ayrıldığı görülmüş; $Al(Y)^{2+}$, $Al(X)_2^+$ ve Al^{3+} formları oluşmuştur. Artan konsantrasyonlarda oluşan formların miktarında ayrılma gözlenmiş, bileşiğin artan konsantrasyonunda alüminyum daha fazla bıraktığı düşünülmüştür.

Şekil 3.43-Şekil 3.46’da bazı meyva sularında alüminyumun formları incelenmiş, biyozararlılığı daha yüksek Al^{3+} formu araştırılmıştır. Bu amaçla alüminyum çözeltisi eklenerek ve eklenmeden kromatografik olarak incelenen çilek ve portakal suyu çözeltilerinde; alüminyumsuz olanlarda sadece $Al(Y)^{2+}$, $Al(X)_2^+$ türlerine rastlanmış, alüminyum eklendiğinde Al^{3+} formu da bu formların yanında gözlenmiştir. Sonuç olarak incelenen çilek ve portakal sularında daha toksik formlar oluşturan Al^{3+} ’e rastlanmamıştır.

4.3 GFAAS ve ICP-OES Yöntemleriyle Alüminyumun Belirlenmesi

GFAAS ve ICP-OES yöntemleriyle alüminyum çeşitli meyva suları, idrar ve çay örneklerinde incelenmiş vişne, çay ve idrar örnekleri için yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu ölçümlerde çay ve sütlü çay örneklerinde daha yüksek oranlarda alüminyuma rastlanmıştır. Bu örneklerde yapılan ICP-OES çoklu element analizi ve GFAAS ölçümlerindeki farklılıklarda ICP-OES yönteminden kaynaklanan girişim etkilerinin sebep olabileceği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

Akcin, G., (2006) , Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı Programı, 'Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Ders Notları'.

Alltech Application Note #A0008, (1998), 'Determination of Aluminium by Ion Chromatography'.

Amorim de, F.R., Bof, C., Franco, B.M., Silva, J.B.B. ve Nascentes, C.C., (2006), 'Comparative Study of Conventional and Multivariate Methods for Aluminum Determination in Soft Drinks by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry', *Microchemical Journal*, 82:168-173.

Beatty, R.D. ve Kerber, D.J., (1998), 'Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry', Perkin Elmer Instruments Book.

Becaria, A., Lahiri, D.K., Bondy, S.C., Chen, D.M, Hamadeh, A., Li, H., Taylor, R. ve Campbell A., (2006), 'Aluminum and Copper in Drinking Water Enhance Inflammatory or Oxidative Events Specifically in The Brain', *Journal of Neuroimmunology*, In press.

Bocca, B., Alimonti, A., Petrucci, F., Violante, N., Sancesario, G., Forte, G. ve Senofonte, O., (2004), 'Quantification of Trace Elements by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Urine, Serum, Blood and Cerebrospinal Fluid of Patients with Parkinson's Disease', *Spectrochimica Acta Part B: Atom. Spec.*, 59: 559-566

Boudot, J.P., Rouiller, J., Maitat, O., (1994a), 'Validation of An Operational Procedure for Aluminium Speciation in Soil Solutions and Surface Waters.' *Sci. Total Environ.*, 158: 237-252

Boudot, J.P., Becquer, T., Merlet, D., Rouiller, J., (1994b), 'Aluminium Toxicity in Declining Forest a General Overview with A Seasonal Assessment in A Silver Fir Forest in Vosges Mountains (France).', *Ann. For. Sci.*, 51:27-51.

Clarke, N., Danielsson, L.G. ve Sparen, A., (1996), 'Analytical Methodology For The Determination of Aluminium Fractions in Natural Fresh Waters', *Pure&Appl. Chem.*, 68:1597-1638.

Costantini, S., Giordano, R. ve Vernillo, L., (1984), 'Application of ZrC-Coated Tubes to The Determination of Aluminum in Serum by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy', *Microchemical Journal*, 30: 425-434.

Ding, X. Ve Fu, C., (1993), 'Determination of Fe(III), Al (III), Mo(VI) and W(VI) with Tetracycline by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography', *Talanta*, 40: 641-644.

Drabek, O., (2005), 'Determination of toxic aluminium forms in soil', Ph.D. Tezi, Czech University of Agriculture in Prague, Faculty of Agribiology, Food and Natural Resources

Exely, C. ve Korcahnzkina, J. (2001), 'Promotion of Formation of Amyloid Fibrils by Aluminium Adenosine Thriphosphate (AlATP).' *J. Inorganic Biochemistry* 84: 215-224.

Habehauer, G., Aqino, A., tunega, D., Gerzabek, M.H. ve Lischka, H., (2002), 'The Potential of Theoretical Calculations to Estimate the Stability of Al^{3+} -Citrate, Oxalate, and Acetate Complexes', 17th WCSS, Symposium No.7, 14-21 August, Thailand.

Hawke, D.J., Kipton, H., Powell, J. ve Simpson, S.L., (1998), 'Equilibrium Modelling of Interferences in the Visible Spectrophotometric Determination of Aluminium (III) Comparison of the Chromophores Chrome Azurol S, Eriochrome Cyanine R and Pyrocatechol Violet, and Stability Constants for Eriochrome cyanine R Aluminium Complexes', *Analytica Chimica Acta*, 319:305-314.

Jones, D.L., Prabowo, A.M. ve Kochian, L.V., (1996a), 'Aluminum-Oganic Aid Interactions in Acid Soils: II. Influence of Solid Phase Sorption on Organic-Acid-Al Complexation and Al Rhizotoxicity', *Plant and Soil*, 182: 229-237.

Jones, D.L. ve Kochian, L.V., (1996b), 'Aluminum-Oganic Aid Interactions in Acid Soils: I. Effect of Root-derived Organic Acids on the Kinetics of Al Dissolution', *Plant and Soil*, 182: 221-228.

Kılıç, E., Koseoğlu, F., Yılmaz., H., (1998) 'Enstrumantal Analiz İlkeleri', Skoog-Holler-Nieman, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Kramer, R.J., Glead, J. ve Gracey, K., (2001), 'Aluminum- Pyrocatechol Violet Reactivity with Various Complexing Agents', *Analytica Chimica Acta* 284:599-604

Lian, H., Kang, Y., Bi, S., Arkin, Y., Shao, D., Li, D., Chen, Y., Dai, L., Gan, N. Ve Tian, L., (2004), 'Direct Determination of Trace Aluminum with Quercetin by Reversed-phase High Performance Liquid Chromatography', *Talanta*, 62: 43-50

Lian, L., (1992), 'Fast Furnace Determinations of Aluminum and Iron in Bone and Soft Tissues ', *Spectrochimica Acta Part B: Atom. Spec.* 47: 239-244.

Luo, M. ve Bi, S., (2003) , ' Solid Phase Extraction-Spectrophotometric Determination of Dissolved Aluminum in Soil Extracts and Ground Waters', *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97: 173-178

Lopez, F.F., Cabrera, C., Lorenzo, M.L. ve Lopez C.M., (1998), 'Aluminium Levels in Wine, Beer and Other Alcoholic Beverages Consumed in Spain', *The Science of The Total Environment*, 220: 1-9

Martin, R.B., (1986), 'The Chemisrty of Aluminium in Food and the Environment', Royal Society of Chemistry, London.

Matsumiya, H., Iki, N. ve Miyano, S.,(2004), 'Sulfonylcalix[4]arenetetrasulfonate as Pre-column Chelating Reagent for Selective Determination of Aluminum(III), Iron(III) and Titanium(IV) by Ion-pair Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with Spectrophotometric Detection', *Talanta*, 62: 337-342.

Narin, İ., Tüzen, M. ve Soylak M., (2004), 'Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet Chelating Resin', *Talanta*, 63: 411-418

Park, C. ve Won, Cha, K., (2000), 'Spectrofluorimetric Method for Determination of Aluminium with Chromotropic Acid and Its Application to Water Samples', *Talanta*, 51: 769-774

Parker, C.A., ve Goddard, A.P., (1950), 'The Reaction of Aluminum Ions with Alizarin-3-Sulfonate, with Particular Reference to The Effect of Calcium Ions', *Analytica Chimica Acta*, 4: 517-536

Roberts, E.,(2004), *Water Aluminium Standard Operating Procedure, Version.1*
Date:02/03/04, Liverpool, UK.

Sandz-Medel, A., Ana, Soldado Cabezuelo, A.B., Milacic, R., Polak, T.B., (2002), 'The Chemical Speciation of Aluminium in Human Serum', *Coordination Chemistry Reviews*, 228:373-383

Schaedle, M., Thorton, F.C., Raynal, D.J., Tepper, H.B., (1989) 'Response of Tree Seedlings to Aluminum' *Tree Physiol.*, 103: 35-53

Schecher, W.D., ve Driscoll, C.T., (1987), 'An Evaluation of Uncertainty Associated with Aluminum Equilibrium Calculations', *Water Resour. Re.*, 23(4):525-534.

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

Themelis, D.G. ve Kika, F.S., (2006), 'Flow and Sequential Injection Methods for The Spectrofluorimetric Determination of Aluminium in Pharmaceutical Products Using Chromotropic Acid as Chromogenic Reagent', *Journal of Phar. And Biom. Anal.*, In Press.

Uehara, N., Kanbayashi, M., Hoshino, H. ve Yotsuyanagi, T., (1989), 'An Ion-pair Reversed-phase HPLC-fluorimetric System For Ultratrace Determination of Aluminium with Salicylaldehydebenzoylhydrazone', *Talanta*, 36: 1031-1035

Yokel., R.A., (2004), 'Elements and Their Compounds in The Environment, 2nd Eddition, Wiley-VCH Verlagland Gmbh&Co. KgaA. Weinheim.

Whitten, M.G., Ritchie, G.S.P., Willet, I.R., (1992), 'Forms of Soluable Aluminium in Acidic Topsisols Estimated by Ion Chromotography and 8-hydroxyquinoline and Their Correlation with Rowth of Subterrenean Clover. *Jour. Soil.Sci.*, 43: 283-293

Wieteska, E., Zioek, A., ve Drzewinska, A., (1996), 'Extraction as a Method for Preparation of Vegetable Samples for the Determination of Trace Metals by Atomic Absorption Spectrometry ', *Anal. Chimica Acta*, 330: 251-257

Xie, Z.M., Ye, Z.H., Wong, M.H., (2001), 'Distribution Characteristics of Flouride and Aluminum in Soil Profiles of an Abandoned Tea Plantation and Their Uptake by Six Woody Species.' *Environ. Int.*, 26: 341-346.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/aluminum-aluminium_e.html

[2] www.wikipedia.org/wiki

[3] <http://www.world-aluminium.org/applications/index.html>

[4] www.dojindo.com

[5] <http://www.microirrigationforum.com/new/archives/altox.html>

[6] www.kimyamuhendisi.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	19.03.1980	
Doğum Yeri	Kars	
Lise	1994-1998	Yalova Süper Lisesi
Lisans	1998-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi- Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Bilimleri Ens.	2004-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı
Staj Yaptığı Yerler		
	2001	İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi Klinik Biyokimya Laboratuvarı, İstanbul
	2002	TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze
	2003	Start Akü Fabrikası, İstanbul
	2004	Royal Liverpool Üniversite Hastanesi, Liverpool, İngiltere