

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUMUN VE KURŞUNUN BİRLİKTE
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ**

ÖZLEM ERDOĞAN

**F.B.E. Kimya Bölümü Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İkbal Koyuncu

İSTANBUL,2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTE	v
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Alüminyum	3
2.1.1 Alüminyumun Genel Özellikleri	3
2.1.2 Alüminyumun Doğada Bulunuşu	6
2.1.3 Alüminyumun Türlendirilmesi	7
2.1.4 Alüminyum Kullanım Alanları	10
2.1.5 Alüminyumun Alaşımları	11
2.1.6 Alüminyumun Toksik Özelliği ve Çevreye Etkisi	12
2.1.7 Alüminyumun Analizi	12
2.1.7.1 Alüminyumun Ayırma Yöntemleri	13
2.1.7.1.a Çöktürme Yöntemi	13
2.1.7.1.b Ekstraksiyon Yöntemi	14
2.1.7.1.c İyon Değiştirme Yöntemi	14
2.1.7.2 Alüminyumun Tayin Yöntemleri	16
2.1.7.2.a UV - Vis Spektrofotometrik Yöntemler	16
2.1.7.2.b Kullanılan Diğer Yöntemler	22
2.2 Kurşun	28
2.2.1 Kurşunun Genel Özellikleri	28
2.2.2 Kurşunun Doğada Bulunuşu	28
2.2.3 Kurşunun Kullanım Alanları	29
2.2.4 Kurşunun Alaşımları	29
2.2.5 Kurşunun Toksik Özelliği ve Çevreye Etkisi	30
2.2.6 Kurşunun Analizi	30
2.2.6.1 Kurşunun Ayırma Yöntemleri	30
2.2.6.1.a Ekstraksiyon Yöntemi	30
2.2.6.1.b Çöktürme Yöntemi	31
2.2.6.1.c İyon Değiştirme Yöntemi	31
2.2.6.2 Kurşunun Tayin Yöntemleri	32
2.2.8.2.a UV - Vis Spektrofotometrik Yöntemler	32
2.2.8.2.b Kullanılan Diğer Yöntemler	33
2.3 Ksilen Oranj (XO) ve Genel Özellikleri	36
2.4 UV - Spektrofotometrisi ve Türev Spektrofotometrisi	38
2.5 Yüzeysel Aktifler Maddeler	41

2.5.1	Setil Piridinyum Bromür	41
3	DENEYSEL BÖLÜM	42
3.1	Kullanılan Cihazlar, Kimyasallar ve Çözeltiler.....	42
3.1.1	Aletler	42
3.1.2	Kimyasallar.....	42
3.1.3	Çözeltiler	43
3.2	Uygulanan Yöntemler	45
3.2.1	Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayini	45
3.2.1.1	Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayini İçin Dalga Boyu Seçimi	45
3.2.1.2	Alüminyum Tayininde Tampon ve pH Etkisi	47
3.2.1.3	Alüminyum Tayininde Konsantrasyon Etkisi	50
3.2.1.4	Alüminyum Tayininde Bekletme Süresinin Etkisi.....	51
3.2.1.5	Alüminyum Tayininde Sıcaklığın ve Bekletme Süresinin Etkisi.....	52
3.2.1.6	Alüminyum Tayininde Metal İyonlarının Bozucu Etkisi	53
3.2.1.7	Alüminyum Tayininde F ⁻ İyonun Etkisi.....	57
3.2.1.8	Alüminyumun Tayininde Kurşun Spektrumunun Önemi	58
3.2.1.9	Alüminyum Tayininde Ölçü Eğrisinin Hazırlanması.....	59
3.2.1.10	Kurşun Tayininde pH Etkisi.....	61
3.2.1.11	Kurşun Tayininde Konsantrasyon Etkisi.....	62
3.2.1.12	Kurşun Tayininde Sıcaklığın Etkisi.....	63
3.2.1.13	Kurşun Tayininde Bekletme Süresinin Etkisi	64
3.2.1.14	Kurşun Tayininde F ⁻ İyonun Etkisi	65
3.2.1.15	Kurşun Tayininde Ölçü Eğrisinin Hazırlanması	66
3.2.1.16	NaF'lu Ortamda Kurşun Tayini ile NaF'suz Ortamda Kurşun Tayinin Karşılaştırılması	68
3.2.2	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile (AAS) Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayini.....	69
3.2.2.1	AAS ile Alüminyum Tayini	69
3.2.2.2	AAS ile Kurşun Tayini.....	69
3.2.3	Sentetik Örnek Çalışması	70
3.2.4	AAS Yöntemi ile Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Tayini Yönteminin Karşılaştırılması.....	71
3.2.5	Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Yüzey Aktif Madde Varlığında Spektrofotometrik Tayini	72
3.2.5.1	Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayininde Dalga Boyu Seçimi	72
3.2.5.2	Alüminyum Tayininde pH Etkisi	73
3.2.5.3	Alüminyum Tayininde Konsantrasyon Etkisi	74
3.2.5.4	Alüminyum Tayininde Yüzey Aktif Madde Etkisi	75
3.2.5.5	Alüminyum Tayininde Bekletme Süresinin Etkisi.....	76
3.2.5.6	Alüminyumun Tayininde Kurşun Spektrumunun Önemi	77
3.2.5.7	Alüminyum Tayininde Ölçü Eğrisinin Hazırlanması.....	78
3.2.5.8	Kurşun Tayininde pH Etkisi.....	80
3.2.5.9	Kurşun Tayininde Konsantrasyon Etkisi.....	81
3.2.5.10	Kurşun Tayininde Yüzey Aktif Madde Etkisi.....	82
3.2.5.11	Kurşun Tayininde Bekletme Süresinin Etkisi	83
3.2.5.12	Kurşun Tayininde Ölçü Eğrisinin Hazırlanması	84
3.2.6	Sentetik Örnek Çalışması	86
3.2.7	Çay Örneği Analizi.....	86
3.2.7.1	Örnek Hazırlama	86
3.2.7.2	Çay Örneğinde Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayini	87

3.2.7.2.a	Çay Örneğinde Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayini	87
3.2.7.2.b	Çay Örneğinde Alüminyum ve Kurşunun Yüzey Aktif Madde Varlığında Birlikte Tayini	87
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
4.1	Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayini	89
4.2	Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Yüzey Aktif Madde Varlığında Spektrofotometrik Tayini	91
KAYNAKLAR.....		93
ÖZGEÇMİŞ.....		100

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
°C	Celsius derecesi
C _a	Yüzey aktif madde konsantrasyonu
C _o	n – oktanoldaki konsantrasyon
K _{ow}	Dağılma sabiti
t ₀	0. dakika
t ₃	3. dakika
λ _{em}	Emisyon dalga boyu
g	Gram
l	Işık yolu
c	Konsantrasyon
[]	Konsantrasyon miktarı
L	Litre
µg	Mikrogram
µl	Mikrolitre
mg	Miligram
ml	Mililitre
ppm	Milyonda kısım
ε	Molar absorptivite (epsilon)
M	Molarite
ng	Nanogram
nm	Nanometre
pK	Oluşum sabiti
cm	Santimetre
S	Standart sapma
d ⁿ	n. türev
%	Yüzde
λ _{ek}	Uyarılma dalga boyu
%S	Varyans katsayısı

KISALTIMA LİSTESİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AMS	Hızlandırıcı kütle spektroskopisi
FI	Akış enjeksiyonu
FAAS	Alev atomik absorpsiyon spektroskopisi
HEDTC	Bis (2 – hidroksetil) ditiyokarbamat
C	(+) – katekin
CAS	Kromazol S
CALKS	Kromazol KS
CDTA	5' – kloro – 5 – dodesil – 2, 4, 2' - trihidroksiazobenzen
CMAB	7 - 1- (2 – karbometiloksianilino) - 1 (fenil) – metilkinolin – 8 - ol
CPE	Bulanıklık noktası
CPB	Hekzadesil piridinyum bromür
CPC	Hekzadesil piridinyum klorür
CTAB	Hekzadesilmetilamonyum bromür
CTMAC	Setiltrimetilamonyum klorür
CV	Katekol
dk	Dakika
DDTC	Ditiyokarbamat
EC	(-) – epikatekin
EDDHA	etilendiamin – N, N' – bis (2 – dihidroksifenilasetik asit)
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
egc	(-) - epigalokatekin
egcg	(-) – epigalokatekin galat
ER	Eriokrom siyanin R
ETAAS	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometrisi
FAAS	Alev atomik absorpsiyon spektroskopisi
HBED	N, N' – bis (hidroksibenzil) etilendiamin
HEDTA	N – (2 – hidroksi) etilendiamintriasetik asit
HEDTC	Bis – (2 – hidroksetil) ditiyokarbamat
HMDTC	Hekzametilditiyokarbamat
HMQ	2 – metil – 8 – kinolinol
HNB	Hidroksinafnol mavisi
HOPO	3 – hidroksipiridin – 2 - on
HQ	8 – hidroksikinolin
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
LAMMA	Lazer aşındırma mikroprob kütle spektroskopisi
MECC	Misellar elektrokinetik kapiler kromatografi
METRIAP	3 – (3' , 4' – dihidroksifenilazo – 1') – 1, 2, 4 – trizol
MIBK	(Metilizobütillketon)
MS	Kütle spektrofotometrisi
NNA	Nöron aktivasyon analizi
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PAN	1 – (2 – piridilazo) – 2 - nafnol
PAR	[4 – (2 – piridilazo) resorsinol
KCR	Eriokrom siyanin R
OES	Optik emisyon spektroskopisi
PCV	Pirokatekol viyolesi
RRS	Rezonans Rayleigh ışıması
TAN	1 – (2 – tiyazolilazo) – 2 – naftol
TTA	Tenoniltrifloraseton

TRIAP 3 – (3', 4' – dihidroksifenilazo – l') – 5 - 1, 2, 4 – trizol
XO Ksilen oranj

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bazik organik vericilerin fonksiyonel grup yapıları ve kimyasal adları.....	6
Şekil 2.2	Alüminyum türlerinin özet şeması.....	7
Şekil 2.3	$-\log[H^+]$ 'nın fonksiyonu olarak XO'nun Al^{3+} iyonu için başlıca türlerinin dağılımı	9
Şekil 2.4	$-\log[H^+]$ 'nın fonksiyonu olarak ksilen oranj için başlıca türlerinin dağılımı	9
Şekil 2.5	Ksilen oranjın yapısı	36
Şekil 2.6	Ksilen oranjın pK değerlerine göre kompleksleri ve renkleri.....	36
Şekil 2.7	Al – XO (1:2) kompleksinin yapısı.....	37
Şekil 2.8	Pb – XO (1:1) kompleksinin yapısı	37
Şekil 2.9	Pik – pik yöntemi	39
Şekil 2.10	Pik - tanjant yöntemi	40
Şekil 2.11	Pik - sıfır yöntemi	40
Şekil 2.12	CPB'nin yapısı	41
Şekil 3.1	XO komplekslerinin absorpsiyon spektrumları	45
Şekil 3.2	XO komplekslerinin 1. türev spektrumları	46
Şekil 3.3	Al – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna asetat tamponunun etkisi.....	47
Şekil 3.4	Al – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna glisin tamponunun etkisi	48
Şekil 3.5	Al – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna HCl + KCl tamponunun etkisi	48
Şekil 3.6	Al – XO (1:1) kompleksinin oluşumunda tamponların etkisi.....	49
Şekil 3.7	Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi.....	50
Şekil 3.8	Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	51
Şekil 3.9	Al – XO kompleksinin oluşumuna sıcaklık ve bekletme süresinin etkisi	52
Şekil 3.10	Al – XO kompleksinin oluşumuna Zn^{2+} iyonunun etkisi	53
Şekil 3.11	Al – XO kompleksinin oluşumuna Cu^{2+} iyonunun etkisi	54
Şekil 3.12	Al – XO kompleksinin oluşumuna Pb^{2+} iyonunun etkisi.....	55
Şekil 3.13	Al – XO kompleksinin oluşumuna Ni^{2+} iyonunun etkisi.....	56
Şekil 3.14	Al - XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonunun etkisi.....	57
Şekil 3.15	50 mg/L kurşun + 3×10^{-4} M XO spektrumu (Mavi) ve 60 mg/L kurşun çözeltisi + 3×10^{-4} M XO spektrumu (pembe)	58
Şekil 3.16	Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin absorpsiyon spektrumları.....	59
Şekil 3.17	Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin 1. türev spektrumları.....	60
Şekil 3.18	Pb –XO (1:1) kompleksinin oluşumuna pH etkisi.....	61
Şekil 3.19	Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi	62
Şekil 3.20	Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna sıcaklığın etkisi	63
Şekil 3.21	Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	64
Şekil 3.22	Pb – XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonunun etkisi	65
Şekil 3.23	Kurşun tayini için ölçü eğrisi absorpsiyon spektrumları	66
Şekil 3.24	Kurşun tayini için ölçü eğrisinin 1. türev spektrumları	67
Şekil 3.25	XO kompleksleri.....	72
Şekil 3.26	Al – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi.....	73
Şekil 3.27	Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi.....	74
Şekil 3.28	Al – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi	75
Şekil 3.29	Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	76
Şekil 3.30	50 mg/L kurşun + $6,24 \times 10^{-4}$ M + 3×10^{-4} M XO spektrumu	77
Şekil 3.31	Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin absorpsiyon spektrumları.....	78
Şekil 3.32	Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin 1.türev spektrumları.....	79
Şekil 3.33	Pb – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi.....	80
Şekil 3.34	Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi	81
Şekil 3.35	Pb – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi.....	82
Şekil 3.36	Pb – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi	83

Şekil 3.37	Kurşun tayini için ölçü eğrisinin absorpsiyon spektrumları	84
Şekil 3.38	Kurşun tayini için ölçü eğrisinin 1. türev spektrumları	85

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Alüminyumun, $Al(OH)_3(s)$ ile dengede olan çözünmüş kationik türlerinin farklı pH' lardaki toplamının dağılımı.....	7
Çizelge 2.2 Alüminyum ksilen oranla $25^{\circ} C'$ de reaksiyon oluşum sabitleri.....	8
Çizelge 2.3 Alüminyum bileşiklerinin kullanım alanları	10
Çizelge 2.4 Kurşun bileşiklerinin kullanım alanları	29
Çizelge 3.1 Tampon çözeltiler	43
Çizelge 3.2 Al – XO (1:1) kompleksinin oluşumunda tamponların etkisi	49
Çizelge 3.3 Al - XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi	50
Çizelge 3.4 Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi	51
Çizelge 3.5 Al – XO kompleks oluşumuna sıcaklık ve bekletme süresinin etkisi	52
Çizelge 3.6 Al – XO kompleksinin oluşumuna Zn^{2+} iyonun etkisi	53
Çizelge 3.7 Al – XO kompleksinin oluşumuna Cu^{2+} iyonun etkisi	54
Çizelge 3.8 Al – XO kompleksinin oluşumuna Pb^{2+} iyonun etkisi	55
Çizelge 3.9 Al – XO kompleksinin oluşumuna Ni^{2+} iyonun etkisi	56
Çizelge 3.10 Al – XO kompleksinin oluşumuna Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının etkisi	56
Çizelge 3.11 Al – XO kompleksinin oluşumuna F^{-} iyonun etkisi	57
Çizelge 3.12 Alüminyumun tayini için ölçü eğrisinin 580 nm 'deki $^1D_{580}$ değerleri	60
Çizelge 3.13 Alüminyum tayini için ölçü eğrisine ait parametreler	61
Çizelge 3.14 Pb- XO (1:1) kompleksinin oluşumunda pH etkisi	61
Çizelge 3.15 Pb - XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi.....	62
Çizelge 3.16 Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna sıcaklığın etkisi.....	63
Çizelge 3.17 Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi	64
Çizelge 3.18 Pb – XO kompleksinin oluşumuna F^{-} iyonun etkisi.....	65
Çizelge 3.19 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin 580 nm 'deki absorbans değerleri.....	67
Çizelge 3.20 Kurşun tayini için ölçü eğrisine ait parametreler.....	67
Çizelge 3.21 NaF'lu ortamda ve NaF'suz kurşun tayinin absorbans değerleri ve verimi.....	68
Çizelge 3.22 Alüminyum tayininde kullanılan AAS parametreleri.....	69
Çizelge 3.23 Kurşun tayininde kullanılan AAS parametreleri	69
Çizelge 3.24 Sentetik karışımlarda 10, 30 ve 50 mg/L kurşun ile 2 mg/L ve 3,5 mg/L alüminyumun tayini.....	70
Çizelge 3.25 Sentetik karışım 3 mg/L alüminyumla 40 mg/L arasındaki kurşunun tayini	71
Çizelge 3.26 Alüminyumun ve kurşunun birlikte tayin yöntemi ile AAS yönteminin F –test karşılaştırılması.....	71
Çizelge 3.27 Al – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi	73
Çizelge 3.28 Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi	74
Çizelge 3.29 Al – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi.....	75
Çizelge 3.30 Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi	76
Çizelge 3.31 Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin 1. türev değerleri	79
Çizelge 3.32 Alüminyum tayini için ölçü eğrisine ait parametreler	79
Çizelge 3.33 Pb – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi	80
Çizelge 3.34 Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi	81
Çizelge 3.35 Pb – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi.....	82
Çizelge 3.36 Pb– XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi.....	83
Çizelge 3.37 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin $^1D_{606}$ değerleri.....	85
Çizelge 3.38 Kurşun tayini için ölçü eğrisine ait parametreler.....	85

Çizelge 3.39	Sentetik karışımlarda 5; 10 ve 15 mg/L kurşun ile 0,5; 1,5 ve 2 mg/L alüminyum tayini	86
Çizelge 3.40	Çay örneğindeki alüminyumun tayini	87
Çizelge 3.41	Çay örneğindeki kurşunun tayini.....	87
Çizelge 3.42	Çay örneğindeki alüminyumun tayini	88
Çizelge 3.43	Çay örneğindeki kurşunun tayini.....	88

ÖNSÖZ

Tez çalışması uzun ve emek isteyen zorlu bir yoldur. Bu yolda, en başta bilgisini, sabrını ve becerisini benden esirgemeyen saygı değer bilim insanı canım hocam Yrd. Doç. Dr. İkbâl Koyuncu'ya, her konuda sorularımı sabırla yanıtlayan Prof. Dr. Mahmure Üstün Özgür'e, kimyasal malzeme sağlamada yardımcı olan Öğrt. Gör. Dr. Basri Demiryürek'e ve Necati Gümüş'e, her zaman yanımda olan aletli analiz lab. görevlisi Sayın Karabey Eroğlu'na, bilgi ve doküman toplamada bana yardım eden sevgili teyzem Koç Üniversitesi öğretim üyesi Dr. Berrin Küçükcan'a, benden hiçbir zaman anlayışlarını ve desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışma süresince bana yardımcı olan bütün asistan arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Alüminyum ve kurşun günlük hayatta oldukça fazla kullanılan metallere arasındadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, kurşun ve alüminyumun canlı sistemler için toksik etkiye neden olduğunu göstermiştir. Bu yüzden, alüminyum ve kurşun tayinleri büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, alüminyum ve kurşun sulu ortamda ve yüzey aktif madde ortamında olmak üzere iki yöntem ile tayin edilmiştir. Her iki yöntemde de belirteç olarak 3 ml 1×10^{-4} M ksilen oranj kullanılmıştır.

Sulu ortamda alüminyum ve kurşunun tayininde; oluşan komplekslerin 1. türevi alındığında alüminyum için yararlı bir dalga boyu gözlenirken kurşun için gözlenemedi. Bu nedenle alüminyum tayini $^1D_{580}$ 'deki ölçülen değerlerinde yapıldı. Kurşun ise; çözeltiye NaF katılarak A_{580} 'de ölçüm yapıldı.

Alüminyum ve kurşunun birlikte tayini için tampon etkisi, sıcaklık, bekletme süresi ve bozucu metal etkisi incelendi. Kurşun içeren çözeltiler için 580 nm dalga boyunda pH 3 glisin tamponuyla bekletme yapılmadan kantitatif tayinin mümkün olduğu gözlemlendi. Al konsantrasyonu kurşun tayinine girişim yapmakta olduğu gözlemlendi. Bu etkiyi gidermek için gerekli miktarda NaF katıldı. Alüminyum ve kurşunun sulu ortamda tayin yöntemi, AAS yöntemiyle F – test kullanılarak karşılaştırıldı.

İkinci yöntemde; sulu ortamda alüminyum ve kurşun tayini katyonik yüzey aktif madde olan CPB kullanılarak yapıldı. Alüminyum tayin etmek için CPB içeren pH 3 glisin tamponuyla hazırlanan çözeltilerin 574 nm'de 1. türev değeri alındı. Kurşunu tayin etmek için ise, CPB içeren pH 3 glisin tamponuyla hazırlanan çözeltinin 606 nm'de 1. türev değeri alındı.

Standart ilave yöntemi kullanılarak geliştirilen iki yöntem sentetik su örneklerine ve siyah çay örneklerine başarıyla uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, kurşun, 1. türev, standart ilave yöntemi, CPB.

ABSTRACT

Aluminium and lead are one of the metals, which are fairly much used in the daily life. In recent years, lead and aluminium cause a toxic effect on the living systems. Therefore, determination of both of aluminium and lead is very important.

In this study, the aluminium and lead in presence of surfactant and in absence of surfactant are determined simultaneously as two methods in aqua system. Both of methods are used 3ml 1×10^{-4} M XO (xylenol orange) as a reagent.

In aqua system the determination of aluminium and lead is observed suitable wavelength for aluminium, but lead is not. Therefore, D_{580} is measured for the determination of aluminium. For the determination of lead is measured at A_{580} by adding NaF.

The simultaneous determination of aluminium and lead is investigated buffer effect, temperature, waiting time and interference effect. The determination of lead solution at 580 nm in pH 3 glycine buffer without waiting, quantitatively is observed. The concentration of aluminium is caused interference on the determination of lead. Therefore, NaF is added for the interference. In aqua system the simultaneous determination of aluminium and lead in absence of surfactant method is compared with AAS method by using F – test.

In second method, CPB is used the simultaneous determination of aluminium and lead in presence of surfactant as a cation surfactant in aqua system. For the determination of aluminium, the solution is measured the first order derivative at 574 nm which is prepared in pH 3 glycine buffer. For lead is also measured the first order derivative at 606 nm.

Both of two methods are successfully applied to the synthetic samples and the dark tea samples

Keywords: Aluminium, lead, first order derivative, standard addition method, CPB.

1. GİRİŞ

Alüminyum ve kurşunun kullanımı teknolojinin ilerlemesiyle oldukça artmıştır. Son yıllarda geliştirilen yöntemler, alüminyum ve kurşunun birlikte bulunduğu ortamlarda kolaylıkla tayin edilebileceğini göstermiştir. Bu tayin yöntemlerin en başında spektrofotometrik yöntemler gelmektedir. Günümüzde kullanılan ICP-MS, AAS gibi spektrofotometrik yöntemler çok tercih edilmesine rağmen kullanılan maddelerin temini, örnek hazırlamadaki zorluklar, aletlerin pahalı olması gibi dezavantajlar bulunmaktadır. Bu da kolay ve ucuz bir yöntem olan UV – Vis spektrofotometrisi tercih edilmesine neden olmaktadır. UV –Vis spektrofotometrisi ile yapılan çalışmaların hassas olması istenmektedir. Bu nedenle; birçok değişik hesaplama yöntemleri uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, alüminyum ve kurşun bir arada bulunduğu sulu ortamda ve yüzey aktif madde varlığında ön ayırma işlemi yapılmaksızın spektrofotometri ve türev spektrofotometri ile tayin edilmesi amaçlandı. Araştırmada, ksilen oranjın metallerle verdiği komplekslerden yararlanıldı.

Sulu ortamda alüminyum tayini için türev spektrofotometrisi kullanıldı. Bu amaçla, alüminyum konsantrasyonu 1,4 mg/L olan pH 2 – 4 arasında olacak şekilde; asetat, KCl+ HCl ve glisin tamponu ortamında çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerde tamponların etkisi incelendi ve absorbans spektrumları alındı. Bunlar arasından pH 3 glisin tamponun daha uygun olduğu görüldü. pH 3'te Al – Pb karışımlarının 580 nm dalga boyunda 1. türev spektrumu alındığında kurşunun türev değerinin 0 olduğu bulundu. Alüminyum tayini için 0,5 – 4 mg/L konsantrasyon aralığında standart çözeltiler hazırlandı ve $^1D_{580}$ değerleri okundu. Bu değerlere ait doğru denklemi en küçük kareler yöntemiyle hesaplandı. Alüminyumun kurşun varlığında tayini için pH, sıcaklık, bekletme süresi, kurşun metalinin konsantrasyon etkisi, NaF etkisi ve bozucu yabancı metallerin etkileri incelendi.

Kurşunun ksilen oranjla çalışma koşullarını belirledikten sonra kurşun tayini iki ortamda incelendi. Birincisinde, kurşun tayini için ortama NaF katılarak alüminyum florür bileşiği (AlF_3) oluşturuldu. Kurşun ksilen oranj kompleksinin 580 nm'deki absorbans değerlerinden kurşun tayin edildi. İkinci yöntemde ise, alüminyum ve kurşunun ksilen oranjla yaptığı kompleks oluşum hızı farkından yararlanıldı. Alüminyum ksilen oranj kompleks oluşum reaksiyonu 3 dakikada ($t = 3$), kurşun ksilen oranj kompleks oluşum reaksiyonu hemen ($t = 0$) olduğu görüldü. Her iki yöntemde, $t=0$ anındaki 580 nm'deki absorbans değerlerinden yararlanıldı. Alüminyum tayini için $t = 3$ dakikadaki 1.türev değerleri kullanıldı. Bulunan

sonuçlara göre alüminyumun F^- iyonlarıyla kompleks oluşturarak yapılan tayin yönteminin daha iyi olduğu saptandı. Bu yöntemle, 10 - 50 mg/L arasındaki kurşun tayin edildi.

Geliştirilen yöntemler, laboratuvarda hazırlanan sentetik su rneklarine uygulandı. Aynı koşullarda hazırlanan örneklere alüminyum ve kurşun AAS yöntemi ile tayin edilerek sonuçların karşılaştırılması yapıldı.

Sulu ortamda alüminyumun ve kurşunun birlikte tayini için katyonik yüzey aktif madde olan CPB (setil piridinyum bromür) kullanıldı. Her iki metal içinde blank (şahit), pH etkisi, konsantrasyon etkisi, yüzey aktif madde etkisi ve bekletme süresi parametreleri araştırıldı. 0 – 2 mg/L alüminyum ve 0 – 10 mg/L kurşunun birlikte tayini için $6,24 \times 10^{-4}$ M CPB zeltisi katılarak 10 dk bekleme anından sonra spektrofotometrede lld. Alüminyum ve kurşunun yüzey aktif madde varlığında tayininde alüminyum 574 nm'de, kurşun 606 nm'de 1. türev değerlerinden tayin edilebileceği bulundu. 0,5 – 2 mg/L arasında alüminyumun l eğrisi ve 0,4 – 10 mg/L arasında kurşunun l eğrisi hazırlandı. Laboratuvar koşullarında hazırlanan sentetik su rneklarine uygulandı.

Sulu ortamda alüminyumun ve kurşunun birlikte tayini için yüzey aktif madde kullanılarak ve kullanılmadan geliştirilen yöntemler standart ilave etme yöntemi ile siyah çay rneği içerisindeki kurşun ve alüminyumu tayin etmede uygulandı.

Sonuç olarak, alüminyum ve kurşun tayininde yapılan araştırmalara katkıda bulunmak amacıyla geliştirdiğimiz UV/Vis türev spektrofotometrik yöntem, diğer spektrofotometrik yöntemlerden farklı olarak n ayırma işlemi yapılmaksızın aynı anda ikili metal karışımın kantitatif analizi sağlandı.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde; yapılan çalışmayı daha iyi anlamak için kurşun, alüminyum, ksilen oraj ve yüzey aktif maddeler hakkında genel bilgiler verilmekte ve günümüze kadar yapılan deneysel çalışmalardan bahsedilmektedir.

2.1 Alüminyum:

2.1.1 Alüminyumun Genel Özellikleri:

Simgesi	: Al
Renk	: metalik gümüş
Atom Numarası	: 13
Atom Ağırlığı	: 26,98154 g/mol
Atom Hacmi	: 10,0 cm ³ /mol
Atom Çapı	: 143 pm
Yoğunluğu	: 702 g/cm ³
Erime Noktası	: 933,57 K
Kaynama Noktası	: 2740 K
Elektron Düzeni	: [Ne] 3s ² 3p ¹
Yükseltgeme Derecesi	: 3 ⁺
İzotoplarının Kütle Numarası	: 26, 27, 29
İyonlaşma Enerjisi, kJ / mol	
Birinci	: 577,4
İkinci	: 1816,6
Üçüncü	: 2744,6
Elektron Potansiyeli E ⁰ ,V	: - 1,66
Kristal Yapısı	: Yüzey merkezli küp

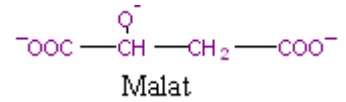
Alüminyum genellikle üç değerlikli katyon şeklinde bulunur ve 6 koordinatlı oktahedral kompleksler yapar. Doğada bulunan elementel alüminyum oldukça reaktiftir. Bu yüzden alüminyum, oksitler veya bileşikler halinde bulunur. Alüminyumun reaksiyonlarını polimerleşme reaksiyonları, yer değiştirme reaksiyonları ve sulu ortamda yaygın hidroliz reaksiyonları olarak sıralanır. Alüminyum da bütün metaller gibi Lewis asit özelliği gösterir. Alüminyuma baz tarafından verilen iyonların, sıkıca tutulmasından dolayı yüksek bir

elektropozitif durum meydana gelir ve verilen iyonlar polarize olmaz. Bu yüzden alüminyum sert asit olarak değerlendirilir. Alüminyumun, kovalent olmayan, iyonik veya elektrostatik bağları tercih eder. Alüminyum, koordinasyon bağı yapmak için sert Lewis bazlarını seçer. Bunlar, OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , ROH , RO^- ve RNH_2 gibi gruplardır.

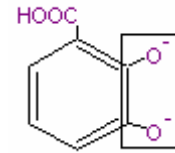
Alüminyum, çeşitli organik ligantlarla heterosiklo yapı oluşturur. Bunlar, şelat olarak adlandırılır. Alüminyum, flor iyonlarıyla tekli bağ yaptığından şelat oluşturmaz. Alüminyum, şelat oluştururken oksijen atomu içeren organik ligantları tercih eder. Alüminyumun şelat oluşturduğu bazı organik elektron Şekil 2.1'deki vericileri sırasıyla; alifatik asit anyonlar > katekoller > Aromatik hidroksi asit anyonlar > 3- hidroksi – 4 – piridinonlar (3,4- HPs) > hidroksanatlar > 3- hidroksi – 2 – piridonlar (HOPOs)'dır (Yokel,2002) .

Elementel alüminyum bileşikleri, iyonik karakter ile kovalent karakter arasında yer alır. Bileşiklerin alüminyum florür dışındaki bütün üçlü halojenleri kovalent karakterdedir. Florür iyonun oldukça yüksek yük yoğunluğuna sahip olmasından dolayı çoğunlukla iyonik karakter özellik taşır. Örneğin; $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ gibi (ATSDR, 1999).

Alifatik monohidroksi asit anyon

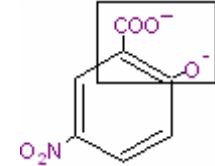


Katekolat



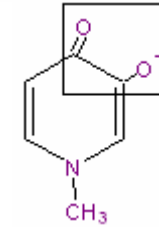
2,3 – Dihidroksibenzoik asit

Aromatik hidroksi asit anyon



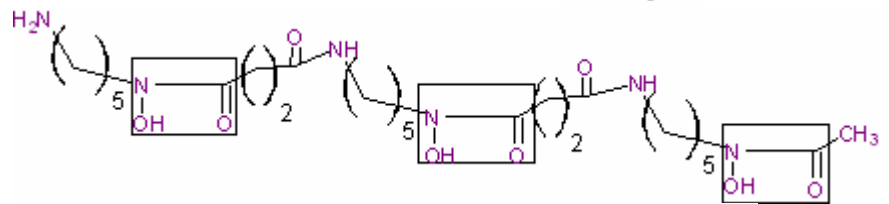
5 - Nitrosalisinat

3- Hidroksi- 4 – piridinon



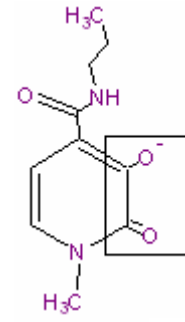
Deferipron

Hidroksimat



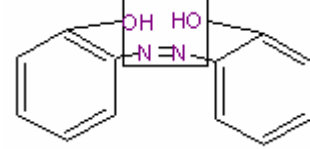
Desferrioksiamin

3-Hidroksi-2-pindinon



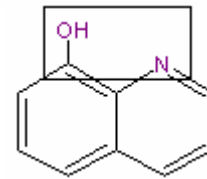
3,2-HOPO

Hidroksi ve azo



2,2'-Dihidroksazobenzen

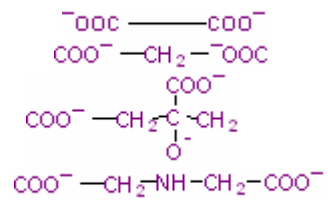
Hidroksi ve üçüncül N



8-Hidroksikinolin

Okzalal

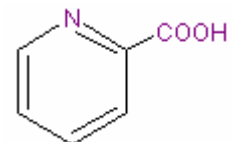
Malonat



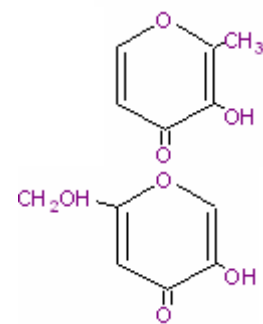
Sitrat

İminodiasetik asit

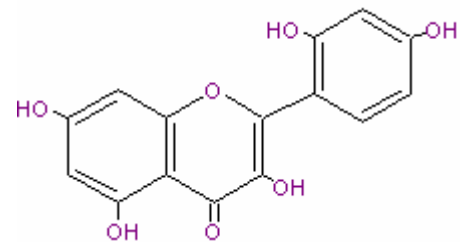
Pikolinik asit



Maltol



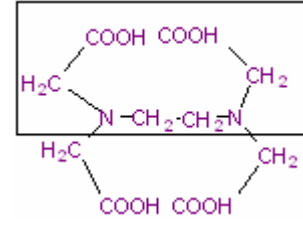
Kojik asit



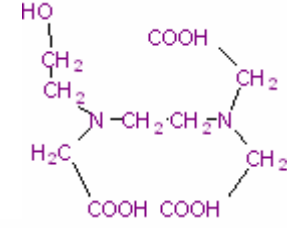
Morin

N,N'-diasetik asit

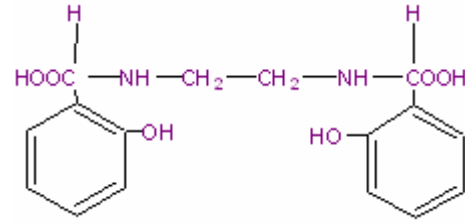
EDTA



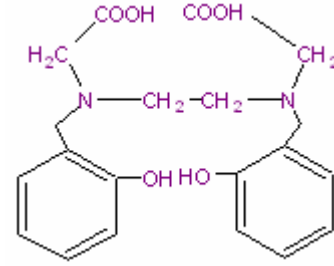
HEDTA



EDDHA



HBED



Şekil 2.1 Bazik organik vericilerin fonksiyonel grup yapıları ve kimyasal adları

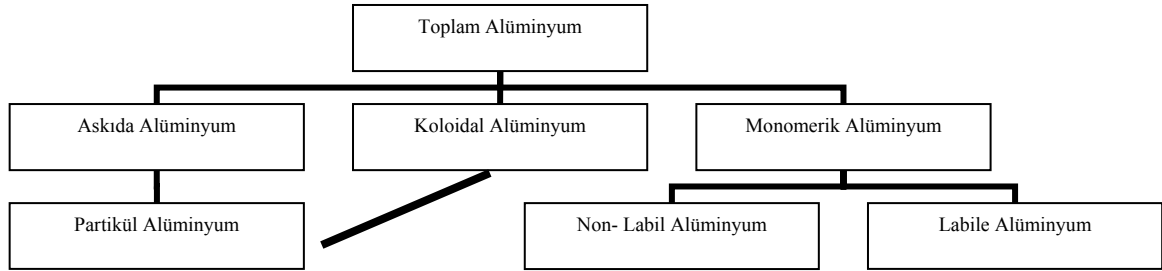
2.1.2 Alüminyumun Doğada Bulunuşu:

Alüminyum doğada serbest halde bulunmaz. Yer kabuğunda en çok bulunan metaller arasında 3. sıradadır ve %8,1 oluşturur. En çok silikat mineralleri halinde bulunur. En önemli mineralleri; feldspat $KAlSi_3O_8$, mika $H_2Al_3(SiO_4)_3$, kaolin $H_2Al_2(SiO_4)_2$, boksit $Al_2O_3 \cdot H_2O$, veya $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, kriyolit Na_3AlF_6 , alunit $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ve turkosit $Al_2(OH)_3PO_4 \cdot H_2O$ 'dur.

2.1.3 Alüminyumun Türlendirilmesi:

Alüminyumun çevreye etkisini anlamak için türlendirme çalışmaları çok önemlidir. Çünkü alüminyum doğada elementel olarak bulunmaz. Bu yüzden alüminyumun türlendirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, su içerisinde bulunan alüminyum üç gruba ayrılmıştır. Bunlar;

- (1) Toplam alüminyum: Askıda alüminyum, koloidal alüminyum ve alüminyumun monomerik hali olarak adlandırılmıştır.
- (2) Partikül halindeki alüminyum: Askıda alüminyum ve koloidal alüminyum olarak tanımlanmıştır.
- (3) Monomerik alüminyum: Labil (organik karbonla çözünüp, assosiyeye olmuş alüminyumdur) ve non- labile (alüminyumun; suyla, hidroksitle, florürle ve sülfatla yaptığı kompleksleridir) olarak ikiye ayrılmıştır (Şekil 2.2) (Driscoll ve Schecher, 1989).



Şekil 2.2 Alüminyum türlerinin özet şeması

Sulu çözeltilerdeki alüminyumun türlerinin pH'ya göre yüzde konsantrasyon dağılımı Çizelge 2.1'de verilmiştir (Drabek, 2005).

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

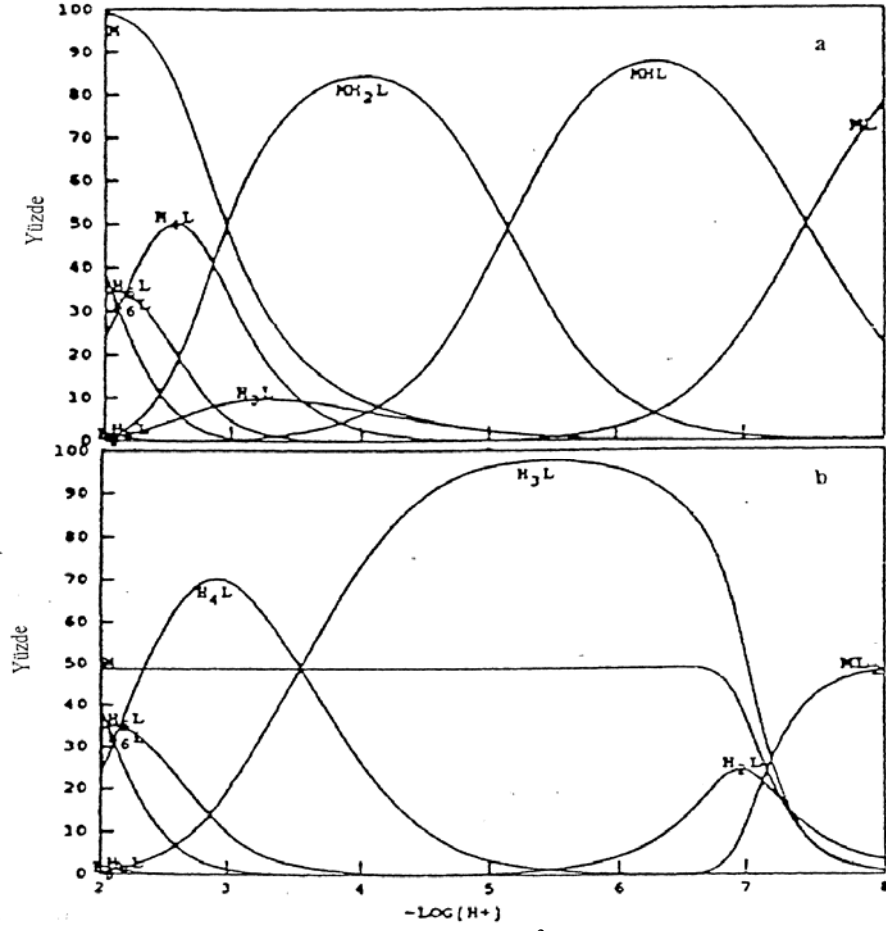
pH	%Konsantrasyon				
	Al^{3+}	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)_2^{2+}$	$Al(OH)_3(aq)$	$Al(OH)_4^-$
3,8	93,5	6	0,5	0	0
4,9	32,5	30,5	36,5	0,4	0,1
5,8	1,5	9,2	71,2	5,4	12,7
6,5	0,008	0,28	13,12	5,85	80,75
7,9	0	0	0	0,3	99,7

Alüminyumla (M) yapılan çalışmalarda, ligantlarla (L) oluşturduğu kompleksler ML, MHL, M_2L ve M_2HL şeklinde olduğu bulunmuştur. Bu oluşan kompleksler pH'ya bağlı olarak değişim göstermiştir. Bunlara örnek Şekil 2.3 (a) ve (b)'deki alüminyum ksilen oranla ML_2 sistemindeki dağılımı verilmiştir. Ksilen oranın yalnız başına türleri için ilgili dağılım Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Alüminyumla ksilen oran arasında 25°C 'de ve $\mu = 0,1 \text{ KNO}_3$ 'teki reaksiyon oluşum sabitleri, K, Çizelge 2.2 verilmiştir (Gholivand v.d, 1998):

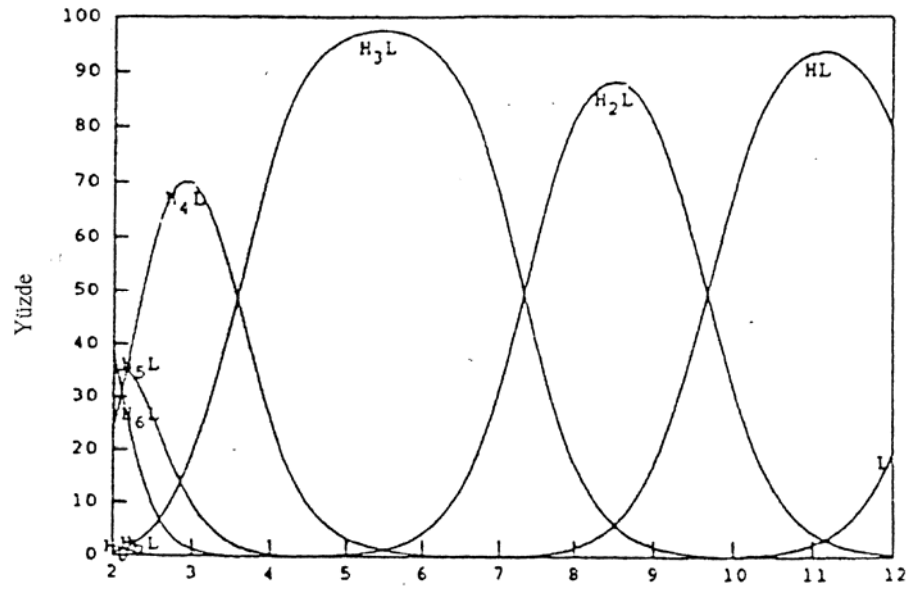
Çizelge 2.2 Alüminyumun ksilen oranla 25°C 'de reaksiyon oluşum sabitleri ($\mu = 0,1 \text{ KNO}_3$)

Reaksiyon	log K
$Al^{+3} + L^{6-} \leftrightarrow AlL^{3+}$	18,18
$H^+ + AlL^{3-} \leftrightarrow AlL^{3-}$	7,45
$H^+ + AlHL^{2-} \leftrightarrow AlHL^{2-}$	5,14
$L^{6-} + AlL^{3-} \leftrightarrow AlL_2^{9-}$	5,22

Ayrıca mordant violet 5 ile polagrofik yöntem olarak alüminyumla kompleksleri incelendiğinde iki türlü kompleks oluşturmuştur. pH 4,2 – 5 arasında azo boyar maddelerle alüminyumun oluşturduğu kompleksin birleşme oranı, 1:2 olduğu; pH 6'daki oluşan kompleksin ise 1:3 (1:1 ve 1:3 şeklinde daha önceki yapılan çalışmalarda bulunmuştur) oranında olduğu bulunmuştur. Reaksiyonun sıcaklığına göre, 50°C 'de 5 saatte kompleks oluşurken, 60°C ve yukarısında ise 2 dakikada kompleks oluştuğu gözlemlenmiştir (Latimer,1968). Bu durum, alüminyumun kompleks oluşturmada, sıcaklığın etkisinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.3 $-\log[H^+]$ 'nin fonksiyonu olarak XO'nun Al^{3+} iyonu için başlıca türlerinin dağılımı $Al^{3+}:XO$ (a) 1:1 oranı için, (b) 1:2 oranı için



Şekil 2.4 $-\log[H^+]$ 'nin fonksiyonu olarak ksilen oranj için başlıca türlerinin dağılımı

2.1.4 Alüminyumun Kullanım Alanları:

Demirden sonra dünya ekonomisinde en büyük paya sahip metal olan alüminyumun kullanımı diğer metallere göre daha geniştir.

Saf alüminyum, yumuşak ve zayıftır. Fakat bakır, magnezyum, mangan, silikon ve diğer elementlerle çeşitli özelliklere sahip kullanışlı alaşımlar yapılmaktadır.

Bu alaşımlar uzay araçlarının ve yakıtlarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Alüminyumun vakumlu ortamda buharlaştırılmasıyla hem görünür ışık, hem de radyal ısıyı yansıtan bir yüzey oluşturulur. Bu yüzeyler, ince koruyucu oksit tabakası oluşturduğundan, gümüş yüzeyinde olduğu gibi dekorasyonda kullanılamaz. Diğer bir kullanımı ise, teleskop yüzeylerindeki camlardır.

Alüminyum bileşiklerinin endüstriyel, evsel, tüketim ve medikal ürünleri gibi çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Alüminyum bileşiklerinin kullanım alanları Çizelge 2.3'deki gibi sıralaya biliriz (ATSDR, 1999).

Çizelge 2.3 Alüminyum bileşiklerinin kullanım alanları (ATSDR, 1999)

Bileşikleri	Kullanım Alanları
Alümler (Şap)	Sertleştirici ve alçı oluşumunu hızlandırıcı; tabakalamada ve azo boyar madde içerisinde; kan durdurucu kalemlerin içerisinde
Alümin	Su temizleme işlemlerinde; alüminyum içeriği fazla olan çimentolarda katılaşmayı hızlandırıcı
Alkoksit	Vernikleme içerisinde; tekstilde tutundurucu; kozmetikte ve ilaç ürünlerinin içeriğinde
Borat	Cam ve seramik üretiminde
Karbonat	Anti asitlerin (asit giderici) içerisinde
Klorür	Susuz formu: asit katalizörü (özellikle Friedel – Crafts – tipi reaksiyonlar); diğer alüminyum bileşikleri için ara kimyasal; petrolün kraking yöntemi içerisinde; kavuçuk ve yağlayıcı üretiminde; ter önleyiciler içerisinde Altı sulu halinde; ağaç koruyucu içerisinde; ahırlarda ve ter önleyiciler içerisinde; kozmetikte pıhtılaştırıcı; ham yağ üretiminde; azo boyar maddelerle kumaş boyamada; parşömen kağıdı üretiminde
Klorohidrat	Ter önleyicilerde ve deodorantlarda aktif malzeme
Hidroksit	Mide anti asidi olarak; su tutucu; ter önleyicilerde ve diş macunlarında; paketlenme materyallerinde; kimyasal yüzeylerde; plastiklerde, kavuçuçuklarda, kozmetik ürünlerinde ve kağıtlarda filtre; pirinç ve plastikler için aşındırıcı; mekanik dayanıklılık

	ve termal şoklara, havaya ve kimyasallara karşı dayanması için cam katkısı olarak; böbrek yetmezliği olan hastaların plazma fosfor seviyesini azaltmakta
İzopropoksit	Sabun ve boya endüstrisinde; su geçirmez tekstillerde
Nitrat	Ter önleyici; deri tabakalanmasında; korozyon önleyici; yalıtım kağıdı hazırlamada; havai fişeklerinde; katot ışın tübünde ısıtıcı element
Oksit	Alüminyum üretimi; aşındırıcılarda, refraktörlerde, seramiklerde, elektrik yalıtıcılarında, katalizörlerde ve katalitik destekliyecilerde; kağıt endüstrisinde; bujilerde; kroze ve laboratuvar çalışmalarında; gaz ve su buharı absorbanı olarak, kromatografik analizlerde, eritici maddelerde, lambalarda, yapay mücevherlerde, ısıya dayanıklı fiberlerde, gıda katkı maddelerinde; suyun tuzunun giderilmesinde kullanılan akrilik fiber membran ünitelerinde; endüstriyel ultrafiltrasyonunda ve hemodiyalizde; dozimetre olarak
Fosfat	Mide anti asit tabletleri (doktor tavsiyesi gerektirmeyen kullanımlar için)
Fosfit	Böcek temizleyici ilaçlarda
Silikat	Dolgularda, anti asitlerde ve gıda katkı maddelerinde
Sülfat	Su arıtma sistemlerinde ve atık işleme sırasında pıhtılaştırıcı; kağıt ve boru endüstrisinde; ısıya dayanıklı ve su geçirmez elbiselerde; yağ ve yağ asitlerinin temizlenmesinde; ter önleyicilerde; deri tabakalanasında; azo boyar maddelerde mordant olarak; tarımsal haşere öldürücülerinde; diğer kimyasal maddelerin üretiminde ara ürün; bitkilerin asitliğini ayarlamak için toprak ayarlayıcı; kozmetiklerde ve sabunda; kulak damlalarında alüminyum asetat hazırlamakta % 5 – 10 alüminyum sülfat içeren çözeltilerde: lokal ülser uygulamalarında mukoza yüzeyinde rahatsız edici kokuları boşaltmak için
Trioksit	Absorbent, aşındırıcı ve refraktör materyali

2.1.5 Alüminyumun Alaşımları:

Saf alüminyum yumuşak ve dayanıksızdır. Bu alaşımlardan Dow metal (%8-10) ve magnalyum (% 70-90) magnezyum alaşımları, duralümin (%95 Al, %5 Cu, Mn, Mg, Si), alkland (duralüminle aynı bileşimdedir ancak alaşımın yüzeyi saf alüminyumla kaplıdır), linit (% 87- 95 Al, kalanı Cu, Zn, Fe, Mg) ve alüminyum bronz (%90 Cu, % 10 Al)'dur

2.1.6 Alüminyumun Toksik Özelliği ve Çevreye Etkisi:

Alüminyumun canlı hücreler üzerinde yararlı bir işleve sahip olduğu gözlemlenmemiştir. Bazı kişilerde, alüminyumun herhangi bir formundan kaynaklanabilen temas dermatiti (deri iltihabı), stiptik (kan durdurucu) veya ter önleyici ürünlerin kullanılmasıyla birlikte ortaya çıkan kaşıntılı kızarıklık, alüminyum tencerelerde pişen yemeklerin yenmesiyle ortaya çıkan sindirim bozuklukları ve besinlerin emiliminin durması, Rolaid - Amphojel ve Maalox gibi anti asit ilaçların kullanılmasıyla ortaya çıkan kusma vb. gibi zehirlenme belirtileri şeklinde alerjik reaksiyonlar yaratabilir. Diğer kişilerde alüminyum, ağır metaller kadar zehirli olmasa da bu metalden yapılmış mutfak gereçleri kullanımının (yüksek korozyon direnci ve iyi ısı iletkenliği nedeniyle tercih edilir), genelde alüminyum zehirlenmesine yol açtığı kanıtlanmış olmasa da, yüksek dozlarda tüketimi ve alüminyum içeren ter önleyicilerin aşırı miktarda kullanımı zehirlenme nedeni olabilir (www.wikipedia.org.tr).

Aşırı dozda alüminyuma maruz kalmış insanlarda böbreklerde bozulmaya ve mesanede tahribata neden olabilir. Kronik diyaliz hastalarında alüminyum toksik hastalığı olan ensefalopati sendromuna yol açabilir. İskelet sistemi başta olmak üzere akciğer, böbrek, kalp, kas, dalak ve beyin gibi vücudun çeşitli organlarda birikebilir (Yokel, 2002). Nöropatik değişikliklere ve çeşitli nöral davranış bozukluklarına yol açabilir (www.heavymetalstest.com/aluminium.php). Alüminyumun Alzheimer hastalığına yol açtığı söylene de, araştırmalar tam tersine, Alzheimer hastalığının neden olduğu tahribatın, vücutta alüminyum birikimine yol açtığı şeklinde çürütülmüştür. Özetle, eğer alüminyum zehirlenmesi varsa bunun oldukça özel koşullarda gerçekleşmesi gerekir. Zira insanın yaşamı boyunca toprakta doğal kil mineralinin içindeki alüminyum ile olan teması, zaten yeterince yüksektir (www.wikipedia.org.tr).

2.1.7 Alüminyumun Analizi:

Alüminyumun analizi, metabolizması ve biyolojik etkisi üzerine oldukça iyi standart yöntemler geliştirilmiştir. Fakat alüminyumun analizinde karşılaşılan en büyük zorluk ortamda bulunan girişimlerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, alüminyum analizi, ayırma yöntemleri ve tayin yöntemleri olarak iki bölüme ayrılmaktadır. Özetle, alüminyum analizi yapılırken ortamda girişim yapan etkiler analizi etkiliyorsa kromatografi gibi bir ayırma yöntemi uygulandıktan sonra tayin yöntemi uygulanır. Bu bölümde, alüminyumun, ayırma yöntemleri ve tayin yöntemleri hakkında genel bilgiler verilmektedir.

2.1.7.1 Alüminyumun Ayırma Yöntemleri:

Alüminyum analiz edilirken daha güvenilir ve hassas olmasını sağlamak için ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları çöktürme yöntemi, ekstraksiyon yöntemi ve iyon değiştirme yöntemidir.

2.1.7.1.a Çöktürme Yöntemi:

Alüminyumu diğer metallerden ayırmak için pH 4,5 – 5,0 arasında amonyak veya asetat tamponu kullanılarak hidroksit halinde ($\text{Al}(\text{OH})_3$) çöktürülür. Eser miktardaki alüminyum ayırmak için koagülantlar (pıhtılaştırıcılar) kullanılır (titanyum, lantanyum, zirkonyum veya demir (III)). Bu koagülantlardan demir (III) çok tercih edilen bir koagülant değildir. Çünkü alüminyum tayininden önce ayrılabilir. Bunu engellemek için, seçimli çöktürme yapılır. Seçimli çöktürmede, pH 5'te demir (III) demir (II)'ye indirgenerek maskelenir. Krom, Cr (IV)'de oksitlenerek maskelenir. Titanyum ve vanadyum ise, hidrojen peroksit kullanarak maskelenir.

Alüminyum, NaOH'ın fazlası katılarak tetrahidrokso kompleksi ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) halinde suda çözündürülür. Çözünmüş hale getirilen alüminyum, çözünmeyen demir, titanyum ve diğer metallerden ayrılır. Alüminyum, hidroksit halinde çöktürülürken diğer metaller de birlikte çökebilir. Bu nedenle, çökelek tekrar hidroklorik asitte çözülür ve NaOH fazlası tekrar katılarak yeniden çöktürme işlemiyle girişim yapan metallerden ayrılır. Sülfür miktarının hidroksit iyonlarından az olduğu durumlarda, NaOH ve Na_2S karışımı bir çözelti ile çöktürülür.

Az miktar alüminyum, 8-hidroksikinolin ile çöktürülerek ayrılabilir. Eğer ortamda florür iyonu varsa çözünen berilyum komplekslerinden alüminyum, kararlı bir yapı halinde maskelenir. Demir (III), titanyum ve zirkonyum, alüminyumdan kupferonla asidik ortamdan çöktürülerek ayrılır.

Cıva katot elektroliziyle az miktardaki alüminyum fazla miktardaki Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mn, Cr, Mo, Pb gibi metallerden ayrılır. Bu sırada, Be, V, Ti, Zr, Mg, Ca ve lantanitler alüminyumla birlikte çözelti içinde kalır (Marczenko, 1976).

2.1.7.1.b Ekstraksiyon Yöntemi:

Alüminyum tayininde girişim yapan metalleri uzaklaştırmak için en fazla kullanılan yöntemdir. Fe (III), Ti, Zr ve Cu kupferonları şeklinde seyreltik HCl'den kloroform içerisine ekstrakte edilerek ayrılır. Alüminyum kupferonat şeklinde pH ~ 3,5 civarında ekstrakte edilir (Marczenko, 1976).

Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar çok fazladır. Örneğin:

- Donaldson yaptığı çalışmada, molibdenyum metali ve tungsten metali içerisindeki %0,001 – 0,10 oranında bulunan alüminyum tayini üzerine çalışmıştır. Alüminyum matrikslerinden ayırmak için amonyum asetat – hidrojen peroksit ortamından pH 6,5'da asetilaseton kompleksi olarak kloroforma ekstrakte edilerek, 12 M hidroklorik asitle geri titrasyon yapılmıştır. Alüminyumla birlikte ekstrakte olmuş elementlerin ayrılması için (berilyum, az miktarda krom (III) ve bakır (II) hariç) prolidin ditiyokarbamat – kupferon – kloroform ekstraksiyonu yapılmıştır. Alüminyum, pirokatekol viyolesiyle (PCV) spektrofotometrik olarak 578 nm'de tayin edilmiştir. Bu teknik, demir, çelik, ferrovanadyum ve bakır – bazlı alaşımlarda cıva katot kullanılarak bozucu elementler uzaklaştırıldıktan sonra uygulanmıştır (Donaldson, 1971).

- Molina – Diaz ve çalışma arkadaşları, sub – µg/l seviyesinde mikro tayin yöntemini katı-faz spektroskopisi kullanarak alüminyumun (0,6 – 4,0 µg/l) tayini için geliştirmişlerdir. Kromojenik reaktif olarak kullanılan CAS, dekstran tipi anyon – değiştirici reçine üzerinde sorplanarak zenginleştirmişlerdir. Alüminyum ve CAS mavi renkte kompleks oluşturulmuştur. Oluşan kompleksin, 615 nm ve 800 nm'deki absorbansı ölçülmüştür. Yöntem, tabaka halinde mika, doğal sular ve musluk suları üzerinde denenmiştir (Molina – Diaz, 1993).

Alüminyumun ekstrakte edildiği diğer şelatlar ise asetilaseton, benzoat, 8 – hidroksikinol (Morison ve Frierser, 1957), trifloroaseton, 8- hidroksikinolin ve 8- hidroksikinolidindir.

2.1.7.1.c İyon Değiştirme Yöntemi:

Alüminyumun klor kompleksleri kararlı değildir. Bu özelliğinden dolayı, alüminyum 9 M HCl çözeltisi içerisinde kuvvetli bazik anyon değiştiriciden geçirilerek ayrılır. Alüminyum; Ni, Mn (II), Ca, Mg, Be ve Ti ile birlikte elüe edilirken Fe, Cu, Zn, Co, Cd kolon içerisinde kalır.

Plütonyum, klor kompleksi olarak anyon değiştirici içinde kalırken alüminyum kolondan

geçerek ayrılır.

Zirkonyum ve alüminyum, Dowex-1 anyon değiştiricisiyle alüminyum 0,06 M HCl ve 0,8 M HF ile elüe edilir. Bu sırada zirkonyum kolon içerisinde tutularak alüminyumdan ayrılır. Asidik tiyosiyonat çözeltisindeki demir ise, Amberlite IRA - 400 iyon değiştirici içinde kalarak alüminyumdan ayrılır.

2- metoksi ethanol ve 6 M hidroklorik asit çözeltisi içindeki alüminyum, galyum ve indiyum, anyon değiştirici içerisinde kalmışsa, 1 M HCl'le birlikte seçimli olarak elüe edilebilir.

Alüminyum ve diğer katyonlar katyon değiştiricilerde tutularak fosfat ve diğer girişim yapan anyonlardan ayrılabilir. Alüminyum, anyonik florür ve sülfoksi salisilat komplekslerine karşılık gelen bir kompleks oluşturmuyorsa, katyonik iyon değiştirici sayesinde diğer metallere ayrılabilir (Marczenko, 1976).

Bu konuyla ilgili diğer çalışmalar:

- Bu çalışmada; alüminyumun, titanyumun ve nikelin iyon - değiştirme yöntemi ile ayrılması incelenmiştir. Katyon değiştirici kolon ile anyon değiştirici kolon bir araya getirilmiştir. 0,8 M hidroflorik – 0,06 M hidroklorik asit karışımıyla çözelti elüe edilmiştir. Nikel, katyonik kolonla; titanyum, anyonik kolonla; alüminyum ise, hiçbir kolonla tutulmadan ayrılmıştır. Yöntem, manyetik alaşımlarda denenmiştir. Metaller, floresans özellik gösteren bir indikatör ve EDTA yardımıyla tayin edilmiştir (Hibbs ve Wilkins, 1959).
- Su içerisindeki eser miktardaki alüminyumun XAD – 4 reçinesi kullanarak türlendirilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla, Karakaya (Malatya – Türkiye) barajından alınmış su örneğinde ön zenginleştirme yönteminden sonra toplam alüminyum, organik bağlanmış alüminyum ve partikül halindeki alüminyum alev atomik spektroskopisi (FAAS) veya grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS) kullanılarak tayin edilmiştir. Su örneği içerisindeki toplam alüminyum (1,98 - 3,76 µg/L) için zenginleştirme işleminde amberlit tipi XAD- 4 reçinesi ve 8 – hidroksikinolin (pH 8) kompleks reaktifi kullanarak tayin edilmiştir. Sudaki organik bağlanmış alüminyum türü (55,3 – 67,1 µg/L) için foto - bozundurma aparatı kullanarak parçalanmış, XAD - 4 reçinesiyle zenginleştirilmiş ve FAAS'de ölçülmüştür. Su örneğindeki partikül halindeki alüminyum (12,4 – 30,9 µg/L), 0,45 µm membranlı filtreden süzöldükten sonra GFAAS'le belirlenmiştir (Küçükbay ve Demir, 2003).
- 5' – kloro – 5 – dodesil – 2, 4, 2' – trihidroksiazobenzenle (CDTA) desteklenmiş XAD – 4 reçinesi hazırlanmıştır. Hazırlanan reçine, çevresel su örneklerinde eser miktardaki

alüminyumun ön zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Zenginleştirilmiş örnekteki alüminyum, lumogallion yardımıyla floresans dedektörlü akış-enjeksiyon analizi kullanılarak ölçülmüştür (Fuse vd., 2004).

- Bu yöntemde, alüminyum (III), vanadyum (V), demir (III), bakır (II) ve nikel (II) metallerinin ayrılması ve tayini için ters faz - HPLC yöntemi kullanılmıştır. Metallerle, YWG-ODS kolonu içerisinde CALKS (kromazol KS) ve PAR ([4-(2-piridilazo) resorsinol]) arasında kompleks oluşturulmuştur. Dedeksiyon limitleri; alüminyum için 6 ng/mL, vanadyum için 3,5 ng/ mL, demir (III) için 10,4 ng/mL, bakır (II) için 6,3 ng/mL, nikel (II) için 8,7 ng/mL bulunmuştur. Yabancı iyon etkisi için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu yöntem, pirinç ve un örnekleri içerisindeki eser miktardaki alüminyum (10 - 500 µg/L), vanadyum (4 - 1000 µg/L), demir (20 - 50 µg/L), bakır (8- 600 µg/L) ve nikel (100 - 600 µg/L) metallerinin birlikte tayini için uygulanmıştır (Peng vd., 2005).

2.1.7.2 Alüminyumun Tayin Yöntemleri:

Alüminyumun tayin yöntemleri, oldukça çok fazladır. Alüminyum tayini için ilk olarak titrimetrik tayin yöntemleri kullanılmıştır. Daha sonra titrimetrik tayin yönteminin yerini hassas bir yöntem olan spektrofotometrik yöntemler almıştır. Zamanla yeni yöntemler çoğalmaya başlamıştır. Bunlar; nükleer magnetik rezonans (NMR), hızlandırıcı kütle spektroskopisi (AMS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS), alev atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), nötron aktivasyon analizi (NAA), indüktif eşleşmiş plazma - kütle spektroskopisi (ICP - MS), Lazer aşındırma mikroprob kütle spektroskopisi (LAMMA), ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS)' dir (ADSR,1999). Aşağıda bu yöntemler hakkında oldukça geniş örneklere yer verilmektedir.

2.1.7.2.a UV – Vis Spektrofotometrik Yöntemler:

• 8 - Hidroksikinolin yöntemi:

8 - hidroksikinolin (oksin) ile alüminyum pH 4,5 ve 10 arasında birleşerek alüminyum oksinatı, $Al(C_9H_6ON)_3$, oluşturur. Alüminyum oksinat kompleksi, suda çok az çözünürken kloroform, karbondioklorür veya trikloroetilen ise oldukça iyi çözünür. Çözünen şelatta spektrofotometrik yöntemle tayin edilebilir. 60 µg'dan geçmeyecek miktardaki alüminyumu tayin için yapılan çalışmada, alüminyum %5'lik EDTA çözeltisi katılarak pH $9 \pm 0,2$ değerinde suda çözünmüş halde bulunması sağlanır. Hidrojen peroksitle; Ti, V, Nb, U ve Ce'in oksinle reaksiyona girmesi engelenir. Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Ag ve Fe (II) iyonları

siyanatla maskelenerek ortamdan uzaklaştırılır. Çözelti içerisinde reaksiyonların gerçekleşmesi için 70 - 80°C'ye kadar ısıtılır, soğutulduktan sonra kloroformla ekstrakte edilir. Kloroform içindeki alüminyum spektrofotometrede 390 nm'de okunur ($\varepsilon = 7,3 \times 10^3$, $a = 0,27$). Bunun yanında, alüminyum oksinat çöktürülerek tayin edilebilir. Çökelti, filtre edilir, yıkanır ve hidroklorik asitte çözülerek asidik bir ortamda 360 nm dalga boyunda absorbanı ölçülerek tayin edilebilir.

Büyük miktardaki demir; klorür, tiyosiyanat, kupferonat veya TTA kompleksleri olarak genelde ekstrakte edilir. Az miktardaki demir, bipiridil; 1, 10 – fenantrolin veya siyanat iyonları şeklinde maskelenir. Demir, oksinat halinde pH farkından yararlanılarak alüminyumdan ayrılabilir. pH 3'te demir (III) oksinat şeklinde ekstrakte edilirken, alüminyum ise pH 5,5'te alüminyum oksinatları şeklinde ayrılır. Bunun yanında, demir ve alüminyum oksinatları şeklinde birlikte tayin yöntemleri de fotometrik olarak tayin edilebilir.

Alüminyumdan ağır metallerin uzaklaştırılması için ditiyokarbamatları veya ditiyozonları şeklinde ekstrakte edilmesi gerekir. Titanyum ve zirkonyum oksanatları şeklinde pH 9,2'deki amonyak çözeltisi içerisinde kloroformla çalkalanarak alüminyumdan ayrılır. Vanadyum ve titanyum kupferonatları şeklinde 1 M H₂SO₄ ortamında kloroformla alüminyumdan ayrılır. Toryum, pH 1,5'teki bir çözeltiyle TTA kompleksi olarak ekstrakte edilebilir.

Alüminyumun hidroksikinolinle tayini; dökme demir ve çelikte, nikel ve kurşun alaşımında, kromda, ısıya dayanıklı alaşımlarda, toryumda; uranyumda; metalürjik örneklerde, berilyumla, silikat kayaları ve minerallerde, nadir metallerde, alkalilerde, polietilende, bitki örneklerinde, toprak materyallerinde, organometalik bileşiklerde alüminyumun tayini için kullanılmaktadır (Marczenko, 1976).

- **Eriokrom Siyanin R yöntemi (ER):**

Alüminyum ile ER zayıf asitte mor - kırmızı renkte suda çözülebilen bir kompleks verir ve alüminyumun spektrofotometrik tayininde ER kullanılır. Al:ER'nin birleşme oranları ER fazla olduğunda 1:3'tür; az olduğunda ise 1:1 ve 1:2 olarak değişebilir. ER yöntemi, 15 µg'dan fazla olmayacak alüminyumun örnekleri için kullanılır. pH ~ 1 - 2 arasında askorbik asit, ER'yi indirgemek ve demiri maskeleyerek için örneğe katılır. ER ve amonyum asetat örneğe eklenerek en yüksek absorbanı elde etmek için amonyakla pH 6,1 - 6,2 şeklinde ayarlanır. ER ve alüminyum kompleksinin mor-menekşe rengindeki çözeltisi $\lambda_{\text{mak}} = 535$ nm'de spektrofotometrik olarak tayin edilir ($\varepsilon \sim 6,5 \times 10^4$).

ER yöntemi, çelikteki, demir cevherindeki, bakır alaşımındaki, çinkodaki, silikon

tetraklorürdeki, biyolojik materyallerdeki, yiyeceklerdeki ve sudaki alüminyum tayini için kullanılmaktadır.

Birinci türev spektrofotometrisiyle alüminyum ($x \geq 60\mu\text{g}$) ve berilyum ($x \geq 40 \mu\text{g}$) birlikte tayin edilmiştir. Berilyum ve alüminyum pH 4,4'te EDTA varlığında ER ve dekstran tipi bir anyon değiştirici jel ile birlikte çalkalayarak tutundurulmuştur. Sonra filtre edilmiştir. Süzüntü, alüminyum için 594 nm'de $^1D_{594}$ ve berilyum için 574 nm'de $^1D_{574}$ değerleri tayin edilmiştir. Bu yöntemi, doğal sulara, portakal suyuna, jeolojik örnekler ve botanik örneklerine uygulamışlardır (Marczenko, 1976).

- **Krom Azurol S yöntemi:**

Krom azurol S ise, diğer değerli alüminyum tayin reaktifidir. 25 μg 'dan daha az miktardaki bir örnek asitte çözülür. Demirin bozucu etkisini yok etmek için askorbik asit, tiyoglikolik asit veya hidroksilamin konur. CAS ve sodyum asetat eklenir. pH ~ 6'ya ayarlanır. 610 nm ($\epsilon = 4,9 \times 10^4$) dalga boyunda alüminyum tayin edilir.

CAS yönteminin hassasiyetini artırmak için katyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddelerle de tayin edilir. CTA veya CP katıldığında absorpsiyon aralığı 610 - 640 nm arasında değişir. Bazen zefiramin de kullanılır. 5 μg alüminyum örneği HCl'de çözülür. Üzerine askorbik asit dökülür. CAS katılarak pH ~ 5,3 ayarlanır. Oluşan kompleksin 620 nm'deki absorpsiyonu ölçülür (Marczenko, 1976).

Diğer UV – Vis spektrofotometrik yöntemler ise;

- 2 - kinizarinsülfonik asit (sodyum tuzu) ve 2 - fenoksikinizarin- 3, 4' – disülfonik asit (dipotasyum tuzu)'in sırasıyla alüminyum ve berilyumla asit – baz karşısındaki renk değişikliği incelenmiştir. Bu bileşikler için pK değerleri spektrofotometrik ve potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 1, 2 – dihidroksiantrakinon – 3 sülfonik asit ile tayin edilen metallerin iyonlaşmasıyla karşılaştırılmıştır. (Owens II, 1961).

- Stilbazo ile alüminyum zayıf asit çözeltisi içerisinde kırmızı – kahverengi kompleks vermektedir. Bu çalışmada, kompleks renginden yararlanılarak kolorimerik çalışılmıştır. Çelik, ön işlemden geçirilerek çözelti haline getirilmiştir. Elde edilen çözelti halindeki örnek iyon değiştirici ile elüe edilmiştir. Hazırlanan alüminyum çözeltisi pH 4,8 (% 10 asetik asit ve % 10 amonyak) olarak ayarlanmış ve spektrofotometre ile 500 nm'de okunmuştur (Wetlesen, 1962).

- Kalmagit ve alüminyum pH 8,6'da sırasıyla 3:1 oranında kompleks oluşturulmuştur.

Çalışmada, kompleks kloroform'da çözülmüştür ve 570 nm'de spektrofotometrede okunarak alüminyum tayin edilmiştir. Maskeleyen ajanı olarak, EDTA ve siyanür kullanılmıştır. Flor iyonunun yönteme etkisi olmadığı gözlemlenmiştir (Woodward ve Freiser, 1968).

- Alüminyum iyonları; katekol (CV) ve hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) arasında üçlü kompleks oluşturulmuştur. Birleşme oranları; Al:CV:CTAB – 1:2:5 bulunmuştur. CV ve Al 615 nm'de ikili kompleks yaparken; oluşan üçlü komplekste ise, CTAB batakmik kayma yaparak 670 nm'deki absorbansta artış yaratmıştır. Yöntem kullanılarak, alüminyum; pH 10,2'de 0,27 – 54 ppm arasında belirlenmiştir. Maskeleyen ajanı olarak, EDTA kullanılmıştır. Çeşitli metallerin bozucu etkisini engellemek için benzoat ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Chester vd, 1970).
- Bu çalışmada, alüminyum ve demir, alizarin komplekson kullanılarak spektrofotometrik tayin edilmiştir. Alüminyum ve demir komplekslerinin, %20 dioksan ve %80 su içerisinde spektrofotometrik olarak denge sabiti belirlenmiştir. Bulunan yöntem, titanyum ve demir ortamında alüminyum tayini için uygulanmıştır (Ingman, 1973).
- Alüminyum, feron yöntemi kullanılarak 385 nm'de setiltrimetilamonyum klorür (CTMAC) tuzu ile tayin edilmiştir. İki dalga boyu kullanılarak demirin girişimi elemine edilmiştir (Goto vd, 1974).
- Bu yöntemde; PbSO₄'ün eser miktarda metallerin tayininde yarattığı sorunlar üzerinde durulmuştur. Bazı yöntemlerde, Zn²⁺ ve Cu²⁺ iyonları PbSO₄ ile birlikte çökmektedir. Bu nedenle, PbSO₄'ün etkisini azaltıcı yöntemler geliştirilmiştir. Kurşun- ve kalay- alaşımlı lehimlerde ya da beyaz metal içerikli alaşımlarda; Fe (1, 10 – fenantrolin), Al (oksin – EDTA – KCN), Bi (dietilditiyokarbamat – EDTA – KCN) ve Cu (2, 2' – dikinolin) yöntemlerinde PbSO₄ tartarat çözeltisi içerisinde çözülerek oluşan sorunlar halledilmiştir. Zn ise, PbSO₄'ün amonyak çözeltisiyle yıkanarak tayin edilmiştir (Wang ve Cheng, 1982).
- Alüminyum tayininde pH 4 - 6'daki klorofosfonazo I ile 1:1 oranında birleştirilerek kırmızı bir kompleks oluşturulmuştur. Maksimum absorbanası, 610 nm'de gözlemlenmiştir. Titanyum ve zirkonyum ciddi şekilde girişim yapmıştır (Ying – Quan vd., 1983).
- Alüminyum – ksilen oranj kompleksi kullanılarak otomatik kolorimetrik yöntem ile tayin edilmiştir. Reaksiyonun hızlanması için etanol katılmıştır. Diğer metallerin girişimi EDTA ile maskelenmiştir. Geliştirilen yöntem, doğal sularda, toprak ekstraktlarında ve bitki özütlerinde denenmiştir (Edwards ve Cresser, 1983).
- Berilyum ve alüminyum; non - iyonik yüzey aktif madde varlığında 5, 8 – dihidroksi –

1, 4 – naftokinon ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada, alüminyum ve berilyum, ligant ile 1:2 oranında birleşmiştir. Alüminyum ve berilyum sırasıyla 598 nm’de $1,08 \times 10^{-1}$ – $1,08 \times 10^3$ ng/ml ve 598 nm’de $7,20 - 3,96 \times 10^2$ ng/ml arasındaki konsantrasyonlarda Beer kanuna uymaktadır. Berilyum ve alüminyumun tayini için türev spektrofotometri kullanılmıştır (Agnihotri vd., 1993).

- Spektrofotometrik yöntem ile çeşitli konsantrasyonlarda PCV kullanılarak iki sabit pH noktasında alüminyum türlendirilmiştir. Bulunan veriler, daha önce yapılmış çalışmaların denge sabitleriyle karşılaştırılmıştır (Kramer vd., 1994).

- Sulu ortamda hidrokinafnol mavisi (HNB) ile alüminyum (III) reaksiyona sokularak pH 5,5’te 4 saat sonunda kırmızı kompleks elde edilmiştir. Elde edilen kompleks 596 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Aynı şekilde türev spektrumuda ($^1D_{596}$) ölçülmüştür. Bu yöntemle; bakır bazlı alaşım, çinko bazlı alaşım, magnezyum bazlı alaşım, demir cevheri, mangan cevheri, çimento, dolomit, feldispar ve kireç taşında alüminyum tayin edilmiştir (Ferreira vd., 1994).

- Alüminyumun ve berilyumun tayini için türev katı - faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Her iki metalde, pH 4,4’te etilendiamintetraasetik asit ortamında Eriokrom Siyanin kullanılarak dekstran – tipi anyon değiştirici de tutundurulmuştur. Alüminyum ve berilyum sırasıyla yaklaşık olarak 60 ng mL^{-1} ve $4,0 \text{ ng mL}^{-1}$ aralığında tayin edilmiştir. Çalışma, doğal sularda, portakal suyunda, jeolojik ve bitkisel örneklerde denenmiştir (Valencia vd., 1996).

- $\text{Al}^{3+} - \text{H}^+ - \text{ER}$ sistem içerisindeki denge; 25°C ’de $0,10 \text{ M KCl}$ ve $\text{p}[\text{H}^+] 2,5 - 6,5$ ’te potansiyometrik ve spektrofotometrik olarak çalışılmıştır. ER – alüminyum denge sabitleri; CAS denge sabitlerinin ve PCV denge sabitlerinin literatürdeki değerleri kullanılarak alüminyumun spektrofotometrik tayinindeki girişim etkisi incelenmiştir. pH 6,5’te florür, sitrat, okzalat ve salisilatın minimum girişim etkisi olduğu saptanmıştır ve maksimum kromofor konsantrasyonu görülmüştür (Hawke, 1996).

- Al (III) ve (-) - epigalokatekin (egcg) arasındaki kompleks oluşum dengesi üzerinde spektrofotometrik olarak çalışılmıştır. Bu çalışmada; alüminyum, egcg ve tampon ligantı arasındaki reaksiyona girme hızları araştırılmıştır. Çalışmada, egcg ve alüminyum kompleksinin oluşum sabiti, serbest egcg’nin absorbansının ölçülmesiyle bulunmuştur (Ohyoshi vd., 1999).

- Bu çalışmada, 1, 2, 4 – triazol ve pirokatekinin türevi olan 3 - (3’,4’ –

dihidroksifenilazo - 1') – 1, 2, 4- triazol (TRIAP) ve 3 - (3', 4' – dihidroksifenilazo - 1') – 5 – merkapt – 1, 2, 4 – triazol (METRIAP) azo boyar maddeler kullanarak farmasötik kompozit içerisindeki alüminyum tayin edilmiştir. Sulu metanolik çözelti içerisindeki (pH 6,20 - 6,50) alüminyum kararlı turuncu bir kompleks elde edilmiştir. Kompleksin birleşme oranı, L:Al; 2:1 (TRIAP) ve 3:1 (METRIAP) bulunmuştur. Diğer iyonların, özellikle Mg'nin olumsuz etkileri alüminyum tayininde gözlenmemiştir. Kullanılan yöntem, AAS ile karşılaştırılmıştır (Zareba ve Melke, 2000).

- Kromojenik reaktif olan ksilen oranjla (XO) bitki örnekleri içerisindeki alüminyum ve demirin birlikte tayini için en küçük kareler yöntemi (PLS) kullanılmıştır. Uygun koşulların belirlenmesi için rutin analizler yapılmış ve Al – XO kompleksinin daha iyi oluşması için etanolik çözelti kullanılmıştır. En iyi kalibrasyon modeli 5 dereceli değerlerin seçildiği PLS - 2'de kullanılmıştır. Kullanılan yöntemin potansiyel girişim (Fe – XO kompleks oluşumu için) sebebinin bitki örneklerinden gelen Zn olduğu gözlemlenmiştir (Coscione vd., 2000).

- Al^{+3} , Ga^{+3} ve In^{+3} ; 2, 2', 3, 4 – tetrahidroksi – 3' – sülf – 5' – karbazobenzen (tetrakarbazon SC) reaktifıyla kırmızı bir kompleks oluşturarak seçici ve hassas bir şekilde su içerisinde tayin edilmiştir. Metallerin kompleks oluşturma oranı M:L, 1:1'dir. 0,08 – 1,8 $\mu\text{g/ml}$ Al^{+3} 490 nm dalga boyunda ve 0,2 – 2,0 $\mu\text{g/ml}$ Ga^{+3} , In^{+3} ise 480 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Alüminyum tayininde toprak alkali elementler, eser toprak elementleri, lantanitler, halojenler, fosfatlar, sülfatlar, tiyosiyandırler, tiyosülfatlar, üre, hidroksilamin, askorbik asit, Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} bozucu etki yapmamıştır. Bu yöntem, alüminyumun çeşitli alaşımlarında denenmiştir (Hüseyinli ve Aliyeva, 2001).

- Yeni bir kinetik spektroskopi yöntemi kullanılarak eser miktarda alüminyum tayin edilmiştir. Alüminyum, asetat tamponlu ortamda (pH 3,8) metilen mavisi ve peroksitle redoks reaksiyonuna sokulmuş, katalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken optimum koşullar araştırılmıştır. Alüminyum konsantrasyonu zamana bağlı olarak 670 nm'deki absorbansının azaldığı bulunmuştur. Alüminyum 0 - 80 ng mL^{-1} arasında tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, musluk suyunda ve biyolojik örneklerde uygulanmıştır (Gong vd, 2003).

- Alüminyumun, çay tarafından absorplanması çok fazla konu edilmiştir (Flaten, 2002). Bu çalışmada, çayın vücut içerisine girmesi için aktif rol oynayan ve metallarla bağ yapan fenol grubu olan katekinler konu edilmiştir. Bunlar; (+) – katekin (C), (-) – epigalokatekin galat (egcg) ve (-) – epikatekin (EC)'dir. Alüminyum bu üç fenol grubuyla çeşitli pH'larda reaksiyona sokulmuştur. egcg, 274 nm dalga boyundaki absorbansının azaldığı ve 322 nm

dalga boyunda ise artığı görülmüştür. EC ve C için, 322 nm dalga boyundaki absorbansının çok az değiştiği gözlenmiştir. pH 5 tamponu içerisinde Al^{3+} 'ün egcg molar birleşme oranıyla Al – egcg kompleksinin pH 6,2 tampon çözeltisi içerisinde molar birleşme oranı 1:1 olarak bulunmuştur. Bu oran, 2'ye yaklaştıkça kompleksin polimerleşme reaksiyonu yaptığı gözlenmiştir ve Al – egcg oranı, 2:1 olarak bulunmuştur. C'nin pH 6,2'deki reaksiyonları egcg'nin reaksiyonları ile aynı olduğu görülmüştür. EC'nin reaksiyonları ise egcg'nin reaksiyonları ile biraz daha farklı olduğu anlaşılmıştır. Al^{3+} ün EC ile molar birleşme oranı: < 1 ise; 1:2, molar birleşme oranı: > 1 ise; polimerleşme reaksiyonu şeklinde birleşmiştir. Vücut içerisindeki olayları açıklamak için, K_{ow} (C_o / C_a : n – oktadaki konsantrasyon/sulu ortamdaki konsantrasyon) değerini hesaplamışlardır. Sonuçta, çay fenoller ve katekinler, içilen çayın içerisindeki alüminyumunun vücuda alınmasını oldukça azaltmaktadır (De – song, 2004).

- Alüminyum ve nikel; Al – XO ile Ni - EDTA kompleksleri oluşturularak kolay ve çabuk bir şekilde tayin edilmiştir. Optimum koşullar içerisinde uygun dalga boyu seçilerek, 0,14- 1,8 $\mu g mL^{-1}$ alüminyumun ve 30 – 2730 $\mu g mL^{-1}$ nikelin Beer yasasına uyduğu gözlenmiştir. Bulunan spektrofotometrik yöntem, sentetik hidrotalsit üzerinde denenmiştir (Capani vd., 2004).
- H - noktası standart ilave yöntemi (HPSAM), kullanılarak spektroskopik yöntemle alüminyum ve berilyum birlikte tayin edilmiştir. Bu yöntemde, alüminyumun ve berilyumun; CTAB ortamında CAS ile reaksiyona girme hızlarından yararlanılmıştır. Geliştirilen yöntem; çevresel, jeolojik ve alayım örneklerinde denenmiştir (Afgami ve Zarei, 2004).
- m – karboksifenilfloron ve alüminyum arasında kompleks oluşturulmuştur. Oluşan kompleksin renginden yararlanarak, yüzey aktif madde (poli (N – vinilpirolidon) varlığında 561 nm'de spektrofotometrik olarak alüminyum (0,03 – 140 μg) tayin edilmiştir (Kamino vd., 2005).

2.1.7.2.b Kullanılan Diğer Yöntemler

Titrimetrik yöntemler:

Alüminyum, EDTA titrasyon yöntemi ile Kromazurol S indikatörü, ditiyozon, hemoksilin indikatörleri kullanılarak tayin edilir.

- Cimerman ve çalışma grubu; bu yöntemi, üç aşamada gerçekleştirmiştir. Birinci aşamada, alüminyumun EDTA ile reaksiyonu için gerekli optimum koşullar bulmuşlardır. İndikatör olarak metil kırmızısı ve Eriokrom Siyahı T kullanılmıştır. Geri titrasyon için

ZnSO₄ veya ZnCl₂ çözeltilisinden yararlanılmıştır. İkinci aşamada, alüminyum; demir, bakır, titanyum, mangan ve fosfat varlığında tayin edilmiştir. Üçüncü aşamada ise; katyon değiştirme yöntemiyle alüminyum, titanyum – mangan - kalsiyum ve manganezyumdan ayrılmış alüminyum tayin edilmiştir (Cimerman vd., 1958).

Floresans spektrofotomerisi yöntemi:

- Bu yöntemle çelik ve diğer safsızlıkların bulunduğu toryum oksitin içerisindeki 0,5 – 150 µg alüminyumu tayin edilmiştir. Toryum, demir, zirkonyum ve diğer metallere alüminyumu ayırmak için tenoniltrifloroaseton (TTA) ile ekstrakte edilmiştir. TTA ile ekstrakte edilememiş girişim yapan iyonlar ise hidrojen peroksit, sodyum siyanür, nitrilotriasetik asit kullanarak maskelenmiştir. Alüminyum, 8 – hidrosikinol ve kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Alüminyum spektrofotometrik ve floresans spektrofotometriyle tayin edilmiştir (Goldstein vd., 1959).
- Floresans tekniği kullanılarak, Adirondack Dağının ormanından yalıtılmış toprak örneğinde serbest fulvik asitle alüminyumun kompleks oluşturma kinetiği üzerine çalışılmıştır. pH 3 – 4,5 arası iki tip alüminyum – fulvik asit kompleksi oluşmuştur. Her iki fulvik asit kompleksinin kinetik analizlerinden alüminyumun fulvik asitler ile iki dişli şelat yaptığı gözlenmiştir. Bulunan sonuçlar, alüminyum - salisilik asit kompleks oluşum denge ve hız sabitleriyle karşılaştırılmış, fulvik asidin daha hızlı reaksiyona girdiği saptanmıştır. Aynı sonuçlar, alüminyum – florür kinetik çalışmasıyla karşılaştırılmış ve fulvik asitle aynı pH’da aynı mekanizmaya sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmada, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Bulunan sonuçlar, çevresel etmenlerle karşılaştırılmıştır (Plankey ve Patterson, 1989).
- Bu çalışmada; alüminyum, floresans yöntemi ile nano-seviyede pH 4,1 – 4,7 arasında floresan reaktif olan kromotropik asit [$\lambda_{ek}=360\text{nm}$ ve $\lambda_{em}= 390\text{nm}$] kullanılarak tayin edilmiştir. Metal kompleksi (2:3) floresans şiddeti, ½ saatte sabit değerine ulaşmıştır ve 48 saatten fazla kararlı halde kalmıştır. Bulunan yöntemde; alüminyum tayinine 60’ın üzerinde katyonun, anyonun ve kompleks reaktiflerinin (tartarat, fosfat, tiyo – üre, SCN⁻... gibi) girişim etkisi olmamıştır. Yöntem, çeşitli referans materyallerine (Al-bronzu, pirinç, paslanmaz çelik), çevresel örneklere ve biyolojik örneklere uygulanmıştır (Baksi ve Pal, 1994).
- Farklı yerlerden alınmış toprak örnekleri izole edilerek ayrılmış fulvik asitlerin alüminyumla kompleks oluşum kinetiği floresans tekniğiyle incelenmiştir. Fulvik asitlerin pH

2,4 - 3,6 aralığında, alüminyum – fulvik asit kompleksinde her iki yönde de ortalama hızları ve denge parametreleri incelendiğinde fulvik asitlerle çift dişli şelat şeklinde birleştiği gözlemlenmiştir. İki yönde de oluşan komplekslerin hızlarının farklı olduğu anlaşılmıştır. Alüminyumun iki türünde de fulvik asit üzerindeki reaksiyon hızlarının farkı itme kuvvetinden kaynaklanan sterik etkinin sebep olduğu anlaşılmıştır. Aynı kinetik çalışma, asetat tamponu kullanarak karşılaştırılmıştır. Tamponun değişmesi, tamamen alüminyumun fulvik asit ile birleşmesini etkilediği bulunmuştur (Plankey vd., 1995).

- Bu çalışmada, alüminyumu (25 ppb – 20 ppm) floresan bir madde olan oksini kullanarak floresans yöntemi ile tayin edilmiştir. Mobil faza oksin eklenmesiyle ayırma kolonu üzerinde 40° C’de, pH 7,1’de alüminyumla şelat yapmasını sağlanmıştır. Alüminyumun absorbanası, λ_{ek} 380 nm ve λ_{em} 520 nm’de ölçülmüştür. (Hashi vd., 2001).

- Alüminyumun morinle verdiği kompleks yüzey aktif madde varlığında oluşturulmuştur. Tayin için rezonans Rayleigh ışması (RRS) kullanılmıştır. Çeşitli yüzey aktif maddelerde, 476 nm’de setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), 489 nm’de setilpiridinyum klorür (CPC), 474 nm’de Triton X- 100 ve 473 nm’de Tween – 20’de uygun maksimum ışma gözlenmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken uygun koşullar incelenmiştir. 0,5 – 1,2 mol L⁻¹ arasında alüminyum tayin edilmiştir. Bulunan yöntem doğal su örneklerine ve biyolojik örneklere uygulanmıştır. Yöntem de iki ayrı pH kullanılmıştır. Asidik olan pH’da organik olmayan alüminyum; bazik pH’da ise, toplam alüminyum tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, 8 – hidroksikinolin ekstraksiyon – iyon değiştirme yöntemi ile karşılaştırılmıştır (Long vd., 2004).

- Misellar sıvı kromatografisi yöntemi ile alüminyum (III), 8- hidroksikinolin – 5 – sülfonik asit türevi olarak floresans yöntemi ile tayin edilmiştir. Metal şelatların absorbanası, λ_{ek} 410 nm ve , λ_{em} 510 nm’de ölçülmüştür. Optimum koşullar bulunduktan sonra 20- 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ arasında alüminyum tayin edilmiştir. Yöntemde, ters faz HPLC’ye kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, çeşitli su örneklerine uygulanmıştır (Memon ve Bhanger, 2004).

- Mikroemilüsyon ortamında, setilmetilamonyum bromür (CTAB)’ün floresans yöntemi ile alüminyum tayinini geliştirilmiştir. Sonuçta; 8- hidroksikinolin (HQ), potasyum asit fitalat – NaOH tampon çözeltisi sistemi içerisinde pH 6’da alüminyum (III)’le floresans yaparak kompleks oluşturulmuştur. Maksimum uyarılma ve emisyon dalga boyu 380.0 nm ve 502,6 nm olarak bulunmuştur. Yöntem, musluk suyu ve göl suyu örneklerinde alüminyum tayini için denenmiştir (Zhu vd., 2004).

Potansiyometrik yöntemler:

- Bu yöntemde, çelikte alüminyum tayininde; demir, nikel, krom, bakır ve molibdenyum metalleri cıva katot elektroliz yöntemiyle ayrılmıştır. Ayrıca, elektrolizden geçirilen hacmi bilinen çözeltiden arta kalan demirle birlikte titanyum ve vanadyum, kloroform kupferon ekstraksiyonuyla ayrılmıştır. Çözelti nötürleştirilerek kupferon bozundurulmuştur. Nitratlanmış alüminyum, optimum koşullar oluşturularak solokrom siyanin R ile kompleks oluşturulmuştur. Kırmızı – menekşe rengindeki kompleks spektrofotometreyle 535 nm dalga boyunda 5 mm'lik küvet içerisinde alüminyum tayin edilmiştir (Blair vd., 1960).
- Alüminyumun dipikolinik (pridin - 2, 6 –dikarboksilik) asit 25°C'de 0,5 M NaClO₄ ortamında potansiyometrik ve spektrofotometrik tayin yöntemleri kullanarak kompleks oluşumu araştırılmıştır. İki türü olan HL⁻ ve H₂L için kümülatif oluşum sabitlerinin değerleri $\log \beta_1 = 4,532 \pm 0,004$ ve $\log \beta_2 = 6,624 \pm 0,006$ bulunmuştur. pH < 4'te, alüminyum (III) için iki mononükleer kompleksi saptanmıştır. Bunlardan pozitif yüklü kompleksin metal/ligant mol oranı 1:1 ve negatif yüklü kompleksin metal/ligant mol oranı 1:2 olarak hesaplanmıştır. pH 5 - 6 civarlarında çökme olduğu gözlemlenmiştir. Bulunan sonuçlar, demir (III) kompleksleri için bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır (Napoli, 1968).
- Bu çalışmada, XO'nun protonlanma sabiti ve dağılma diyagramı potansiyometrik olarak çalışılmıştır. Buna bağlı olarak 6 tane protonlanma sabiti hesaplanmıştır. XO (L) ve toprak alkali metal iyonlarıyla olan ilişkileri araştırılmıştır. ML, MHL, M₂L ve M₂HL olarak bulunan komplekslerinin oluşum sabitleri tayin edilmiştir. ML ve M₂L komplekslerinin kararlılığı Mg⁺², Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺² için sıralanmıştır. Al⁺³ (M) ve XO (L) arasındaki oluşum sabitleri bulunmuştur (Gholivand vd., 1998).
- Alüminyumun ve demirin, 0,1 M NaCl çözeltisi içerisindeki çeşitli konsantrasyonlardaki bezoik asitin davranışları incelenmiştir. Elektrokimyasal yöntem olan veya olmayan yöntemlerle araştırılmıştır. pH 8'den başlayarak zamanla pH'daki değişimden alüminyum ve demirin korozyon miktarı elektrokimyasal olarak bulunmuştur. Aynı sonuçlar, spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Sonuç olarak, bezoik asitin NaCl çözeltisi içerisinde alüminyum ve demirin korozyon hızını azalttığı gözlemlenmiştir (Zor, 2001).
- (-) – epigalokatekin galat (egcg)'nin asit dissosiyasyonu ve Al⁺³ kompleksi, potansiyometrik titrasyonla çalışılmıştır. Alüminyumun egcg, (-) – epikatekin (EC) ve (-) – epigalokatekin (egc) yaptığı kompleksler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Al³⁺ - katekin ve Al³⁺

- egc reaksiyon sistemlerinde Al^{3+} katekin için $[Al(LH_2)]^+$, $[Al(LH_2)(OH)]^0$ ve $[Al(LH_2)_2]^-$ türlerinden oluştuğu bulunmuştur. Al^{3+} ve egcg arasındaki reaksiyonda pH < 4,1'de $AILH_2$ ve $AILH_3$ türleri oluşmuştur. 1H NMR çalışmalarında, galatın (D) halkasının iki hidroksil grubu proton kaybettiği ve $[Al(egcgH_2)]^+$ koordinasyonunu almış olduğunu gösterilmiştir. egcg'nin $AILH_3$ türü için $[Al(egcgH_3)]^0$ yapı formülü bulunmuştur. egcg'nin kompleksleri içinde, galat grubu, öncelikli koordinasyon bağları ve galat grubu olmayan EC, egc ve C'den farklı özellikte çözeltiler elde edilmiştir (Inoue vd., 2002).

NMR yöntemi:

- Bu çalışmada, izotop – sulandırma yöntemiyle dövülmüş çelikte alüminyum tayin edilmiştir. Özel bir sistem ile alüminyumla nitrojen (^{15}N) gazı arasında alüminyum nitrür bileşiği oluşturulmuştur. Demir ve platin banyosunda vakum eritiş yöntemi ile izotop – sulandırma yöntemi karşılaştırılmıştır. İstenilen doğrulukta sonuçlar elde edilememiştir (Furuya vd., 1968).

- Alüminyum (III)'la L – glutamat kompleks oluşum çalışmaları asidik sulu çözeltilerde (pH 2,0 – 5,5) pH titrasyonu ve multinükleer (1H , ^{13}C ve ^{27}Al) NMR teknikler kullanarak açıklık getirilmiştir. Elde edilen sonuçlar;

(1) Al, Glu zayıf koordinasyondadır. Asidik sulu çözeltiler içerisinde mononükleer 1:1 ($AILH^{2+}$, AIL^+ , $AILH_{-1}$) türleri ve dinükleer 2:1 (Al_2L^{4+}) türleri oluşmuştur. Daha önce bulunan sonuçlarla aynı değerler elde edilmiştir,

(2) Al – Glu ve Al – Asp'nin multi – NMR spektrumu incelenmiştir. Sonuçta, negatif yük veren ($-COO^-$), Glu'nun amino grubu proton vermesinden dolayı alüminyumla AIL^+ ve $AILH_{-1}$ türlerini oluşturarak çıktığı anlaşılmıştır. Al – Asp'nin durumuyla Al – Glu arasında düşünülenenden daha az benzerlik olduğunu göstermiştir,

(3) Üç dişli beş – altı üyeli şelat ($-COO^-$, $-NH_2$, $-COO^-$) kompleksleri daha kararlılık göstermiştir. Bu da, biyolojik çalışmalarda Al – Glu'nun eritrosin ve kan – beyin bariyerini geçişi ve korteks (beyin zarı) gibi beyinin çeşitli bölgelerindeki seçici bozunmaları daha iyi açıklamıştır.

Bu çalışmadan da, alüminyumun yaşayan bütün canlılar için biyolojik taşıyıcı sistemlerde ne kadar önemli rol oynadığını göstermiştir (Yang vd., 2003).

Atom spektroskopisi yöntemi

- Bu çalışmada, alüminyum, 8 – kinolinol (HQ) veya 2- metil - 8 – kinolinol (HMQ) ile kompleks oluşturularak tayin edilmiştir. Alüminyum komplekslerinin 3, 5 – diklorofenol (Hdcp) ile sinerjik etkisi incelenmiştir. Çalışmada, alüminyum, HQ'yla pH 4'te %4 (a/a) Triton X - 100 ortamında ekstrakte edilmiştir. Bunun tersine alüminyum aynı koşullarda HMQ'yla ekstraksiyon edilememiştir. Alüminyum ile HMQ –Triton X – 100, Hdcp eklenerek ekstrakte edilebilmiştir. Böylece, Hdcp'nin sinerjik etkisi ispatlanmıştır. Oluşan metal – ligantlı yapı, $Al(dcp)(MQ)_2$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektrofotometrisi (ICP- AES), ve indüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrofotometrisi ile ölçülmüştür (Ohashi vd., 2004).
- Bu çalışmada, bulamaç örnekleme tekniği kullanılarak silikon karbit ve silikon nitrit tozlarının içerisinde grafit fırın atomik spektroskopisi ve Hitachi Model Z – 9000 atomik absorpsiyon spektroskopisiyle, alüminyum - kalsiyum ve demirin birlikte tayini yapılmıştır. Bulamaç örnekleri, 0,1 M nitrik asitle silikon karbit veya silikon nitrit tozu ultrasonografikasyonu ile hazırlanmıştır. Alüminyum, kalsiyum ve demir 0,1 M nitrik asit içerisinde karışık standart yöntemi uygulanarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Geliştirilen yöntemde, silikon karbit ve silikon nitrit içerisindeki referans materyaller kullanılarak alüminyum, kalsiyum ve demir için doğru sonuçlar bulunmuştur (Minami vd, 2004).

2.2 Kurşun:

2.2.1 Kurşunun Genel Özellikleri:

Simgesi	: Pb
Renk	: mavi - beyaz
Atom numarası	: 82
Atom Ağırlığı	: 207.2 g/mol
Atom Hacmi	: 18,17 cm ³ / mol
Atom Çapı	: 175 pm
Yoğunluğu	: 11,35
Erime Noktası	: 600,702 K
Kaynama Noktası	: 2024 K
Elektron Düzeni	: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Yükseltgeme Derecesi	: 2 ⁺ ve 4 ⁺
İzotoplarının Kütle Numarası	: 202, 204, 206, 207, 208, 210
İyonlaşma Enerjisi,kj/mol	
Birinci	: 715,6 kJ/mol
İkinci	: 1450 kJ/mol
Üçüncü	: 3082 kJ/mol
Elektron Potansiyeli E ⁰ , V	: -0,13
Kristal Yapısı	: Yüzey merkezli küp

2.2.2 Kurşunun Doğada Bulunuşu:

Kurşun, gri renkli yumuşak bir metaldir. Doğada bileşikleri halindedir. Kurşun yer kabuğunun yaklaşık % 10⁻³'ünü oluşturur. En önemli mineralleri galen PbS; serüsit PbCO₃ ve angelsit PbSO₄'tür. Doğada alüminyum ile kurşun minerali dundasit Pb₂Al₄(CO₃)₄(OH)₈·3H₂O minerali olarak bulunur.

2.2.3 Kurşunun Kullanım Alanları:

Sanayinin vazgeçilmez metallere olan kurşun; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olmak üzere üç değişik şekilde işlem görür. Kullanım alanlarını Çizelge 2.4'deki gibi sıralaya biliriz:

Çizelge 2.4 Kurşun bileşiklerinin kullanım alanları (Masten, 2000)

Bileşikleri	Kullanım Alanları
Asetat	Pamuklu boyama ve baskılama, ipek ağırlaştırmada, kurşun tuzu üretiminde, sülfürün belirlenmesinde, CrO ₄ , MoO ₃ tayininde, fare zehirinde
Antimonate	Yağlı boya; camları renklendirmede; çömlek ve porselenlerde
Arsenat	Böcek öldürücülerde
Arsenit	Arsenat formundaki gibi daha zehirli böcek öldürücülerde
Borat	Vernikleme ve boyamada kurutucu; cam, çömlek, porselen ve porselen eşya üzerinde iletken kılıf üretimi için galvanoplastikler içerisinde
Karbonat	Yağlı boya ve su renkleri içerisindeki pigmentlerde; çimento içerisinde; cam macunu yapmakta; kurşun karbonat kağıdı yapmakta
Kromat	Yağ ve su renklerinde pigment; kumaş baskılarda; porselen dekorasyonunda; organik maddelerin analizinde
Siyanür	Metaralüjide
İyodür	Bronzlaşmada; altın kalemlerde; yazıcıda; fotoğraflarda
Nitrat	Kibrit çöplerinde ve özel patlayıcılarda; tekstilde boyama ve baskıda mordant olarak; sedef rengi vermek için mordant; boya endüstrisinde oksitleyici; tahta baskılama işleminde
Fosfat	Plastiklerde stabilizör olarak
Sülfür	Zemin cilamada

2.2.4 Kurşunun Alaşımaları:

Kurşunun birçok önemli alaşımı vardır. En önemlileri arasında, lehim (50%Pb, 50%Sn), saçma (%0,5 – 1,0 arasında arsenik ve kurşun alaşımı) ve matbaa harfleri alaşımı (%80 Pb, %20 Sb ve Sn) söylenebilir.

2.2.5 Kurşunun Toksik Özelliği ve Çevreye Etkisi:

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunum ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirli bir metaldir. Kuşunlu petrolden elde edilen benzinden ve kurşuntetraetil $[Pb(CH_3 CH_2)_4]$ çıkan gazlar bütün dünya atmosferine yayılmaktadır ve yağmurla tekrar inerek çevreye hızla yayılmaktadır. Bu da, doğal olmayan kurşun döngüsünü yaratmaktadır (www.wikipedia.org.tr)

Kurşun ağızdan alındığında bulantı, kusma, kansızlık, karın ağrısı, anoreksiya ve ishal gibi belirtileri olduğu görülmektedir. Uzun süre kurşun alınımında ensefalopati, dikkat bozukluğu, gece körlüğü ve uykusuzluk görülmektedir. Çocuklarda hiperaktiviteye de neden olduğu sanılmaktadır (<http://www.heavymetalstest.com/lead.php>).

2.2.5 Kurşunun Analizi

Kurşunun da alüminyum gibi ön işleme tabi tutulduktan sonra analiz edilmesi tercih edilir. Bu bölümde de kurşun analizini, ayırma yöntemleri ve tayin yöntemleri olarak iki kısımda incelenmektedir.

2.2.5.1 Kurşunu Ayırma Yöntemleri:

2.2.6.1.a Ekstraksiyon Yöntemi:

Kurşunu ditiyozon (nötr veya zayıf baz ortamından) ile diğer metallerden ayırma yöntemi, en tanınmış kurşun ayırma yöntemidir. Yüksek miktardaki kurşun (1-5 mg) kloroform çözeltisi ($CHCl_3$), karbon tetraklorür çözeltisinden (CCl_4) daha iyi çözünürlüğe sahip olması nedeniyle daha çok tercih edilir.

Kurşun; asidik ortamdan sitratla, nötr ortamdan, siyanatla ve tartaratla, bazik ortamdan ise dietilditiyokarbamat ile ekstrakte edilir. Fakat dibenzilditiyokarbamat asidik ortam daha iyi bir ekstraktanttır.

Kurşun iyodür kompleksi, MIBK, metil izopropil keton veya tribütilamin içerikli diklorometan içerisine alınarak ekstrakte edilebilir.

2.2.6.1.b Çöktürme Yöntemi:

Mikrogram seviyesindeki kurşun, zayıf asit çözeltilerinden ($\text{pH} \geq 2$) az çözünen kurşun sülfür olarak ayrılır. Gümüş, bakır veya cıva taşıyıcı olarak hizmet eder ve sitrat varlığı demirin çökmesini önler. Eser miktardaki kurşun için amonyak çöktürücü olarak kullanılarak veya lantanyum koagülant olarak kullanılarak hidroksit halinde yalıtılabilir. Ayrıca kurşun; stronsyum sülfat, baryum sülfat, baryum kromat ve kalsiyum karbonat ile birlikte çöktürülerek de ayrılabilir.

2.2.6.1.c İyon Değiştirme Yöntemi:

Anyonik kurşun klorür kompleksi, diğer metal iyonlarından kuvvetli anyon değiştiricisiyle ayrılır. 1 M hidroklorik asit çözeltisiyle Pb ve Bi kolonda kalacak şekilde Ca, Ba, Cu, Fe, Sn ve Tl elüe edilir. Bizmut, 0,01 M HCl çözeltisiyle kolon yıkandığında kolonda kalacak şekilde kurşundan ayrılır.

Kurşun örneği, 0,1 – 4 M HBr çözeltisiyle kuvvetli bazik anyon değiştirici kullanılarak çalışılır. Çoğu metal 0,1 M HBr çözeltisiyle kurşundan ayrıldıktan sonra 0,3 M HNO_3 + 0,025M HBr çözeltisi kullanılarak kurşun seçimli olarak elüe edilir. Bu sırada Bi, Cd, Tl (III), Hg (II), Au (III), Pt (IV) ve Pd (II), kolon içerisinde kalır. Kobalt içerisindeki eser miktardaki kurşun içinse Dowex – I kolonu içerisinde 0,3 M HBr çözeltisi geçirilerek kalması sağlanır.

Diğer bir çalışmada ise; kurşun, tetrahidrofuran + 5 veya 2,5 M HNO_3 elüent karışımları kullanılarak Dowex I kolonunda diğer metallere ayrılır.

Kurşun, 1 M amonyum asetat ile katyon iyon değiştiricisinde tutundurularak Ba, Sr ve Al'dan ayrılmıştır.

Kurşunu elektrolitik anodik biriktirme ile %5 – 9'lik nitrik asit çözeltisi ortamında PbO_2 olarak da ayrılabilir. Az miktardaki kurşunun PbO_2 olarak anodik biriktirilme için seyreltik HNO_3 çözeltisi daha uygundur. Mikro miktardaki kurşun için ise paslanmaz çelik katotla biriktirilme yapılabilir.

Eğer kurşun uçurulabiliyorsa, 1400°C 'de kayalardan buharlaştırılarak ayrılabilir ve su soğutmalı kuvars yüzey üzerinde yoğunlaştırılır.

2.2.6.2 Kurşunun Tayin Yöntemleri:

Kurşun çok çalışılmış bir metal olup, tayin yöntemleri çok fazladır. Bu bölümde, bunlardan birkaç tanesine yer verilmektedir.

2.2.6.2.a UV – Vis Spektrofotometrik Yöntemler:

- **Ditiyozon yöntemi:**

Kurşunun nötür çözeltisi veya bazik çözeltisi ditiyozonla sallandığında pembe – kırmızı ditiyozonat $Pb (HDz)_2$ oluşur. Oluşan kompleks CCl_4 , $CHCl_3$ ve C_6H_6 içerisinde çözünür. Optimum pH aralığı 7 – 10'dur. λ_{max} 520 nm'de en iyi absorbansına sahiptir.

Ditiyozon yöntemi, tek renkli teknik ile kurşun tayini, karışık renkli teknik ile kurşun tayini ve spektrofotometrik titrasyon yöntemi gibi çok çeşitli şekillerde kullanılmıştır.

Tek renkli yöntemde bazik ortamdaki kurşun porsiyonlar halinde ditiyozonla ekstrakte edilir. Organik fazda kalan ditiyozonun fazlası potasyum siyanürle uzaklaştırılır. Yüksek pH'larda kısmi olarak ditiyozonun bozulması nedeniyle KCN konsantrasyonunun olduğu ortamlarda kurşun kaybı yaşanır. Bu yöntem uygulandığında; Ag, Hg, Pd, Au, Cu, Zn, Cd, Ni ve Co'ın siyanürle kararlı yapı oluşturması sağlanarak ditiyozonla reaksiyona girmesi önlenir.

Siyanür ortamında kurşun; Bi, Tl (I) ve In'la birlikte ekstrakte edilir. Buna rağmen indiyum iyonları, CCl_4 içerisinde zayıf bazik ortamda sadece ekstrakte edilebilir. pH 10 civarlarında ise, sulu fazda kalır. Talyum (I) ise, kurşundan ditiyozon çözeltisiyle birlikte amonyaklı siyanür ortamında sıyrılarak ekstrakte edilebilir.

Ciddi bizmut girişimleri ise, CCl_4 içerisinde pH 3 - 10 arasında ditiyozonla ekstrakte edilerek ayrılır. pH 3'te Bi ditiyozonla ekstrakte edilebilir.

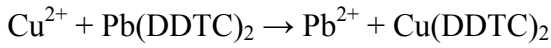
Önceden tartarat ve sitrat katılarak ekstraksiyon sırasında kurşunun Al, Fe ve Ti'la birlikte çökmesini önlenir. Ekstraksiyon yapılırken ditiyozonun hidroliz olmasını önlemek için de hidroksilamin kullanılır.

Kurşun ditiyozon yöntemi dökme demir ve çelikte, krom ve alaşımlarında, molibdenyum tungsten, vanadyum, niyob ve alaşımlarında, gümüş, kadmiyum, çinko, indiyum, boron, silikat kayalarında, monazit, tellurik asit, petrol ürünlerinde, gıda maddelerinde, organik maddelerde, ürede, biyolojik örneklerde, insan dokusunda ve dışkısında, bitki örneklerinde, suda ve havada tayin edilmiştir (Marczenko, 1976).

2.2.6.2.b Kullanılan Diğer Yöntemler:

- Monazit içerisindeki kurşun tayin edilmiştir. Monazit örneği, sıcak sülfürik asitte çözülmüş ve 200 ml'ye suyla tamamlanmıştır. Kurşun, stronsiyum ile birlikte çöktürülerek ayrılmıştır. Kurşun – stronsiyum sülfat, 3 N NaOH'ta çözülmüştür. Zn-EDTA fazlası eklenilmiştir. pH 5'te ksilen oranj katılarak 0,01 M EDTA çözeltisiyle titre edilmiştir. Maskeleyen ajanı olarak KCN ve asetil aseton kullanılmıştır (Lee ve Cho, 1969).

- Na-DDTC (sodyum ditiyokarbamat) ile kurşun, CCl₄ ve CHCl₃ içerisinde çözünen renksiz dietilkarbamat çözeltileri oluşturur. Bu oluşan kompleks (Pb(DDTC)₂), bakırla yer değiştirir ve kahverengi bir çözelti verir ve 435 nm'de okunarak kurşun tayin edilir.



4 - (2 - pridilazo) reorsinol (PAR), amonyaklı ortamda kırmızı bir kompleks verir ve kurşun, 520 nm'deki absorpsiyon değeri tayin edilir. Çelik, kurşun ve bronz üzerinde yöntem denenmiştir. Azo boyar madde arsazen ve onun suda çözünen sülfonik asit türevi sulfarsazen'de kurşun tayinde kullanılmaktadır. Kurşun, diğer azo boyar madde, 2- (5-bromopridilazo) – 5 - dietilaminofenol (5 - bromo-PAAP) ile 525 nm'de tayin edilebilir (Marczenko, 1976).

- Kurşun tayininde diğer organik reaktifler olan 8- hidroksikinolin, CMA - oksin; kloranilik asit, 2 - (o – hidroksifenil) benzotiyazolin ve tiyo türevi TTA'da kullanılmaktadır. Ayrıca kurşun iyodürün ve kurşun sülfürün renklerinde kolorimetrik yöntemlerde kullanılmaktadır (Marczenko, 1976).

- Narenciye yapraklarında ve pirinç ununda, heksametilditiyokarbamatla (HMA-HMDTC) solvent ekstraksiyon içeren ters – faz sıvı kromatografisi kullanılarak Pb, Ni, Zn ve Cu tayin edilmiştir. Örnekler, nitrik asit ve perklorik asitle birlikte kül edilmiştir. Kül içerisindeki metaller, HMDTC kompleksi olarak C 18 kolon üzerine tutundurulmuştur ve 260 nm'de okunmuştur. Standart biyolojik materyallerde mikrogram seviyesinde Ni, Pb, Zn ve Cu tayin edilmiştir (Ichinoki ve Yamazaki, 1985).

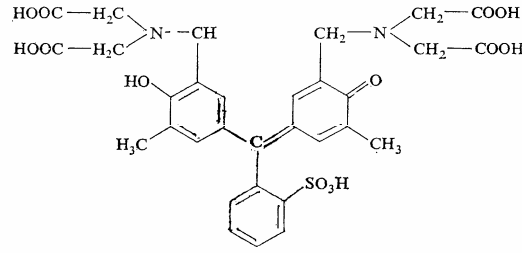
- Potansiyometrik sıyırma yöntemi ile şarap içerisindeki kurşun, kadmiyum ve çinko tayin edilmiştir. Potansiyometrik sıyırma yöntemi kurşun ve çinko için örnek başına bir dakika veya daha az sürede tayin edilirken kadmiyum için 5 dakika sürmüştür. Sonuçlar, grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (kurşun ve kadmiyum) ve alev atomik spektroskopisi (çinko) ile karşılaştırılmıştır. Rutin analizler için yöntem uygun görülmüştür (Chen vd.,

1994).

- Bis - (2- hidroksi etil) ditiyokarbamat (HEDTC) ile geçiş metallerin kompleksi, direkt fotometrik tayinle misellar elektrokinetik kapiler kromatografi (MECK) kullanılarak araştırılmıştır. Cd (II), Pb (II), Pt (II), Co (II) , Ni (II), Bi (III), Cr (II), Cu (II) ve Hg (II) analiz edilmiştir (Hidler vd., 1998).
- Lantanyum 8 – hidroksikinolinatla birlikte çöktürülerek, Cd (II) ve Pb (II)'nin organik çöktürme flotasyonu araştırılmıştır. Yüksek miktardaki La (III)'le eser miktardaki Cd (II) ve Pb (II), etanolik 8 – hidroksikinolin çözeltisiyle birlikte öktürümüştür. pH'sı 2 M amonyak çözeltisiyle 9'a ayarlanmıştır. ökelti, nitrojen kabarcıkları yardımıyla flotasyon yapılmıştır. Flotasyon işlemi boyunca köpük yüzeyi sodyum lauril sülfat kullanılarak sabit tutulmuş ve float filtre edilmiştir. Toplanan materyal, 5 ml etanol ve 1,5 ml nitrik asitte özölmüştür. Hazırlanan özelti suyla 25 ml'ye tamamlanmıştır. Eser miktardaki Cd (II) ve Pb (II) alev spektroskopisinde tayin edilmiştir (Kim vd, 1999).
- Kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko, 1 - (2 – tiyoazolilazo) – 2- nafnol (TAN) ile kompleks oluşturulmuştur. Oluşturulan komplekslerin ön zenginleştirmesi için bulanıklık noktası ekstraksiyonu kullanılmış ve oktilfenoksipoliethanol (Triton X – 114) kullanılarak alev atomik spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Bulunan yöntem, su örneği içerisindeki kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko ile referans materyallere uygulanmıştır (Chen ve Teo, 2001).
- Ağır metaller ile ksilen oranj kapiler elektroforezde çalışılmıştır. Bir kapiler tüp (50µm x 48,5cm) içerisinde ayrılmış metal şelatlar, 570 nm dalga boyunda kolon üzerinde görünür bölge spektrofotometrisi ile ölçölmüştür. Kurşun, seçici ve hassas bir şekilde tayin edilmiştir (Chung ve Motomizu, 2001).
- Lehimde kurşun tayini için piromelitik asitle pH 3,5'te titrasyon seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde karşılaştırılmıştır (Taştekin ve Canel, 2001).
- Kurşun, 1 – (2 – piridilazo) – 2 – naftol (PAN) ile kompleks olarak mikro kristal naftalin üzerine tutundurulduktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometrisi kullanılarak tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, çeşitli alaşımlardaki ve biyolojik örneklere kurşun, PAN ile kompleks oluşturularak mikro kristal üzerine tutundurulmuştur. Filtrasyondan sonra elde edilen katı kompleks 5ml dimetilformamitte özöndürölmüştür. Hazırlanan çözeltideki kurşun alev spektrofotometrisinde tayin edilmiştir (Taher, 2003).

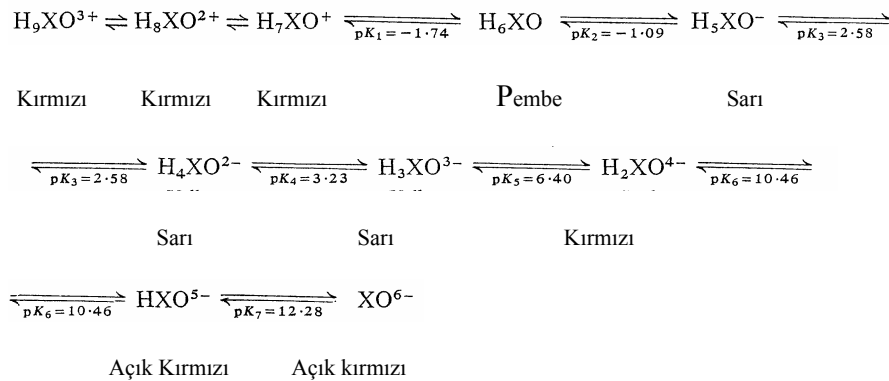
- Musluk suyunda analitiksel yöntem uygulanarak kurşun tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemde, zenginleştirme basamağıyla (şelat reaktifi olmadan bulanıklık noktası ekstraksiyonu) FI – ICP – OES yöntemi birleştirilmiştir. Başlangıçta sulu çözeltisindeki analit, yüzey aktif faz olan polietilen glikol mono – p – nonilfenileter içerisinde zenginleştirilmeye başlanmıştır. Daha sonra sıcaklık artırılarak çözelti fazlara ayrılmış ve FI - ICP – OES kullanılarak kurşun tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemin, zenginleştirme faktörü bulunmuştur. Elde edilen zengin faz, hidroklorik asitle sulandırılmıştır. Çeşitli parametreler (ekstraksiyon pH'sı, ekstraktant hacmi...) araştırılmıştır. Yöntem, musluk suyundaki kurşunun belirlenmesi için kullanılmıştır (Luconi vd., 2003).
- Alev atomik absorpsiyon spektroskopisiyle atık sularda, sertifikalı ırmaktan alınmış örneklerin ve sertifikalı metalik çinko örneklerinin içerisindeki Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II) ve Co(II) iyonlarının tayini için ön-zenginleştirme yöntemi yapılmıştır. Uygulanan yöntem, hekzaetilen – ditiyokarbamik asit hekzametilenamonyum tuzuyla (HMDTC-HMA) analitlerin birlikte çöktürülerek selüloz nitrat membranlı filtrede biriktirilmesine dayanmıştır. Çalışmada, örnek çözeltisi için pH, taşıyıcı miktarı ve örnek hacmi gibi parametreler incelenmiştir (Elçi vd., 2003).

2.3 Ksilen Oranj (XO) ve Genel Özellikleri:



Şekil 2.5 Ksilen oranjın yapısı

Ksilen oranj (Şekil 2.5) olarak bilinen 3,3' – bis[(N,N – dikarboksümetil) – aminometil] - o - kresolsulfofitalein, ilk defa Körbl, Pribil ve Emr tarafından sentezlenmiştir. Ksilen oranj sentezi, o – kresolsulfofitalein (kresol kırmızısı), formaldehit ve iminodiasetik asit birlikte yoğunlaştırılması sonucu elde edilir. Ksilen oranj, amino ve asidik grupları bir arada bulundurur. Her iki grupta da metale bağlanabilir. Asitlik – bazlık durumuna göre renk değiştirir. Bu özelliğinden dolayı potansiyometrik ve spektrofotometrik reaktif olarak kullanılır. Aşağıdaki Şekil 2.6'da XO'nun pK (oluşum sabiti) değerlerine göre aldığı renkleri göstermektedir.



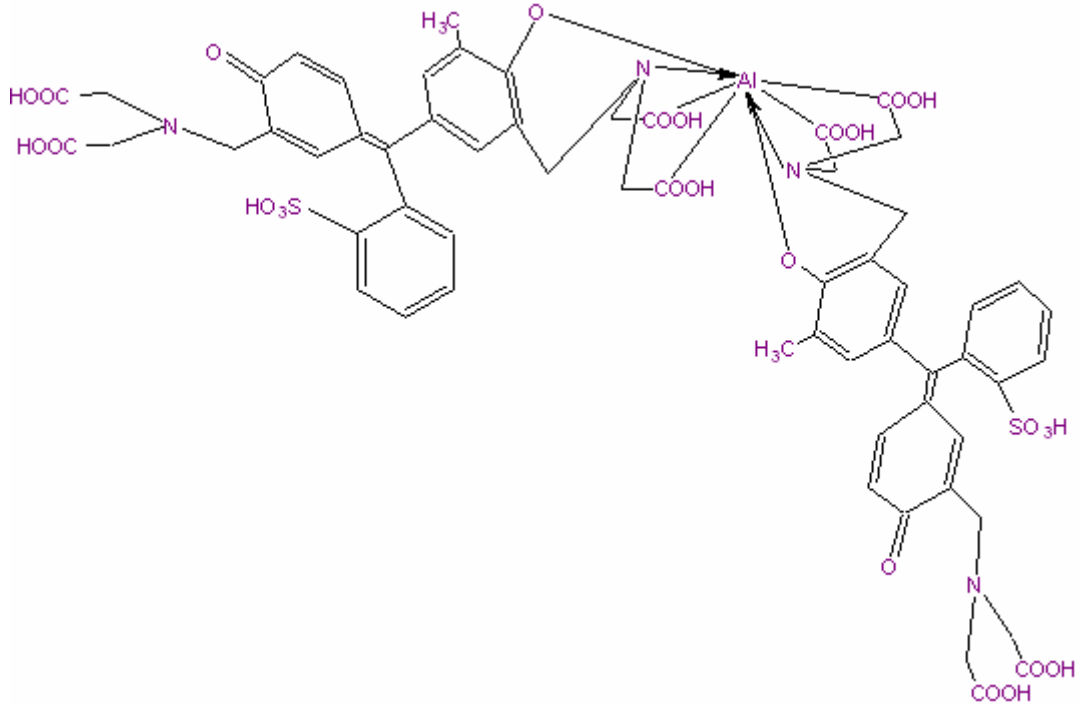
Şekil 2.6 Ksilen oranjın pK değerlerine göre kompleksleri ve renkleri

Ksilen oranj pH 0 – 5,8 gibi geniş aralıkta sarı renktedir. Üç değerli demirle mavi renk vermesi dışında diğer bütün katyonlarla kırmızı veya mor renkte kompleks oluşur. Bu özelliğinden dolayı, metal tayininde çok kullanılır (Pribil, 1972).

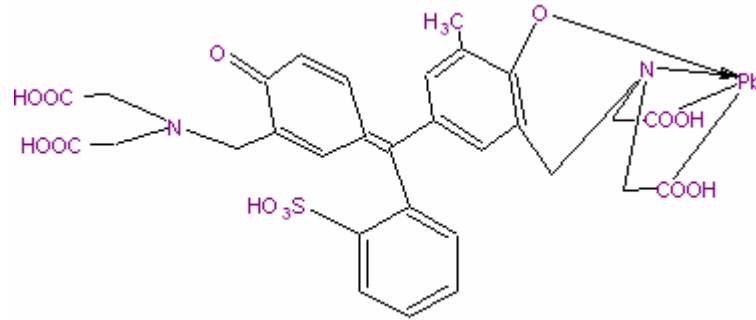
Alüminyumun kurşunla tayininde XO çözeltisi kullanılmıştır. Çinko – alüminyum alaşımı içerisindeki alüminyum EDTA çözeltisi eklenerek 0,01 M kurşun çözeltisiyle titredilir. Daha sonra F⁻ iyonları katılarak alüminyum maskelenir. 0,01 M kurşun çözeltisiyle tekrar titre edilir. Aradaki farktan çinkodaki alüminyum tayin edilir (Bhargava, 1974).

Al – XO kompleksi pH 3'te 1:2 oranında kompleks oluşturur (Şekil 2.7) (Gholivand vd.,

1998). Pb – XO kompleksi ise, 1:1 kompleks oluşturur (Şekil 2.8) (Pribil, 1972).



Şekil 2.7 Al – XO (1:2) kompleksinin yapısı



Şekil 2.8 Pb – XO (1:1) kompleksinin yapısı

2.4 UV – Vis Spektrofotometrisi ve Türev Spektrofotometrisi:

Görsel yöntemlerle yapılan analizler belli bir hata olasılığı taşır. Göz yerine ışına duyarlı aletlerin kullanılması ile daha duyarlı sonuçlar alınabilir ve eser miktardaki maddeler bile analiz edilebilir. UV – Vis spektrofotometrisi, kantitatif analizler için analitik kimya laboratuvarlarında en çok tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. UV – Vis spektrofotometrisi, moleküllerin prizma, mercekler, gratingler veya aynalar gibi araçlar kullanarak UV – Vis bölgesinin elektromagnetik spektrum içerisindeki elektrik alan vektörleriyle etkileşmesine dayanır ($E = E_1 - E_0 = hv = h \cdot C_0/\lambda$). UV – Vis spektrofotometrisi, Lambert – Beer yasasıyla açıklanmaktadır ($A = \varepsilon \cdot l \cdot c$). Absorbans, A, ışığın geçirgenliğine ve ölçülen maddenin özelliğine bağlıdır. Lambert – Beer yasası çok absorplayıcı madde içeren karışımlar içinde geçerlidir. Lambert – Beer yasasına göre türlerin birbirini etkilemesi koşulluyla karışımın belirli bir dalga boyundaki absorbansı kendini oluşturan komponentlerin aynı dalga boyundaki toplam absorbanslarına eşittir.

$$A_{\lambda n} = c_A \cdot \varepsilon_{\lambda 1,A} + c_B \cdot \varepsilon_{\lambda 1,B} + \dots + c_n \cdot \varepsilon_{\lambda n}$$

UV – Vis spektrofotometrisi oldukça fazla kullanılmasına rağmen çoklu komponent tayinlerinde birtakım sorunlarla karşılaşmaktadır. Çünkü çoklu komponent tayinlerinde komponentlerin yalnız başına verdiği absorpsiyon pikleri karışım içerisinde üst üste çakışmaktadır. Bu durum elde edilen spektrumlardan karışımı oluşturan piklerin tayinini olanaksızlaştırmaktadır. UV – Vis spektrofotometrisinde elde edilen spektrumların geniş ve piklerin yetersiz kalması sonucunda türev spektrofotometrisi geliştirilmiştir. Türev spektrofotometrisinde spektrumlar çözülür, pikler keskinleşir ve istenmeyen girişimler yok edilir.

Türev spektrofotometrisinin temeli, UV – Vis spektrofotometrisinde elde edilen spektrumların düzeltilmesinde türevsel işlem yapılmasına dayanır. UV – Vis spektrofotometrisinde belirli bir dalga boyundaki absorbansı bir fonksiyon olarak tanımlarsak,

$$A = f(x) = \varepsilon \cdot l \cdot c, \text{ bu fonksiyonun 1. türevi } \frac{dA}{d\lambda} = c.l. \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \text{ 'dır. Spektrumun herhangi bir}$$

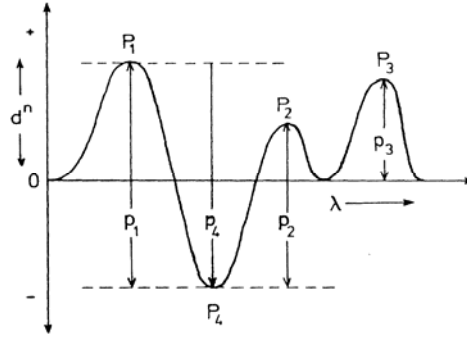
noktasındaki türev değeri hesaplanıp, dalga boyunun fonksiyonu olarak grafik çizildiğinde 1. türev spektrumu elde edilir. Bu grafikler daha üst derecedeki türev değerleri içinde çizilebilir

$$\left(\frac{d^n A}{d\lambda^n} = c.l. \frac{d^n \varepsilon}{d\lambda^n} \right). \text{ Formülden de anlaşıldığı gibi absorbans konsantrasyonla doğru orantılıdır.}$$

Absorpsiyon spektrumun türevi alındığında maksimum olan yerler 0 olur; iki kere türevi

alındığında ise, fonksiyonun ekstremler noktaları elde edilir. Bunu bir kural halinde vermek istersek, tek sayılardaki türev değeri 0 olan noktalar, çift sayılardaki türevi, ekstremler noktasına yani maksimum- minimum noktasına eşit olurlar. Türev alındıktan sonra 0 olan bölge dönüm noktasında denir. Ayrıca, türev derecesi arttıkça, pikler dar ve keskin bir hal alır. Bu durum, çoklu komponent analizlerinde zorluğa neden olduğundan yüksek derecelerdeki türevler pek tercih edilmez. Türev spektrumu uygulanırken birçok yöntemlerden faydalanılır. Bunlar,

- Pik – pik yöntemi: Bu yöntem, maddelerin konsantrasyon tayini için kullanılır. Türev absorpsiyon eğrilerinin maksimum ile minimum arasındaki uzaklık maddenin konsantrasyonu ile (Şekil 2.9) doğru orantılıdır.



Şekil 2.9 p_n , P_n pikinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu pik – pik yöntemi

d^n : n. türev sırası

A: Absorbans

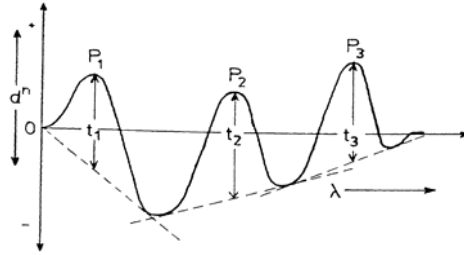
ϵ : molar absorptivite [L . mol⁻¹cm⁻¹]

c: molar konsantrasyon [mol·L⁻¹]

l: ışın yolu [cm]

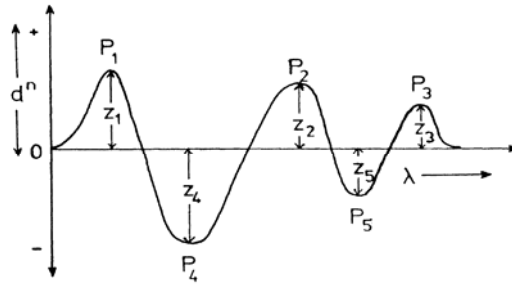
Bu yöntemde, her zaman istenildiği gibi konsantrasyon ile doğru orantı grafiği elde edilemez. Bu yüzden, logaritmik fonksiyonlar gibi çeşitli matematiksel fonksiyonlar kullanılır. Bunun nedeni, piklerin yeterince ayrılamaması, maksimum pik noktasının bozulması, istenmeyen zemin oluşması ve Lambert – Beer yasasına uymamasıdır.

-Pik – tanjant yöntemi: İki komşu eğrinin maksimum veya minimumdan geçen bir teğet çizilir. Eğrinin ekstremlerinin ortasından geçen ordinata paralel bir doğru çizilir. Doğrunun, teğeti kestiği noktaya kadar olan yerin uzaklığı ölçülür (t_1, t_2, t_3). Lineer bir zemin oluşturmak için çok uygun bir yöntemdir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 t_n, P_n pikinin konsantrasyonu ile doğru orantılı pik – tanjant yöntemi

- Pik – Sıfır yöntemi: Bu yöntemde, sıfır çizgisine çizilen dikey doğruların uzaklıkları ölçülür (z_1, z_2, z_3, z_4, z_5). Ölçülen uzaklık türev absorbans değerleri ile doğru orantılıdır. Çoklu komponentlerin tayininde fazlaca uygulanan bir yöntemdir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 z_n, P_n pikinin konsantrasyonu ile doğru orantılı pik- sıfır yöntemi

- Pik – pik oranı yöntemi: İki komşu pikin birbirlerine olan oranı alınarak yapılır (p_1/p_2). Bu yöntem, zemin girişimine yol açtığından pek tercih edilen bir yöntem değildir.

Daha pek çok yöntem bulunmaktadır (Genişleyen pik – pik yöntem, dönüm noktası yöntemi...) (Talsky, 1994).

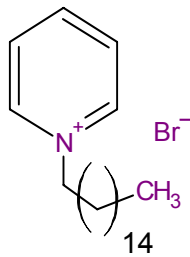
2.5 Yüzey Aktif Maddeler:

Yüzey aktif maddeler; bilimsel deneylerde, teknolojik alanlarda ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyagerler veya kimya teknolojistleri, bir yüzey veya bir ortak yüzeyi; iki çözünmeyen faz arasındaki sınır olarak tanımlamaktadırlar. Gerçek hayatta 5 tane yüzey bulunmaktadır. Bunlar; katı – gaz, katı – sıvı, sıvı – gaz, sıvı – sıvı ve gaz – gaz yüzeyleridir. Yüzey aktif maddeler ise, yüzeyler arasında absorplanması için güçlü eğilimleri olan bir molekül sınıfıdır. Yüzey aktif maddelerin en önemli özelliği polar (hidrofilik) ve non – polar hidrofobik grupların her ikisinde içermesidir. Yüzey aktif maddeler 4 temel sınıfa ayrılır. Bunlar;

- 1) Anyonik yüzey aktif maddeler: Karboksil ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sülfonat ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$) veya sülfat ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$) gibi hidrofilik grubu negatif iyon taşıyan yüzey aktif maddelerdir
- 2) Katyonik yüzey aktif maddeler: Kuarterner amonyum halojenler ($\text{R}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$) gibi hidrofilik grubu pozitif yük taşıyan yüzey aktif maddelerdir.
- 3) Non – iyonik yüzey aktif maddeler: Polietilen (- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -) veya poliol gruplar gibi hidrofilik grubu yük taşımayan yüzey aktif maddelerdir.
- 4) Amfoterik (dipolar): Sülfobetain ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) gibi yapısında hem pozitif yükün hemde negatif yükün her ikisinde üzerinde taşıyan yüzey aktif maddelerdir (Drew, 1992).

2.5.1 Setil Piridinyum Bromür:

Katyonik bir yüzey aktif maddedir. İki önemli katyonik yüzey aktif madde vardır. Birinci grup, uzun zincirli karbon grubundan oluşmaktadır. İkinci grup ise, heterosiklo grup taşıyan katyonik gruptur. Setilpiridinyum bromür, ikinci gruba dahildir. Bu grupların ortak özelliği sıcak suda kolaylıkla çözünmesidir (Şekil 2.12). CPB'nin erime noktası $63 - 66^\circ\text{C}$ 'dir. Deneysel çalışmalarda katyonik yüzey aktif maddeler özellikle tayin için zayıf olan absorbans piklerini artırmak veya dalga boyunu kaydırmak için kullanılır (Rao ve Ramakrishna, 1980).



Şekil 2.12 CPB'nin yapısı

3 DENEYSEL BÖLÜM:

3.1 Kullanılan Aletler, Kimyasallar ve Çözeltiler:

3.1.1 Aletler:

- Spektrofotometre (Aglient 8453 Tecnoles spectrophotometer)
- AAS (Aglient),
- Unicam UV / Vis Spektrofotometre,
- pH metre (781 Metrohm),
- Magnetik karıştırıcı,
- Magnet,
- Terazi (Mettler AE200 ve Sartorius, analitik A 200 S),
- Mikro kuvars küvet.

3.1.2 Kimyasallar:

- %99,9 alüminyum metali; Magnezyum ve Metal Tozları Endüstrisi ve Ticaret A. Ş.,
- %99,9 kurşun metali; Magnezyum ve Metal Tozları Endüstrisi ve Ticaret A. Ş.
- %99,9 çinko metali; Magnezyum ve Metal Tozları Endüstrisi ve Ticaret A. Ş.,
- % 99,9 bakır metali; Magnezyum ve Metal Tozları Endüstrisi ve Ticaret A. Ş.,
- % 99,9 nikel metali; Marmara Metal Mam. Tic. Ltd. Şti.,
- Merck, hidroklorik asit (HCl), % 37; M = 36,46 g/mol; d = 1,19 kg/L,
- Merck, sodyum hidroksit (NaOH), M = 40 g/mol,
- Merck, ksilen oranj tetrasodyum tuzu (C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S), M = 760,60 g/mol,
- Merck, potasyum klorür (KCl), M = 74,56 g/mol,
- Merck, sodyum asetat (CH₃COONa), M = 82,03 g/mol,
- Merck, asetik asit (CH₃COOH), % 99; M = 60,05 g/mol,

- Merck, glisin ($C_2H_5NO_2$), $M = 75,07$ g/mol,
- Merck, n – setilpridinyum bromür monohidrat, CPB ($C_{21}H_{38}BrN \cdot H_2O$), $M = 384,45$ g/mol,
- Merck, nitrik asit (HNO_3); % 65; $M = 63,01$; $d = 1,40$ kg/L
- Merck, sodyum florür (NaF), $M = 41,99$ g/mol.

3.1.3 Çözeltiler:

Tampon çözeltileri: 100 ml 0,1 M CH_3COONa çözeltisi, 100 ml 0,05 M H_2NCH_2COOH çözeltisi veya 100 ml 0,1 M KCl çözeltisi üzerine Çizelge 3.1’de belirtildiği miktarda 0,1 M HCl çözeltisi eklenerek hazırlandı.

Çizelge 3.1 Tampon çözeltileri

pH	Eklenen 0,1 M HCl Miktarı		
	0,1 M CH_3COONa (100ml) + X ml 0,1M HCl	0,05M H_2NCH_2COOH (100 ml) + X ml 0,1 M HCl	0,1M KCl + X ml 0,1M HCl
2,00		53,5	7,94
2,50	129,9	23,5	2,54
3,00	124,4	9,5	1,14
3,50	116,2	3,5	0,64
4,00	109,60	1,5	0,52

0,1 M CH_3COOH çözeltisi: 5,7 ml derişik CH_3COOH çözeltisi alınır ve deiyonize suyla 1000 ml’ye tamamlanır.

0,1 M CH_3COONa çözeltisi: 13,6 g CH_3COONa suda çözülür ve deiyonize suyla 1000 ml’ye tamamlanır.

0,1 M KCl çözeltisi: 7,45 g KCl suda çözülür ve deiyonize suyla 1000 ml’ye tamamlanır.

0,05 M Glisin çözeltisi: 3,8 g glisin az miktarda deiyonize suda çözülür ve deiyonize suyla 1000 ml’ye tamamlanır.

1000 mg/L alüminyum stok çözeltisi: 1 g alüminyum metali az miktarda derişik HCl çözeltisi içerisinde ısıtılarak çözülür ve deiyonize suyla 1000 ml’ye tamamlanır.

pH 3’te 100 mg/L alüminyum çözeltisi: 10 ml 1000 mg/L’lik alüminyum stok çözeltisinden

alınır, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH 3'e ayarlanır. Ayarlanan alüminyum çözeltisi, pH 3 glisin tamponuyla 100 ml'ye tamamlanır.

pH 3'te 1000 mg/L kurşun çözeltisi: 1 g kurşun metali az miktarda derişik HNO₃ çözeltisi – deiyonize su karışımında (v/v) ısıtılarak çözülür, 1 M NaOH çözeltisi ve 1 M HCl çözeltisi kullanarak pH 3'e ayarlanır ve hacim pH 3 glisin tamponuyla 1000 ml'ye tamamlanır.

pH 3'te 1000 mg/L nikel çözeltisi: 1 g Ni metali az miktarda derişik HNO₃ – deiyonize su karışımında (v/v) ısıtılarak çözülür, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltisi kullanarak pH 3'e ayarlanır ve hacim pH 3 glisin tamponuyla 1000 ml'ye tamamlanır.

pH 3'te 1000 mg/L çinko çözeltisi: 1 g Zn metali az miktarda derişik HCl – deiyonize su karışımında (v/v) ısıtılarak çözülür, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltisi kullanarak pH 3'e ayarlanır ve hacim pH 3 glisin tamponuyla 1000 ml'ye tamamlanır.

pH 3'te 1000 mg/L bakır çözeltisi: 1 g Cu metali az miktarda derişik HNO₃ – deiyonize su karışımında (v/v) ısıtılarak çözülür, 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltisi kullanarak pH 3'e ayarlanır ve hacim pH 3 glisin tamponuyla 1000 ml'ye tamamlanır.

1 M HCl çözeltisi: Derişik HCl çözeltisinden 8,3 ml alınır ve deiyonize suyla 1000 ml'ye tamamlanır.

1 M NaOH çözeltisi: 40 g NaOH bir miktar deiyonize suda çözülür ve 1000 ml'ye suyla tamamlanır.

10⁻³ M ksilen oranj (XO) çözeltisi: 0,076 g ksilen oranj bir miktar deiyonize suda çözülür ve suyla 100 ml'ye tamamlanır.

2,4 x 10⁻³ M NaF çözeltisi: 0.1 g NaF az miktarda deionize suda çözülür, 1 M NaOH çözeltisi ve 1 M HCl çözeltisi kullanarak pH 3' e ayarlanır. Ayarlanan NaF çözeltisi, pH 3 glisin tamponuyla 1000 ml'ye tamamlanır.

3,12 x 10⁻² M CPB çözeltisi: 1,2 g CPB sıcak suda çözülür ve deiyonize suyla 100 ml'ye tamamlanır.

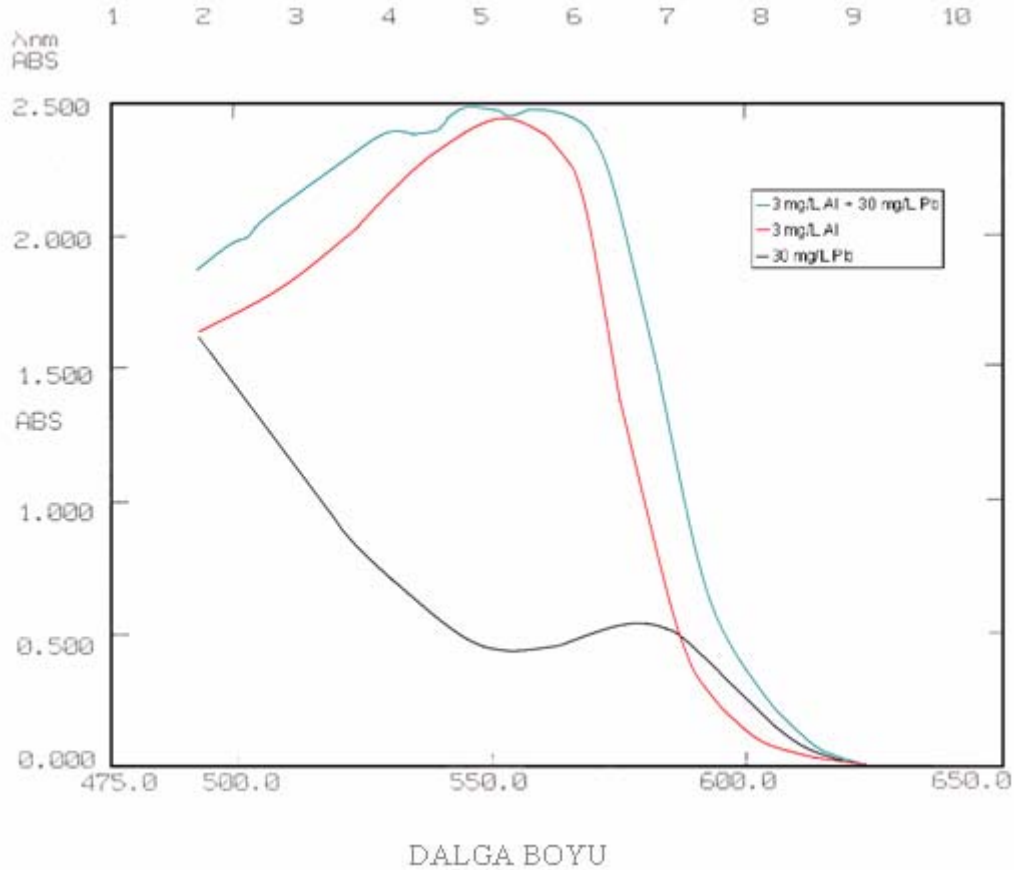
3.2 Uygulanan Yöntemler:

3.2.1 Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayini:

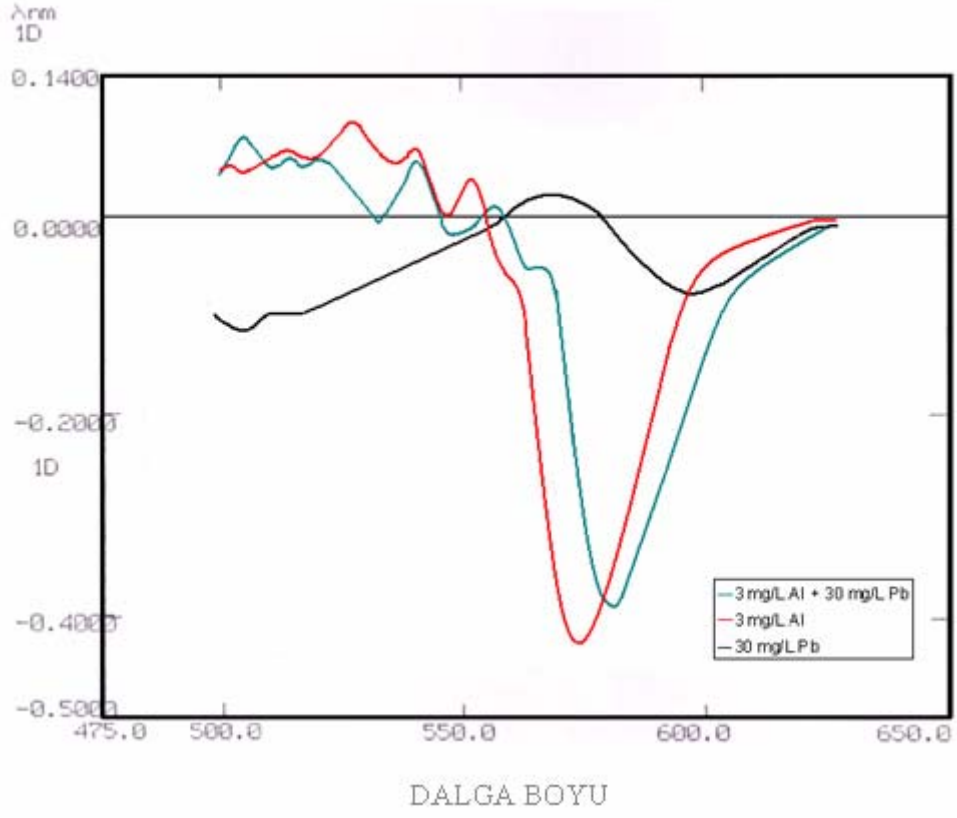
Alüminyum ve kurşunun birlikte tayinleri üzerine çalışırken absorpsiyon spektrumları 475 – 650 nm dalga boyu arasında 2 nm bant genişliğinde ve 1200 nm/dk hızla alındı.

3.2.1.1 Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Tayini İçin Dalga Boyu Seçimi:

3 mg/L alüminyum ve 3ml XO çözeltisi 10 ml balonjojeye aktarıldı ve çözelti hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti su banyosunda 70°C’de 3 dk bekletildi, 10 dk soğutulduktan sonra absorpsiyon spektrumu ve 1. türev spektrumu alındı. 30 mg/L kurşun ve 30 mg/L kurşun + 3 mg/L alüminyum çözeltisi için çalışma tekrarlandı. Elde edilen spektrumlar üst üste karşılaştırıldı ve uygun dalga boyu tayin edildi (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2)



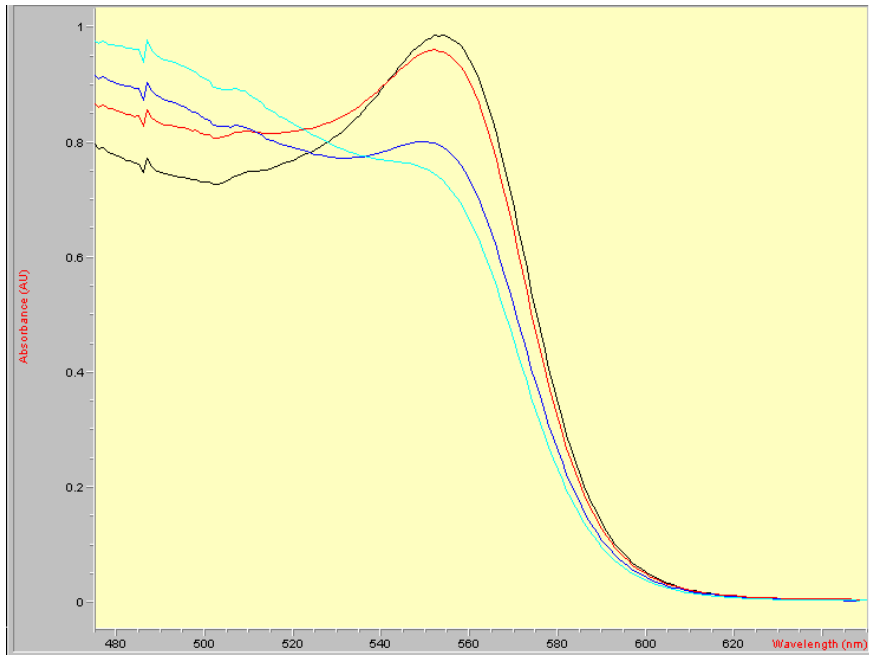
Şekil 3.1 XO komplekslerinin absorpsiyon spektrumları - Miktarları: 3 mg/L Al, 30 mg/L Pb, 3×10^{-4} M XO, pH 3.



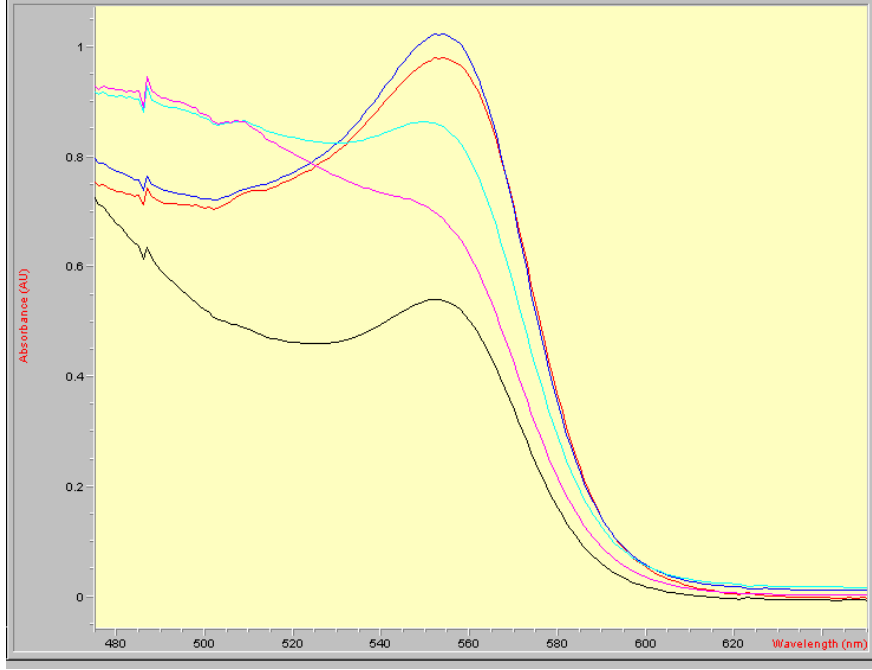
Şekil 3.2 XO komplekslerinin 1. türev spektrumları - Miktarları: 3 mg/L Al, 30 mg/L Pb, 3×10^{-4} M XO, pH 3.

3.2.1.2 Alüminyum Tayininde Tampon ve pH Etkisi:

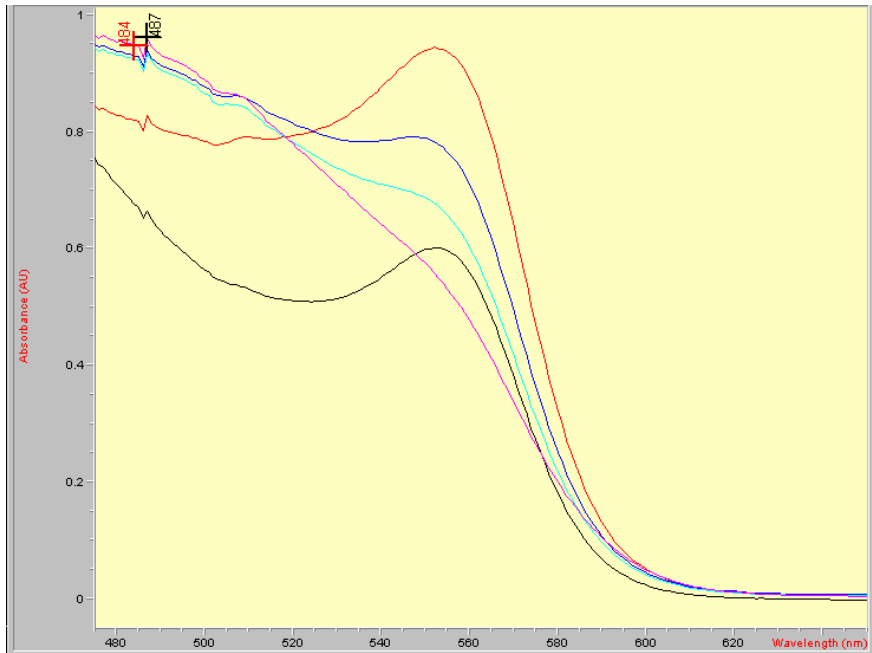
Al ve Pb'nin spektrofotometrik tayini üzerine tampon etkisi araştırıldı. Bu amaçla asetat, glisin ve KCl – HCl tampon çözeltileri incelendi. Çalışmada 1,4 mg/L alüminyum ve 1ml XO çözeltilisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözelti, pH 2 – 4 arasındaki tampon çözeltileriyle hacmine tamamlandı. Su banyosunda 70° C'de 3 dk bekletildi, 10 dk soğutmaya bırakıldı ve spektrofotometrede 580 nm dalga boyunda absorbans değeri okundu. Absorbans değerleri Çizelge 3.2 ve ilgili spektrumlar Şekil 3.3; 3.4; 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



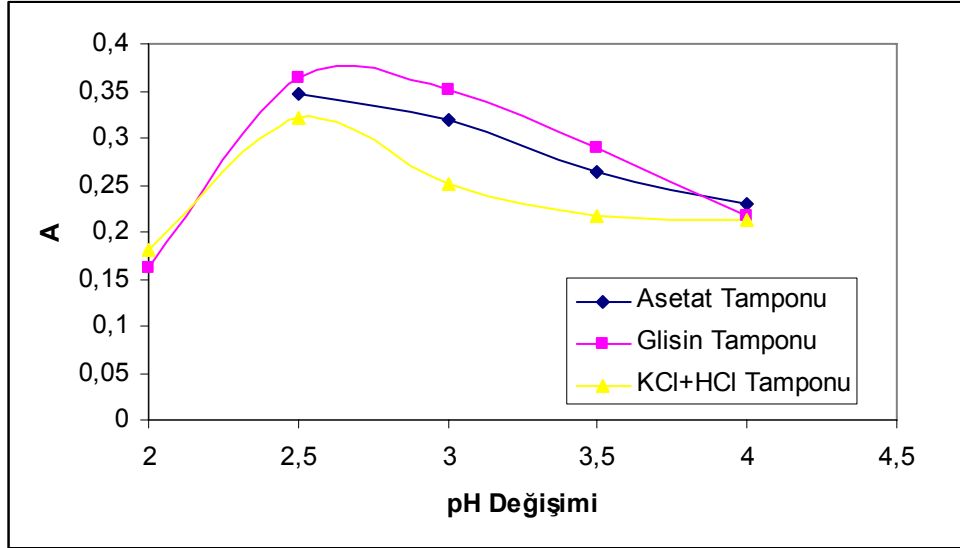
Şekil 3.3 Al – XO (1:2) kompleksinin oluşumuna asetat tamponunun etkisi - Siyah: pH 2,5; Kırmızı: pH 3,0; Mavi: pH 3,5; Turkuaz : pH 4,0



Şekil 3.4 Al – XO (1:2) kompleksinin oluşumuna glisin tamponunun etkisi - Siyah: pH 2,0; Kırmızı: pH 2,5; Mavi: pH 3,0; Turkuaz: pH 3,5; Pembe: pH 4,0



Şekil 3. 5 Al – XO (1:2) kompleksinin oluşumuna HCl + KCl tamponunun etkisi: Siyah: pH 2,0; Kırmızı pH: 2,5; Mavi: pH 3,0; Turkuaz: pH 3,5; Pembe: 4,0



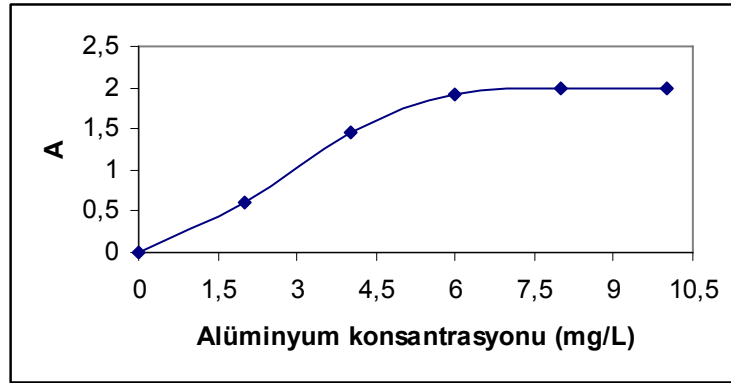
Şekil 3.6 Al – XO (1:2) kompleksinin oluşumunda tamponların etkisi

Çizelge 3.2 Al – XO (1:2) kompleksinin oluşumunda tamponların etkisi

pH	A (Asetat Tamponu)	A (Glisin Tamponu)	A (KCl + HCl Tamponu)
2,0		0,161	0,180
2,5	0,346	0,364	0,322
3,0	0,320	0,351	0,251
3,5	0,264	0,290	0,218
4,0	0,230	0,216	0,212

3.2.1.3 Alüminyum Tayininde Konsantrasyon Etkisi:

10 ml'lik balonjojelere konsantrasyonu 0,0 – 10,0 mg/L arasındaki olacak şekilde alüminyum çözeltisinden aktarıldı, üzerine 3 ml XO çözeltisinden ilave edildi ve pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti su banyosunda 70°C'de 3 dk bekletildi, 10 dk soğutmaya bırakıldıktan sonra spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbanans değeri okundu. Konsantrasyonun etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.7 ve Çizelge 3.3).



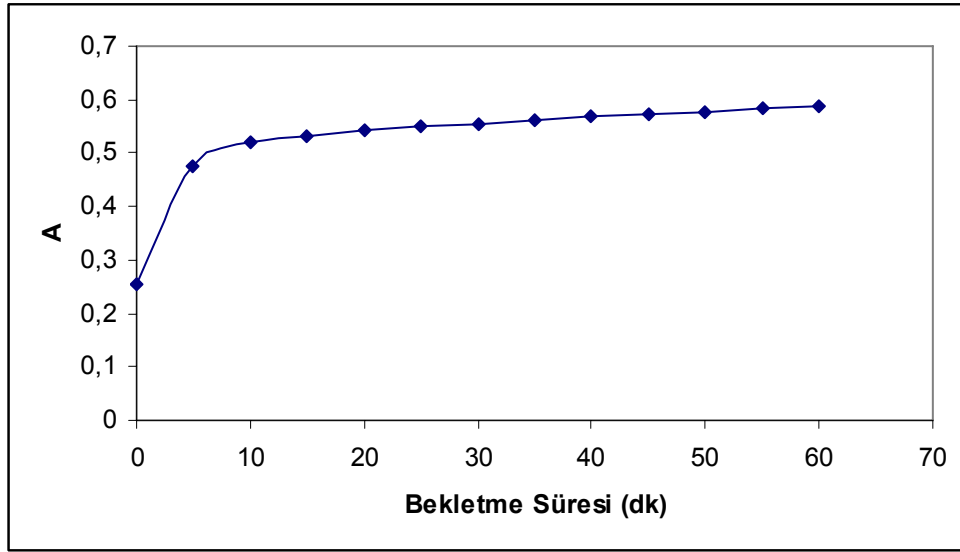
Şekil 3.7 Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

Çizelge 3.3 Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

[Al ³⁺] (mg/L)	A
0	0,000
2	0,595
4	1,450
6	1,921
8	1,987
10	1,979

3.2.1.4 Alüminyum Tayinde Bekletme Süresinin Etkisi:

3 mg/L alüminyum ve 3ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözeltinin oda sıcaklığında 0 – 60 dk arasındaki sürelerde 580 nm'deki absorbans değerleri spektrofotometrede okundu. Bulunan absorbans değerleri ile bekletme süresinin etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.8 ve Çizelge 3.4).



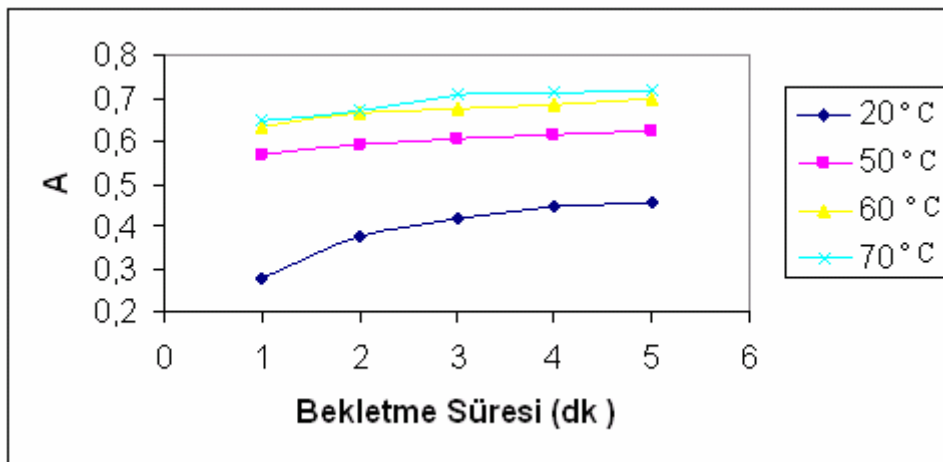
Şekil 3.8 Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Çizelge 3.4 Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Süre (dk)	A
0	0,256
5	0,475
10	0,521
15	0,531
20	0,542
25	0,549
30	0,555
35	0,561
40	0,568
45	0,571
50	0,578
55	0,585
60	0,589

3.2.1.5 Alüminyum Tayininde Sıcaklığın ve Bekletme Süresinin Etkisi:

3 mg/L alüminyum ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, üzeri pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti, 20°C (oda sıcaklığı), 50°C, 60°C ve 70°C'de 1 - 5 dk arasında su banyosunda bekletildi. Hazırlanan çözeltinin, 10 dk soğutma süresinden sonra spektrofotometrede 580 nm dalga boyunda absorbans değeri okundu. Alüminyum çözeltisinin bekletme süresi grafiği çizildi (Şekil 3.9) ve her bir absorbans değeri birbiriyle karşılaştırıldı (Çizelge 3.5). Uygun sıcaklık ve bekletme süresi belirlendi.



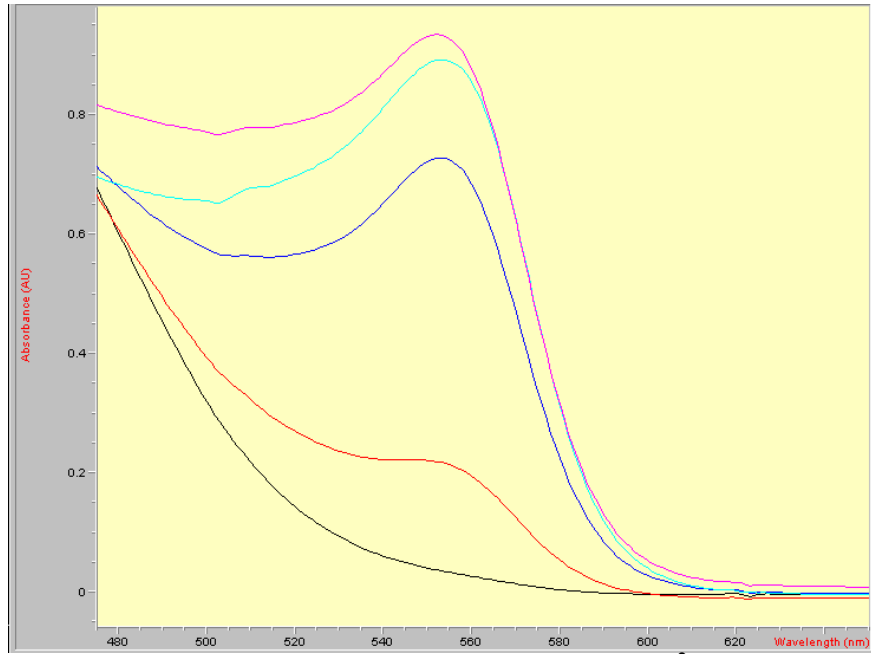
Şekil 3.9 Al – XO kompleksinin oluşumuna sıcaklık ve bekletme süresinin etkisi

Çizelge 3.5 Al – XO kompleks oluşumuna sıcaklık ve bekletme süresinin etkisi

Süre (dk)	A (20°C)	A (50°C)	A (60°C)	A (70°C)
1	0,281	0,568	0,632	0,648
2	0,377	0,591	0,664	0,672
3	0,419	0,605	0,676	0,709
4	0,445	0,615	0,685	0,711
5	0,457	0,622	0,696	0,717

3.2.1.6 Alüminyum Tayininde Metal İyonlarının Bozucu Etkisi:

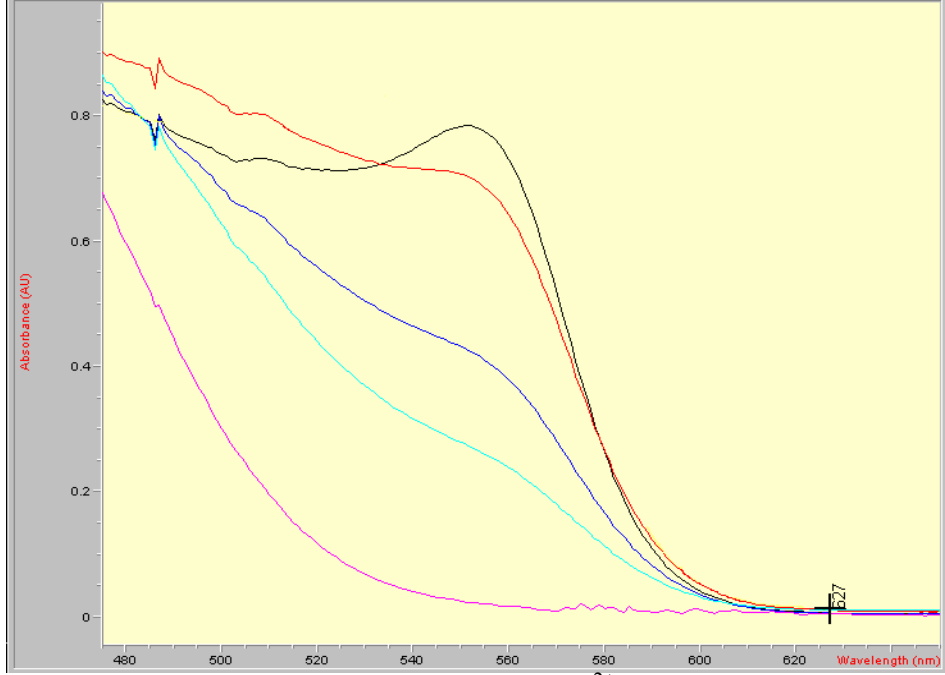
1,4 mg/L alüminyum ve 1ml XO çözeltisi 10 ml'lik ayrı ayrı balonjojelere kondu. Hazırlanan çözeltilerin üzerine 0 – 80 mg/ L çinko çözeltisinden eklendi ve hacmine tamamlandı. Su banyosunda 70°C'de 3 dk bekletildi, 10 dk soğutmaya bırakıldı ve spektrofotometrede 580 nm dalga boyunda absorbans değeri okundu. 0 – 20 mg/L arasındaki bakır, 0 – 60 mg/L kurşun ve 0 – 150 mg/L nikel çözeltileriyle çalışma tekrarlandı. Elde edilen absorbans değerlerinden, Al – XO kompleks oluşumuna; çinkonun (Şekil 3.10 ve Çizelge 3.6), (Şekil 3.11 ve Çizelge 3.7), kurşunun (Şekil 3.12 ve Çizelge 3.8) ve nikelin bozucu etkisi (Şekil 3.13 ve Çizelge 3.9) incelendi (Çizelge 3.10).



Şekil 3.10 Al – XO kompleksinin oluşumuna Zn^{2+} iyonunun etkisi:
1,4 mg/L Al + 1×10^{-4} M XO + Zn^{2+} : Siyah: 80 mg/L Zn^{2+} ; Kırmızı: 60 mg/L Zn^{2+} ;
Mavi: 40 mg/L Zn^{2+} ; Turkuaz: 20 mg/L Zn^{2+} ; Pembe: 0 mg/L Zn^{2+}

Çizelge 3.6 Al – XO kompleksinin oluşumuna Zn^{2+} iyonunun etkisi

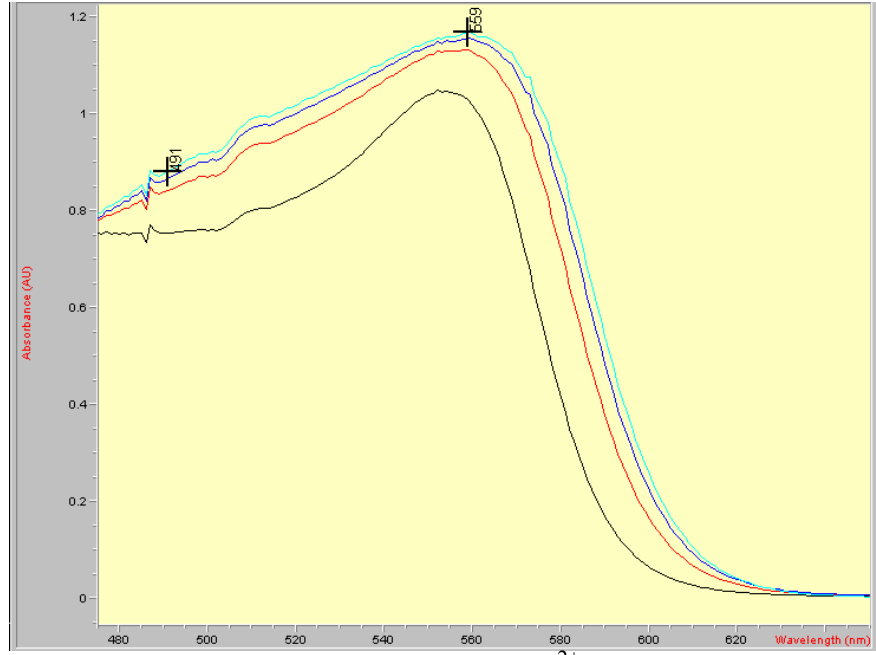
$[Zn^{2+}]$ (mg/L)	A
0	0,315
20	0,312
40	0,224
60	$5,30 \times 10^{-2}$
80	$4,09 \times 10^{-3}$



Şekil 3.11 Al – XO kompleksinin oluşumuna Cu^{2+} iyonun etkisi: 1,4 mg/L Al + 1×10^{-4} M XO + Cu^{2+} : Siyah: 0 mg/L Cu^{2+} ; Kırmızı: 5 mg/L Cu^{2+} ; Mavi: 10 mg/L Cu^{2+} ; Turkuaz: 15 mg/L Cu^{2+} ; Pembe: 20 mg/L Cu^{2+}

Çizelge 3.7 Al – XO kompleksinin oluşumuna Cu^{2+} iyonun etkisi

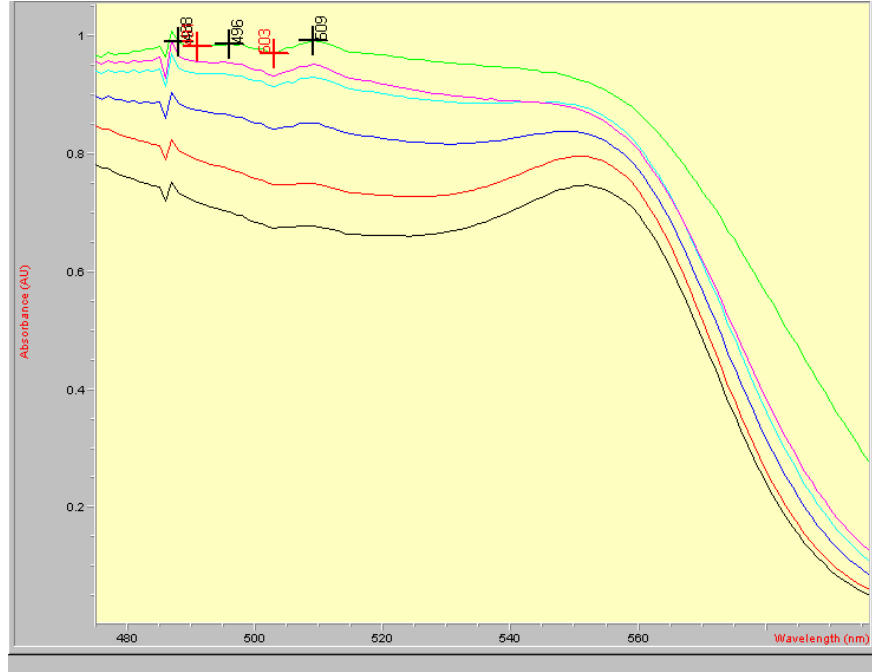
$[\text{Cu}^{2+}]$ (mg/L)	A
0	0,315
5	0,263
10	0,166
15	0,113
20	$1,36 \times 10^{-2}$



Şekil 3.12 Al – XO kompleksinin oluşumuna Pb^{2+} iyonun etkisi: 1,4 mg/L Al + 1×10^{-4} M XO + Pb^{2+} : Siyah: 0 mg/L Pb^{2+} ; Kırmızı: 20 mg/L Pb^{2+} ; Mavi: 40 mg/L Pb^{2+} ; Turkuaz: 60 mg/L Pb^{2+}

Çizelge 3.8 Al – XO kompleksinin oluşumuna Pb^{2+} iyonun etkisi

$[Pb^{2+}]$ (mg/L)	A
0	0,315
20	0,719
40	0,838
60	0,894



Şekil 3.13 Al – XO kompleksinin oluşumuna Ni^{2+} iyonun etkisi: 1,4 mg/L Al + 1×10^{-4} M XO + Ni^{2+} : Siyah: 0 mg/L Ni^{2+} ; Kırmızı: 1 mg/L Ni^{2+} ; Mavi: 5 mg/L Ni^{2+} ; Turkuaz: 10 mg/L Ni^{2+} ; Pembe: 15 mg/L Ni^{2+} ; Yeşil: 150 mg/L Ni^{2+}

Çizelge 3.9 Al – XO kompleksinin oluşumuna Ni^{2+} iyonun etkisi

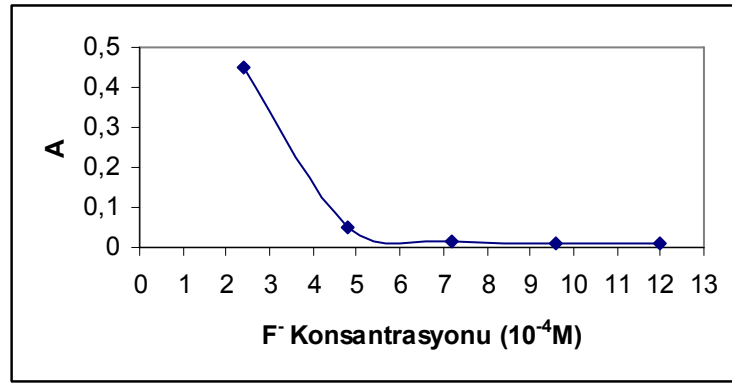
$[\text{Ni}^{2+}]$ (mg/L)	A
0	0,315
1	0,336
5	0,391
10	0,437
15	0,457
150	0,637

Çizelge 3.10 Al – XO kompleksinin oluşumuna Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının etkisi

Metal (15 mg/L)	$[\text{Al}^{3+}]$ (mg/L)	A
$[\text{Ni}^{2+}]$	1,4	0,457
$[\text{Zn}^{2+}]$	1,4	0,312
$[\text{Pb}^{2+}]$	1,4	0,689
$[\text{Cu}^{2+}]$	1,4	0,113
-	1,4	0,315

3.2.1.7 Alüminyum Tayininde F^- İyonun Etkisi:

0 – $1,2 \times 10^{-3}$ M arasında NaF, 4 mg/L alüminyum ve 3ml XO çözeltisi 10 ml'lik ayrı ayrı balonjojelere aktarıldı ve hacmine tamamlandı. Su banyosunda $70^\circ C$ 'de 3dk bekletildi. 10 dk soğutulduktan sonra spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbans değeri okundu. Al – XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonun etkisi grafiği çizildi ve kurşun tayini için uygun F^- iyonu miktarı belirlendi (Şekil 3.14 ve Çizelge 3.11).



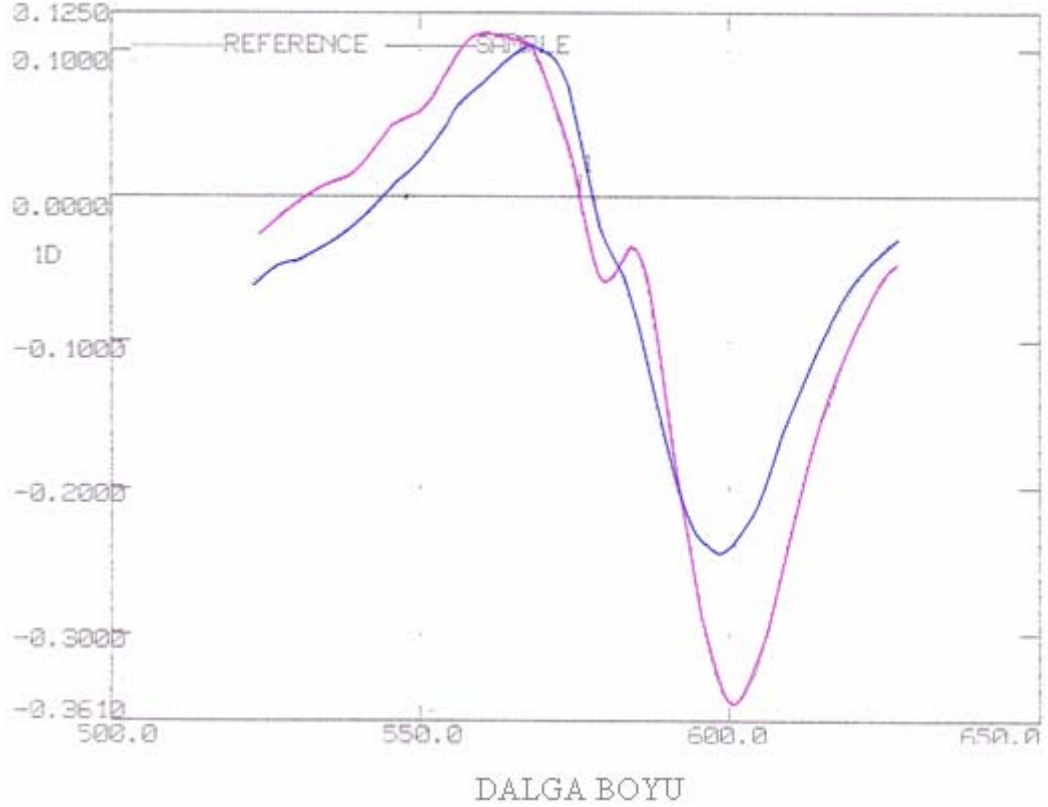
Şekil 3.14 Al – XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonun etkisi

Çizelge 3.11 Al – XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonun etkisi

$[F^-]$ ($10^{-4}M$)	A
2,4	0,449
4,8	0,050
7,2	0,013
9,6	0,009
12,0	0,010

3.2.1.8 Alüminyum Tayininde Kurşun Spektrumunun Önemi:

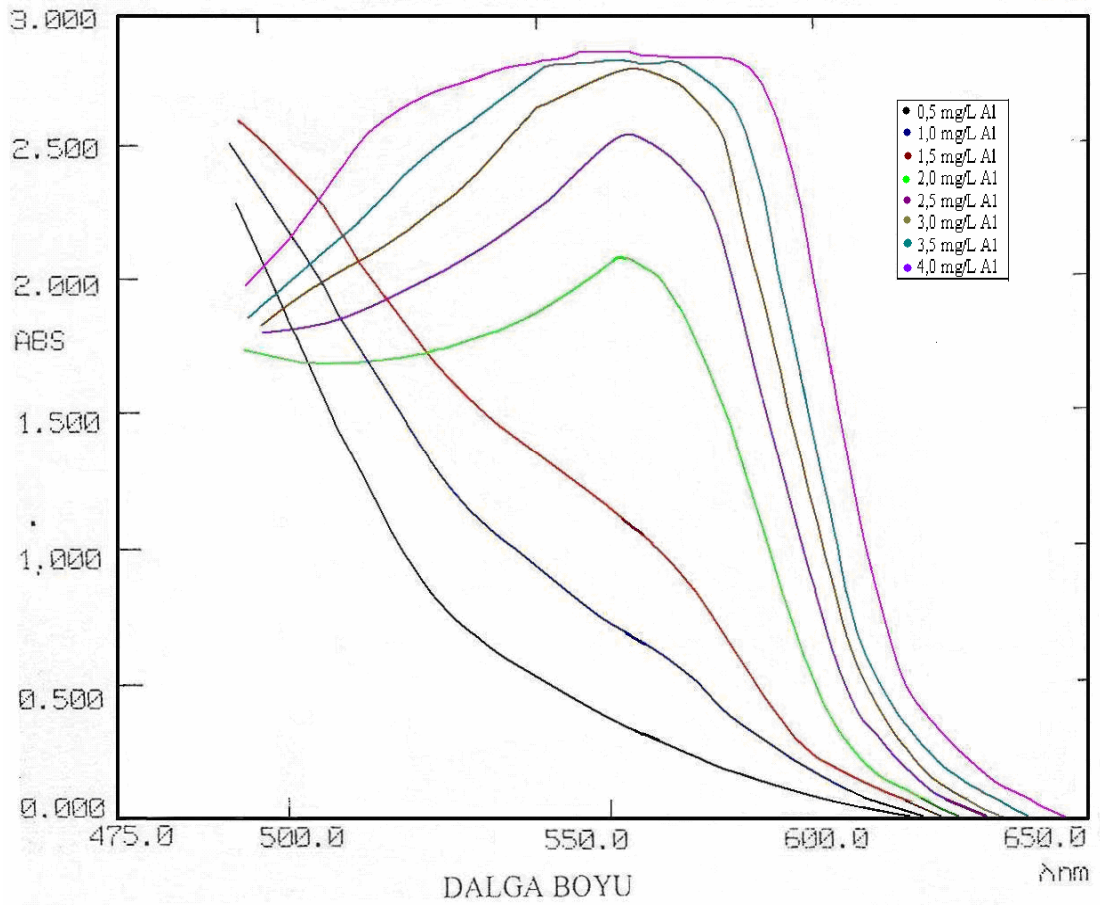
60 mg/L kurşun ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml balonjojeye aktarıldı, üzeri pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. 1. türev spektrumu alındı. Aynı çalışma 50 mg/L içinde uygulandı. İki spektrum karşılaştırılıp incelendi (Şekil 3.15).



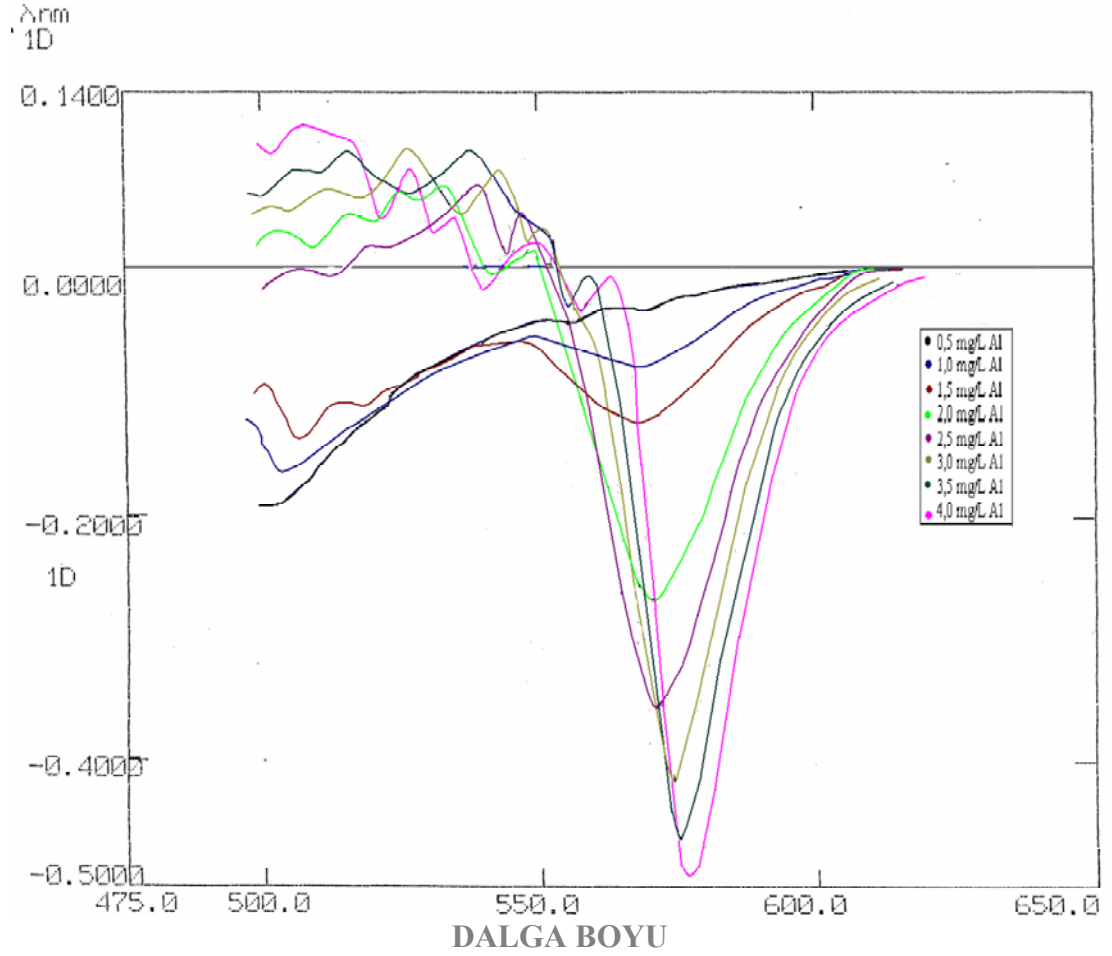
Şekil 3.15 50 mg/L kurşun + 3×10^{-4} M XO spektrumu (Mavi) ve 60 mg/L kurşun çözeltisi + 3×10^{-4} M XO spektrumu (pembe)

3.2.1.9 Alüminyumun Tayini İçin Ölçü Eğrisinin Hazırlanması:

0,5 - 4 mg/L arasındaki alüminyum konsantrasyonlarının herbiri için aynı prosedür uygulandı. 0,5 - 4 mg/L alüminyum çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye alındı, üzerine 3ml XO çözeltisi eklendi ve pH 3 tamponuyla hacmine tamamlandı. Su banyosunda 70°C'de 3 dk bekletildi. 10 dk soğutmaya bırakıldıktan sonra spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki $^1D_{580}$ spektrum değerleri okundu. Bulunan değerlerden alüminyumun ölçü eğrisi çizildi (Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Çizelge 3.12). Ölçü eğrisine ait parametreler hesaplandı (Çizelge 3 13).



Şekil 3.16 Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.17 Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin 1. türev spektrumları

Çizelge 3.12 Alüminyumun tayini için ölçü eğrisinin 580 nm'deki ${}^1D_{580}$ değerleri

No	C (mg/L)	1D_1	1D_2	1D_3	${}^1D_{ort}$	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$	$\%S = \frac{S}{\bar{x}} \%$
1	0,5	-0,052	-0,055	-0,056	-0,054	$2,08 \times 10^{-3}$	3,85
2	1	-0,096	-0,097	-0,090	-0,094	$3,79 \times 10^{-3}$	4,03
3	1,5	-0,136	-0,148	-0,150	-0,145	$7,57 \times 10^{-3}$	5,22
4	2	-0,202	-0,204	-0,206	-0,204	$2,00 \times 10^{-3}$	0,98
5	2,5	-0,275	-0,278	-0,279	-0,277	$2,08 \times 10^{-3}$	0,75
6	3	-0,355	-0,351	-0,353	-0,353	$2,00 \times 10^{-3}$	0,57
7	3,5	-0,420	-0,419	-0,416	-0,418	$2,08 \times 10^{-3}$	0,50
8	4	-0,472	-0,475	-0,476	-0,474	$1,73 \times 10^{-3}$	0,36

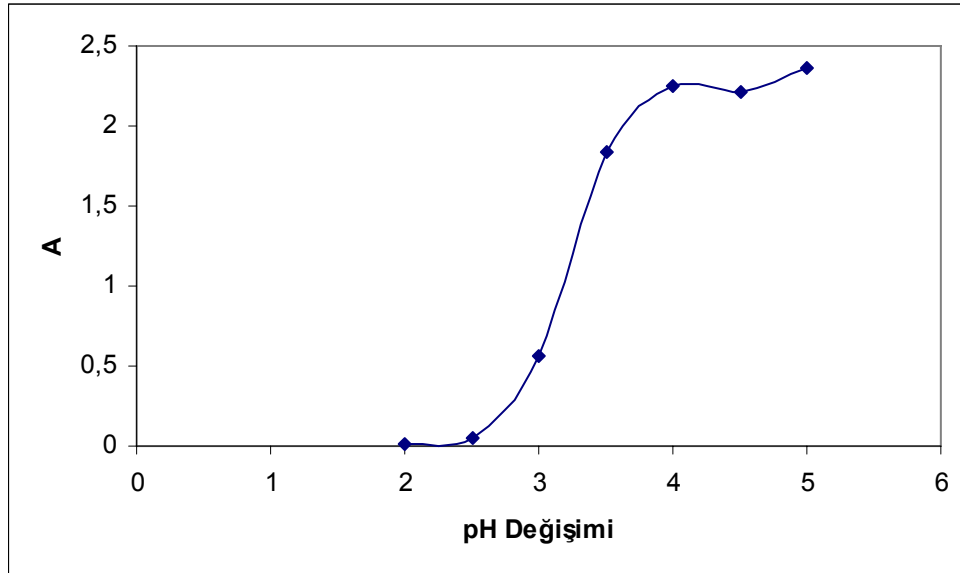
Çizelge 3.13 Alüminyum tayini için ölçü eğrisine ait parametreler

	1	2	3	Ortalama
a	-0,0324	-0,0270	-0,0279	-0,0293
b	0,1259	0,1246	0,1249	0,1252
r	0,9956	0,9968	0,997	0,9967

$$\text{Alüminyuma ait ölçü eğrisi: } {}^1D_{580} = 0,1252 c - 0,0293 \quad (3.1)$$

3.2.1.10 Kurşun Tayininde pH Etkisi:

30 mg/L kurşun ve 3ml XO 10 ml'lik balonjojeye alındı, pH 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 glisin şeklinde tamponu olacak ayarlanarak çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin 580 nm'deki absorbans değerleri t = 0 (çözeltinin 0. dk'sı) anında okundu. (Şekil 3.18 ve Çizelge 3.14).



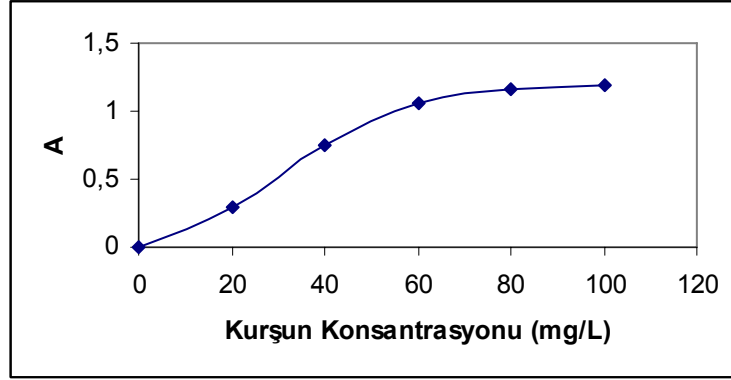
Şekil 3.18 Pb –XO (1:1) kompleksinin oluşumuna pH etkisi

Çizelge 3.14 Pb- XO (1:1) kompleksinin oluşumuna pH etkisi

pH	A
2,0	0,008
2,5	0,049
3,0	0,565
3,5	1,836
4,0	2,252
4,5	2,212
5,0	2,360

3.2.1.11 Kurşun Tayininde Konsantrasyon Etkisi:

0 - 100 mg/L arasındaki kurşun ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. t_0 anında spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbans değeri okundu ve konsantrasyon etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.19 ve Çizelge 3.15).



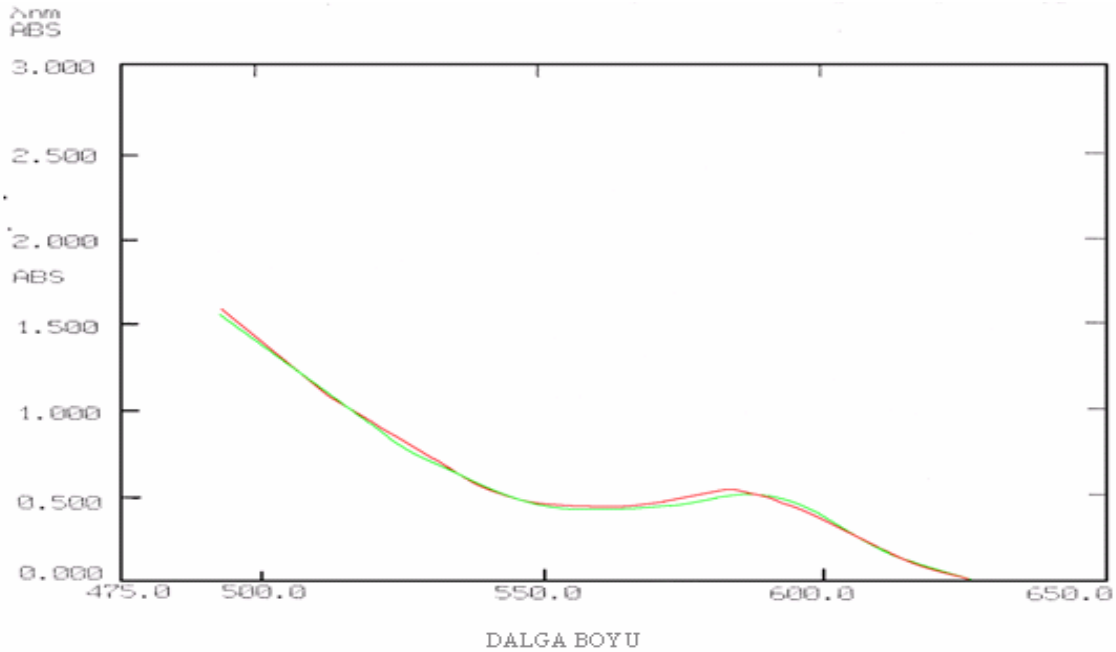
Şekil 3.19 Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

Çizelge 3.15 Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

[Pb ²⁺]	A
0	0,000
20	0,291
40	0,751
60	1,058
80	1,159
100	1,193

3.2.1.12 Kurşun Tayininde Sıcaklığın Etkisi:

30 mg/L kurşun ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözelti, pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Çözeltinin oda sıcaklığında t_0 anında spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbans değeri okundu. Aynı şekilde 30 mg/L kurşun çözeltisi + 3ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye alındı ve pH 3 glisin tamponuyla tamamlandı. Hazırlanan çözelti su banyosunda 3 dk 70°C'de bekletildi, 10 dk soğutmaya bırakıldıktan sonra spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbans değeri okundu. Oda sıcaklığında (20°C) alınan spektrumla 70°C'deki spektrum karşılaştırıldı. (Şekil 3.20 ve Çizelge 3.16).



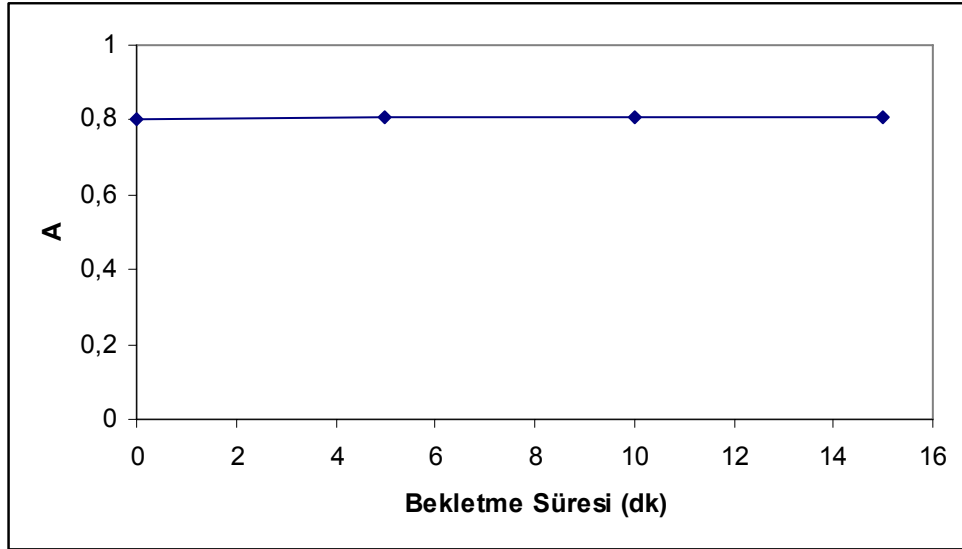
Şekil 3.20 Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna sıcaklığın etkisi: Yeşil: 20°C (0 dk); Kırmızı: 70°C (3 dk).

Çizelge 3.16 Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna sıcaklığın etkisi

A (dk) 20°C	0,522
A (dk) 70°C	0,538

3.2.1.13 Kurşun Tayininde Bekletme Süresinin Etkisi:

30 mg/L kurşun, 3ml XO çözültüsü 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı ve pH 3 glisin tamponuyla hacimine tamamlandı, 0 - 15 dk bekledikten sonra spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbans değeri okundu. Kurşun için bekletme süresi için bulunan değerler karşılaştırıldı (Şekil 3.21 ve Çizelge 3.17).



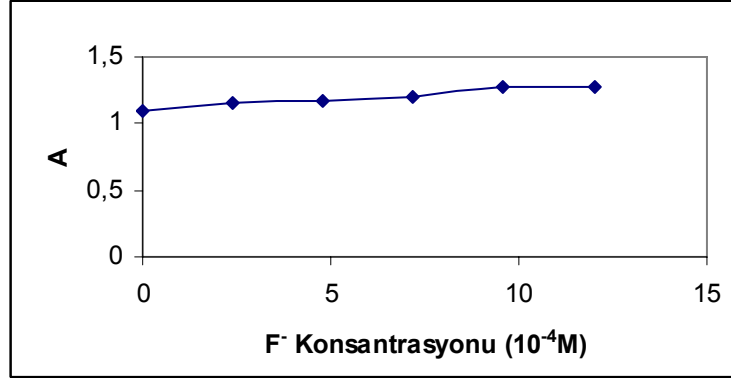
Şekil 3.21 Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Çizelge 3.17 Pb – XO (1:1) kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Süre (dk)	A
0	0,801
5	0,806
10	0,806
15	0,806

3.2.1.14 Kurşun Tayininde F^- İyonun Etkisi:

0 – 12×10^{-3} M arasında NaF, 50 mg/L kurşun ve 3ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı ve hacmine tamamlandı. Pb – XO kompleksinin oluşumuna flor iyonun etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.22 ve Çizelge3.18). Kurşun tayini için uygun F^- iyonu miktarı belirlendi.



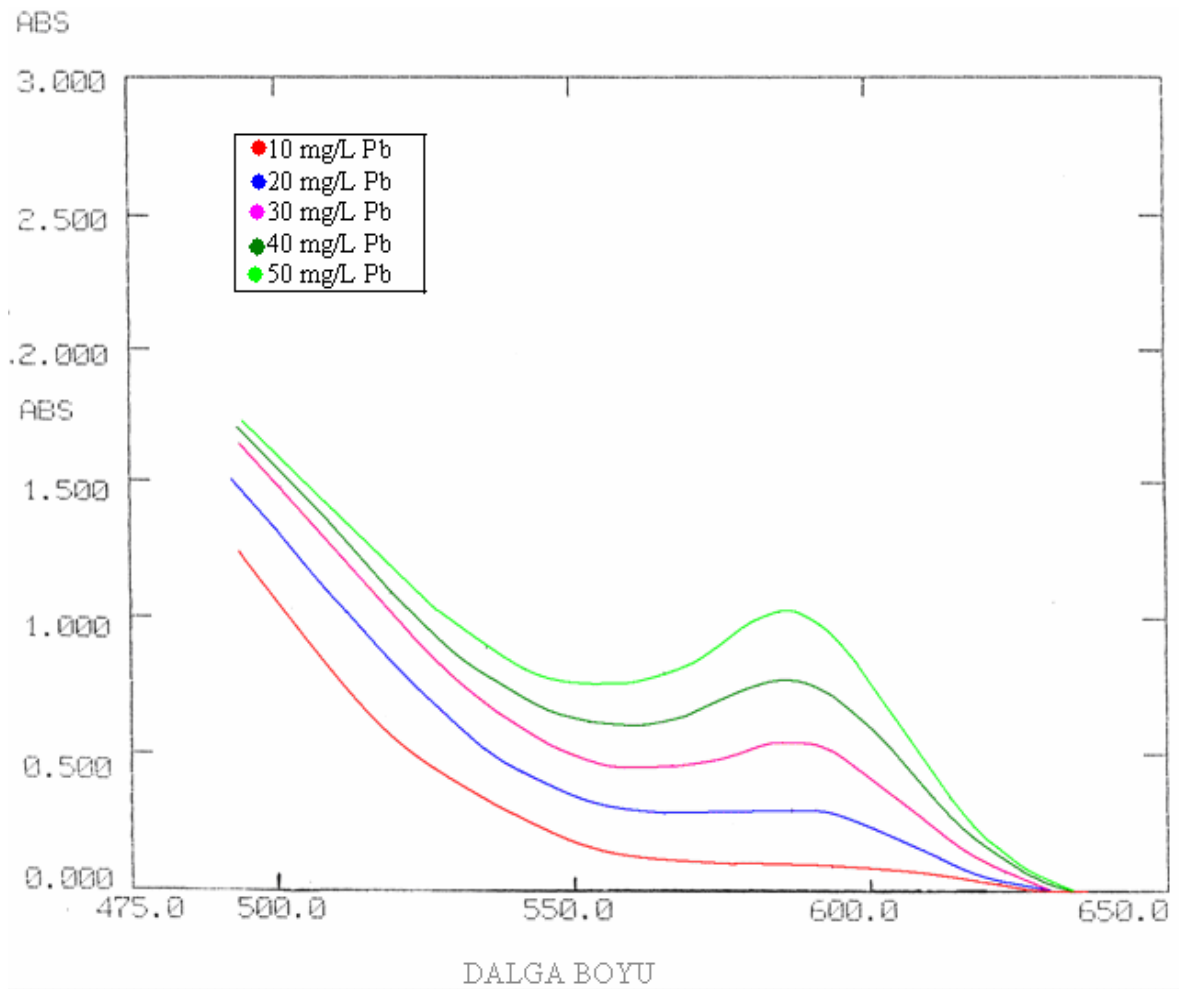
Şekil 3.22 Pb – XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonun etkisi

Çizelge 3.18 Pb – XO kompleksinin oluşumuna F^- iyonun etkisi

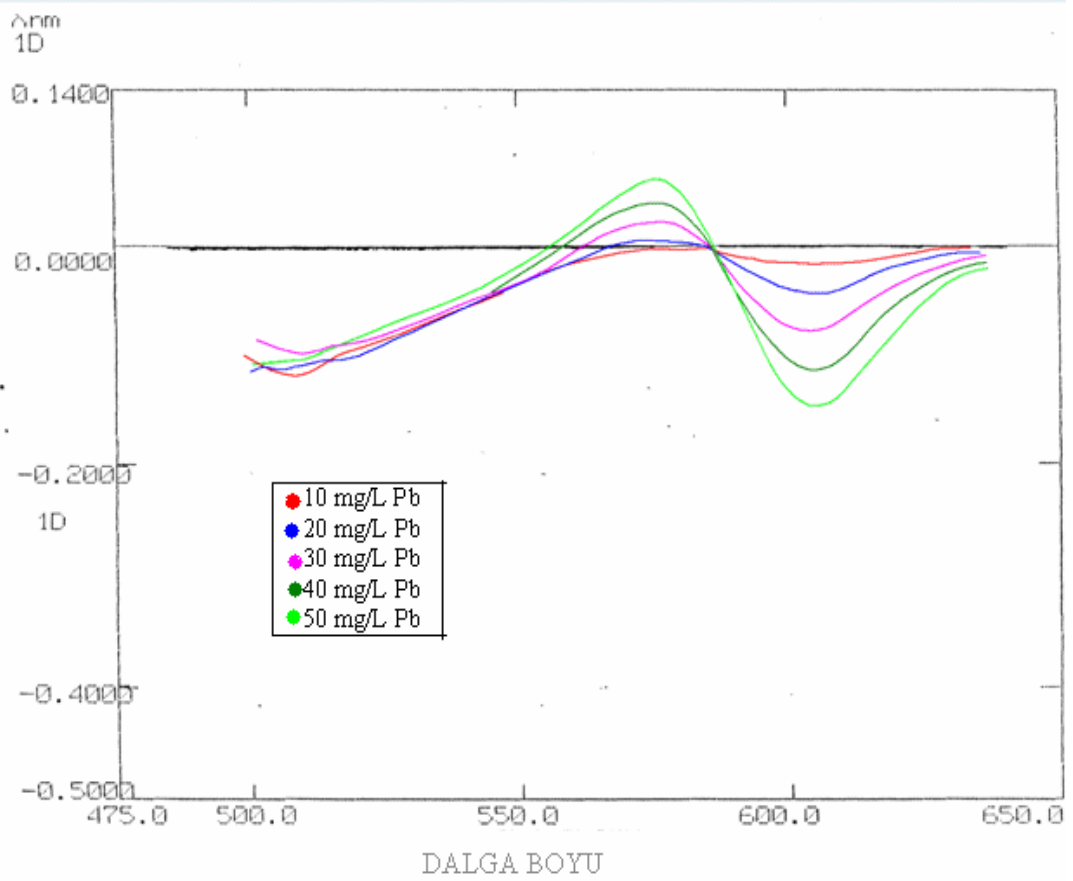
$[F^-]$ (10^{-4} M)	A
0,0	1,096
2,4	1,152
4,8	1,172
7,2	1,196
9,6	1,296
12,0	1,269

3.2.1.15 Kurşunun Tayini İçin Ölçü Eğrisinin Hazırlanması:

10 – 50 mg/L konsantrasyonu arasında olacak şekilde kurşun çözeltisinden belirli hacimler alınarak 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, 3ml XO çözeltisi eklendi ve pH 3 glisin tamponuyla 10 ml'ye tamamlandı. Spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbands değerleri okundu. Kurşunun ölçü eğrisi konsantrasyonuna karşılık gelen absorbands değerleri arasında ölçü eğrisi oluşturuldu (Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Çizelge 3.19) ve ölçü eğrisine ait parametreler bulundu (Çizelge 3.20).



Şekil 3.23 Kurşun tayini için ölçü eğrisi absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.24 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin 1. türev spektrumları

Çizelge 3.19 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin 580 nm'deki absorbans değerleri

No	C (mg/L)	A ₁	A ₂	A ₃	A _{ort}	S	%S
1	10	0,103	0,095	0,102	0,100	$4,36 \times 10^{-3}$	4,36
2	20	0,290	0,290	0,300	0,293	$5,77 \times 10^{-3}$	1,97
3	30	0,530	0,520	0,524	0,525	$5,03 \times 10^{-3}$	0,96
4	40	0,751	0,749	0,752	0,751	$1,53 \times 10^{-3}$	0,20
5	50	0,971	0,978	0,965	0,971	$6,51 \times 10^{-3}$	0,67

Çizelge 3.20 Kurşun tayini için ölçü eğrisine ait parametreler

	1	2	3	ortalama
a	-0,1301	-0,1411	-0,1248	-0,132
b	0,02197	0,02225	0,02178	0,0220
r	0,9994	0,9995	0,9997	0,9996

Kurşuna ait ölçü eğrisi: $A_{580} = 0,022c - 0,132$

(3.2)

3.2.1.16 NaF'lu Ortamda Kurşun Tayini ile NaF'suz Ortamda Kurşun Tayinin Karşılaştırılması:

10 – 50 mg/L konsantrasyonu arasında olacak şekilde kurşun ve 0,3 ml NaF çözeltisinden alınarak 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözeltiliye 3ml XO çözeltisi eklendi ve pH 3 glisin tamponuyla 10 ml'ye tamamlandı. Spektrofotometrede 580 nm dalga boyundaki absorbans değeri okundu. Aynı çalışma çözeltisi katılmadan tekrarlandı. Hazırlanan kurşunun ölçü eğrisinden bulunan absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonlar bulundu. Bulunan değerlerin verimi hesaplanarak karşılaştırıldı (Çizelge 3.21).

Çizelge 3.21 NaF'lu ve NaF'suz ortamda kurşun tayinin absorbans değerleri ve verimi

Alınan mg/L Pb ²⁺	Bulunan mg/L Pb ²⁺	Bulunan mg/L Pb ²⁺	% Verim	% Verim
	F'lu	F'suz	F'lu	F'suz
10	10,5	19,0	105,0	190,0
20	18,6	27,9	93,0	139,5
30	28,5	38,5	95,0	128,3
40	38,9	50,0	97,3	125,0
50	48,2	60,7	96,4	121,4

3.2.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ile Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Tayini:

3.2.2.1 AAS ile Alüminyum Tayini:

Alüminyum için Method 7020 AAS yöntemi uygulandı. Yöntemde 0 – 4 mg/L arasında hazırlanan alüminyum çözeltileri 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözeltilerin hacmi pH 3 glisin tamponuyla 10 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları Çizelge 3.22'deki parametrelerde AAS ile ölçüldü. Ölçü eğrisi için alüminyum konsantrasyonu 0 – 5 mg/L olacak şekilde hazırlanan standart alüminyum çözeltileri kullanıldı.

Çizelge 3.22 Alüminyum tayininde kullanılan AAS parametreleri

Parametreler	
Dalga boyu/nm	309.3
Slit genişliği/nm	1,2
Alev	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Akış hızı [NL/h]	220
Kullanılabilir alev yüksekliği/nm	6 – 10

3.2.2.2 AAS ile Kurşun Tayini:

Kurşun için Method 7420 AAS yöntemi uygulandı. Yöntemde kurşun çözeltileri 1 - 5 mg/L arasında hazırlanıp, 10 ml'lik balonjojeyelere aktarıldı. Hazırlanan çözeltiler pH 3 tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları Çizelge 3.23'deki parametrelerde konsantrasyonu AAS ile ölçüldü. Ölçü eğrisi için kurşun konsantrasyonu 1 – 10 mg/L olacak şekilde hazırlanan standart kurşun çözeltileri kullanıldı.

Çizelge 3.23 Kurşun tayininde kullanılan AAS parametreleri

Parametreler	
Dalga boyu/nm	283.3
Slit genişliği/nm	1,2
Alev	C ₂ H ₂ /Hava
Akış hızı [NL/h]	65
Kullanılabilir alev yüksekliği / nm	5 - 10

3.2.3 Sentetik Örnek Çalışması:

Bu çalışmada laboratuvar koşullarında hazırlanan, 10 – 50 mg/L kurşun ve 2 – 4 mg/L alüminyum çözeltilerinden gerekli miktarlar alınarak 10 ml'lik balonjojelere aktarıldı, üzerlerine pH 3 glisin tamponu konularak hacimlerine tamamladı. Hazırlanan çözeltiler su banyosunda 70°C'de 3 dk bekletildi. 10 dk soğutmaya bırakıldıktan sonra 580 nm'de 1. türev değerleri okundu. Bulunan 1. türev değerlerinden 3. bölümün 1. denkleminde alüminyum konsantrasyonları bulundu. Aynı çalışma 0,3 ml NaF çözeltisi katılarak 70° C'de ısıtmadan t_0 anında 580 nm'deki absorbans değerleri okunarak tekrarlandı. 3. bölümün 2.denklemini kullanarak kurşun konsantrasyonları hesaplandı. Aynı çözeltiler bölüm 3.2.22 de anlatılan AAS yöntemi ile tayin edildi. Sulu ortamda alüminyumun ve kurşunun tayini ile AAS yöntemi ile karşılaştırıldı (Çizelge 3.24).

Çizelge 3.24 Sentetik karışımlarda 10,30 ve 50 mg/L kurşun ile 2 mg/L ve 3,5 mg/L alüminyumun tayini,

Alınan (mg/L)		Geliştirilen Yöntem (mg/L)		%Verim		AAS ile bulunan (mg/L)		%Verim	
Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺
10	2,0	10,1	1,8	101,4	90,5	9,7	2,3	97,3	113,5
10	3,5	10,2	3,7	102,0	106,9	9,6	3,6	96,2	103,7
30	2,0	31,5	2,3	105,0	114,0	33,8	2,3	112,6	113,5
30	3,5	33,9	3,5	113,0	101,0	33,2	3,5	110,6	99,7
50	2,0	48,3	2,3	96,6	115,0	50,2	2,5	100,4	123,5
50	3,5	48,1	3,4	96,2	96,6	49,5	3,6	99,0	101,7

3.2.4 AAS Yöntemi ile Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Tayin Yönteminin Karşılaştırılması:

Bu çalışmada bilinen bir yöntem olan AAS yöntemi ile sulu ortamda alüminyum ve kurşun birlikte tayini yöntemi karşılaştırılmak istendi. 3 mg/L alüminyum çözeltisinden ve 40 mg/L kurşun çözeltisinden alınarak 10 defa bölüm 3.2.3'teki sentetik örnek çalışmasında anlatılan prosedür uygulandı. Bulunan sonuçlar, t - test yöntemi ve F – test yöntemi kullanılarak karşılaştırıldı (Çizelge 3.25 ve Çizelge 3.26).

Çizelge 3.25 Sentetik karışım 3 mg/L alüminyumla 40 mg/L arasındaki kurşunun tayini

No	Geliştirilen Yöntem ile Bulunan (mg/L)		AAS ile Bulunan (mg/L)	
	Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺
1	39,50	2,92	40,80	2,80
2	38,82	2,90	39,25	2,90
3	37,50	2,99	37,40	2,86
4	37,80	2,93	38,50	2,94
5	38,95	2,85	38,70	2,75
6	37,32	2,90	37,80	2,85
7	38,68	2,87	39,80	2,90
8	39,36	2,97	39,80	2,97
9	38,55	3,02	39,60	2,89
10	39,21	2,94	39,70	3,01
\bar{X}	38,59	2,93	39,14	2,89
S	0,74	0,05	0,98	0,07
%S	1,92	1,71	2,50	2,42
n	10	10	10	10
$\bar{x} \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}}$	38,59 ± 0,43	2,93 ± 0,03	39,14 ± 0,57	2,89 ± 0,04
$t_{tablo} (\%95)$	1,83	1,83	1,83	1,83

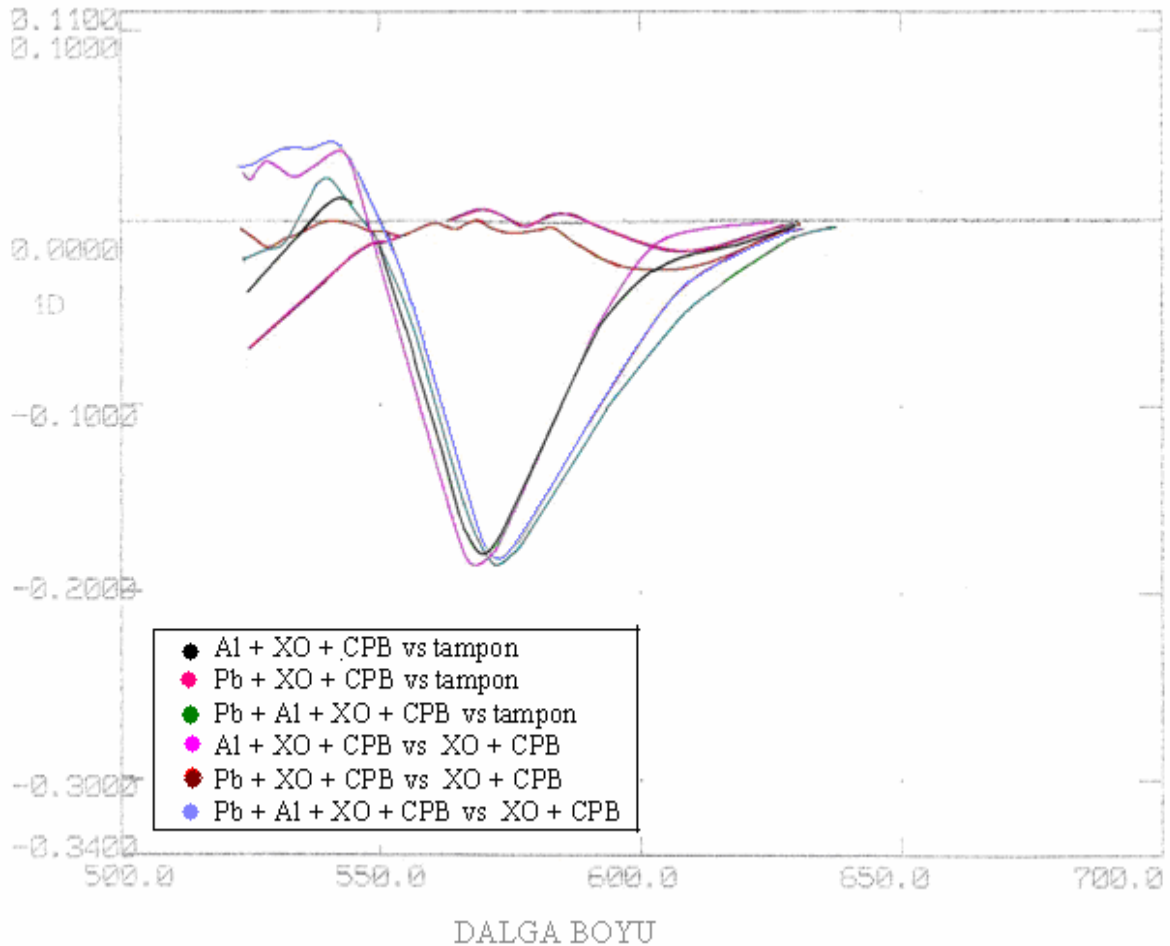
Çizelge 3.26 Alüminyumun ve kurşunun birlikte tayin yöntemi ile AAS yönteminin F –test karşılaştırılması

$F (1 - \alpha/2; f_1, f_2) = \frac{S_A^2}{S_B^2}$	Pb ²⁺	Al ³⁺
F _{bulunan} (1- $\alpha/2$; 9, 1)	1,75	1,96
F _{tablo} (1- $\alpha/2$; 9, 1)	7,21	7,21

3.2.5 Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Yüzey Aktif Madde Varlığında Spektrofotometrik Tayini:

3.2.5.1 Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayininde Dalga Boyu Seçimi:

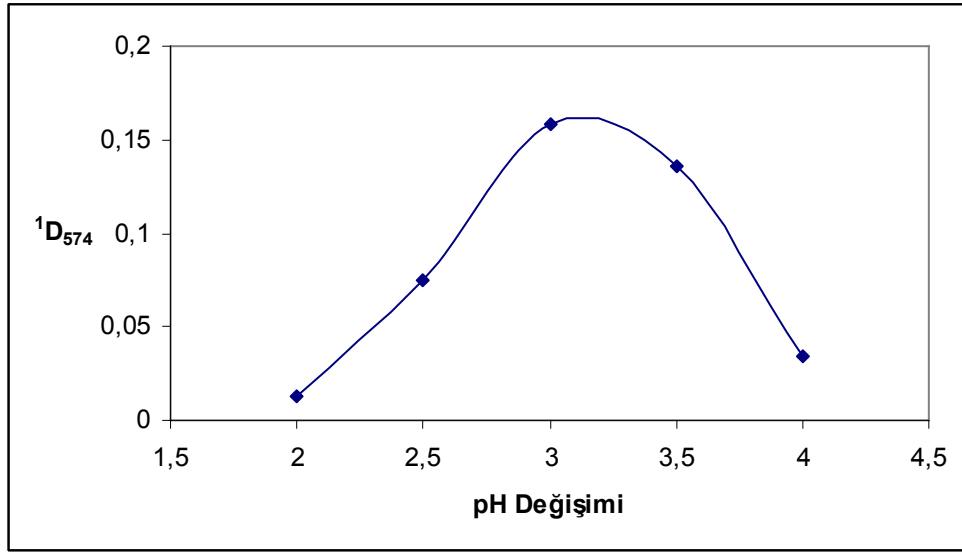
2 mg/L alüminyum, 0,2 ml CPB ve 3ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı ve çözelti hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti 10 dk bekletildikten sonra absorpsiyon spektrumu ve 1. türev spektrumu alındı. UV – Vis spektrofotometresinde blank olarak pH 3 glisin tampon çözeltisi ve metal içermeyen XO, CPB içeren çözeltisi olmak üzere iki farklı blank kullanıldı. 10 mg/L kurşun ve 10 mg/L kurşun + 2 mg/L alüminyum çözeltisiyle çalışma tekrarlandı. Elde edilen spektrumlar üst üste çakıştırıldı. Uygun dalga boyu ve blank çözeltisi tayin edildi (Şekil 3.25).



Şekil 3.25 XO kompleksleri – $6,24 \times 10^{-4}$ M CPB; 3×10^{-4} M XO; 10 mg/L Pb^{2+} ; 2mg/L Al^{3+}

3.2.5.2 Alüminyum Tayininde pH Etkisi:

2 mg/L alüminyum, 0,2 ml CPB ve 3ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözelti, pH 2 – 4 arasındaki glisin tamponu çözeltileriyle hacmine tamamlandı ve 10 dk bekletildikten sonra 574 nm dalga boyunda $^1D_{574}$ değerleri okundu. Al – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.26 ve Çizelge 3.27).



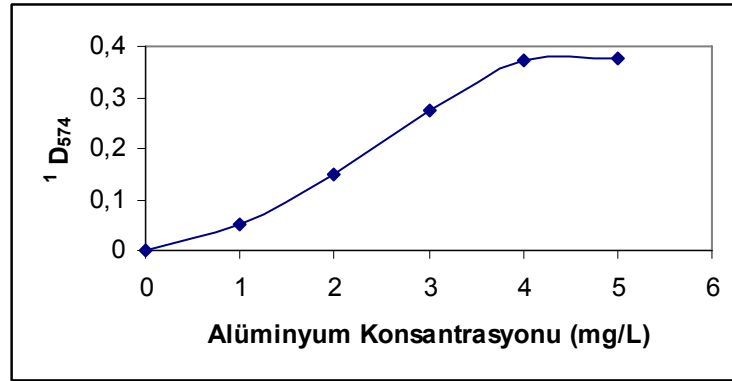
Şekil 3.26 Al – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi

Çizelge 3.27 Al – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi

pH	A
2,0	0,013
2,5	0,075
3,0	0,158
3,5	0,136
4,0	0,034

3.2.5.3 Alüminyum Tayininde Konsantrasyon Etkisi:

10 ml'lik balonjölere konsantrasyonu 0,0 – 5 mg/L alüminyum çözeltisinden aktarıldı, üzerine 3 ml XO ve 0,2 ml CPB çözeltisinden ilave edildi. Hazırlanan çözelti pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı ve 10 dk bekletildi ve spektrofotometrede 574 nm dalga boyundaki $^1D_{574}$ değerleri okundu. Konsantrasyon etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.27 ve Çizelge 3.28).



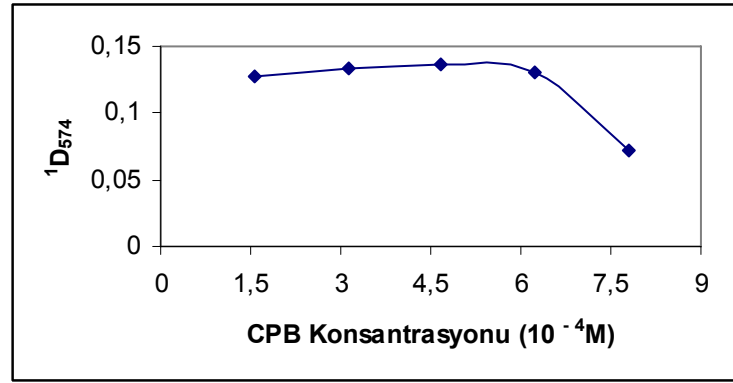
Şekil 3.27 Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

Çizelge 3.28 Al – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

$[Al^{3+}]$ ($10^{-4}M$)	$^1D_{574}$
0	0,000
1	0,051
2	0,148
3	0,274
4	0,373
5	0,378

3.2.5.4 Alüminyum Tayininde Yüzey Aktif Madde Etkisi:

10 ml'lik balonjölere konsantrasyonu $0,0 - 7,8 \times 10^{-4}$ M CPB, 2 mg/ml alüminyum ve 3 ml XO çözeltisinden aktarıldı. Hazırlanan çözelti pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı, 10 dk bekletildi ve spektrofotometrede 574 nm dalga boyundaki $^1D_{574}$ değeri okundu. Al – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.28 ve Çizelge 3.29).



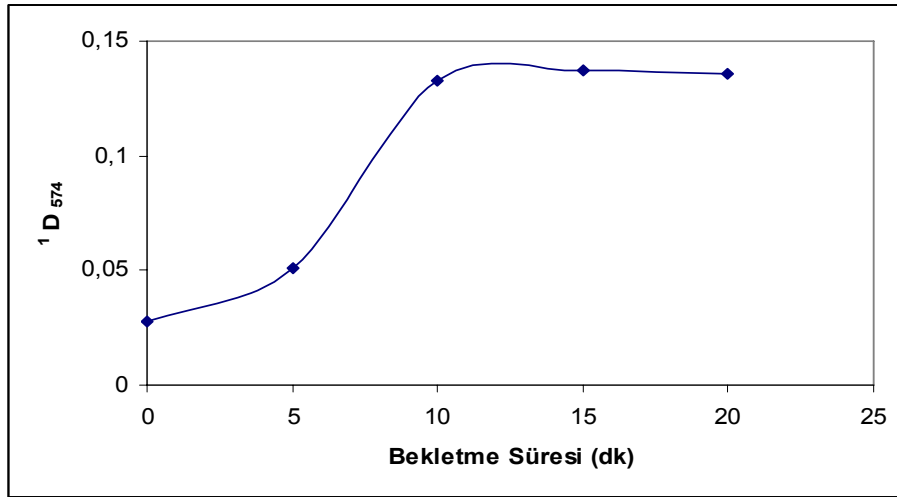
Şekil 3.28 Al – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi

Çizelge 3.29 Al – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi

[CPB] (10^{-4} M)	$^1D_{574}$
0,00	0,000
1,56	0,128
3,12	0,134
4,68	0,136
6,24	0,130
7,80	0,072

3.2.5.5 Alüminyum Tayinde Bekletme Süresinin Etkisi:

2 mg/L alüminyum, 0,2 ml CPB ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözelti pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı ve oda sıcaklığında 0 – 15 dk arasındaki sürelerde 574 nm'deki $^1D_{574}$ değerleri spektrofotometrede okundu. Bulunan absorban değerlerinin grafiği çizildi (Şekil 3.29 ve Çizelge 3.30). Bekletme süresinin etkisi incelendi.



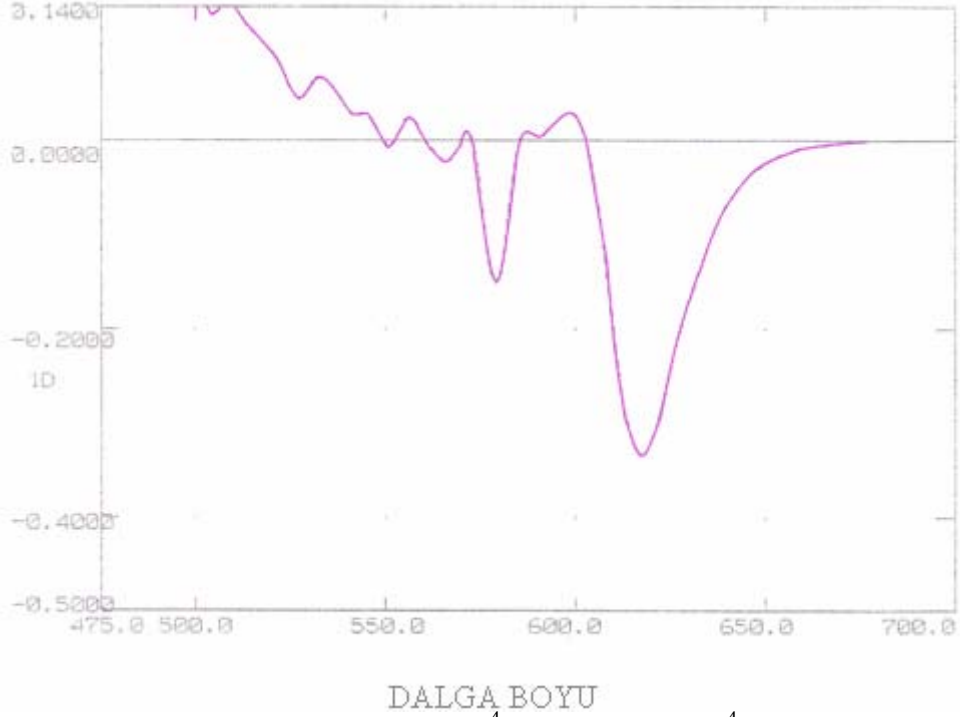
Şekil 3.29 Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Çizelge3.30 Al – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Süre (dk)	$^1D_{574}$
0	0,028
5	0,051
10	0,133
15	0,137
20	0,136

3.2.5.6 Alüminyum Tayininde Kurşun Spektrumunun Önemi:

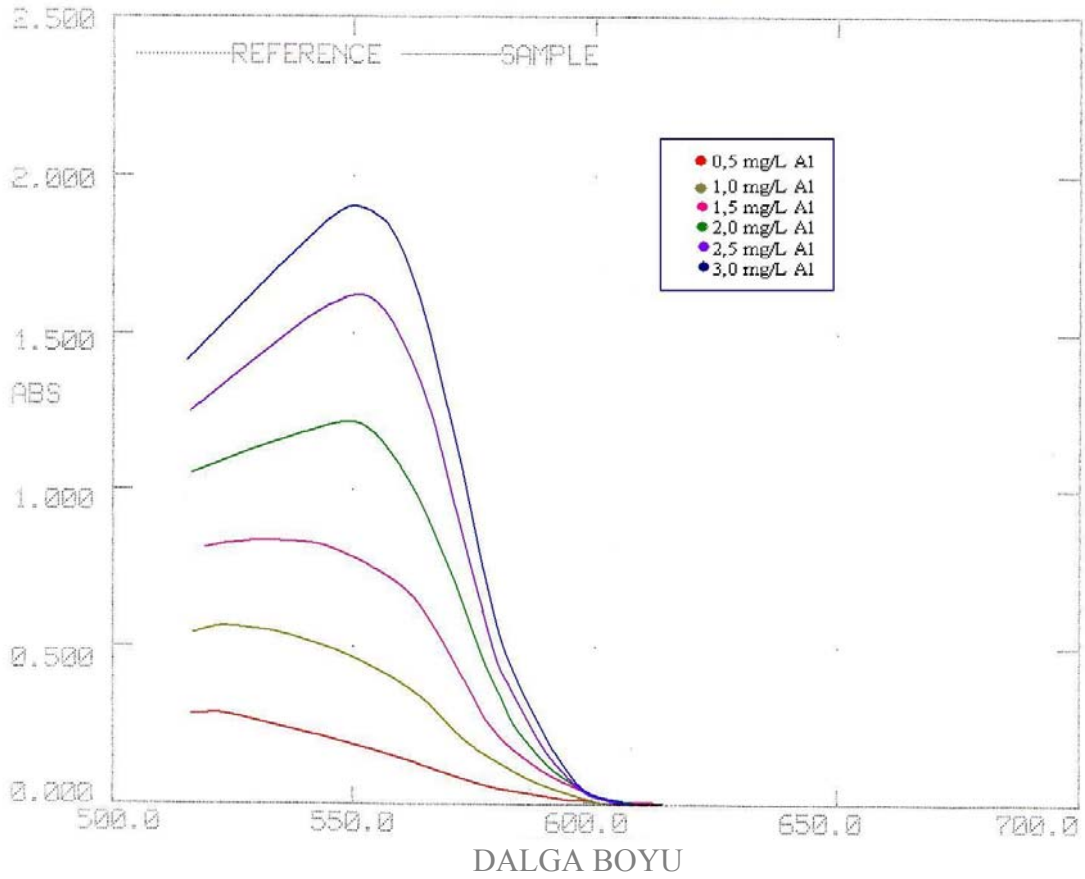
50 mg/L kurşun, 0,2 ml CPB ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml'lik hacmindeki balonjojeye aktarıldı. Hazırlanan çözelti pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı, 1. türev spektrumu alındı ve 574 nm dalga boyundaki spektrumu incelendi (Şekil 3.30).



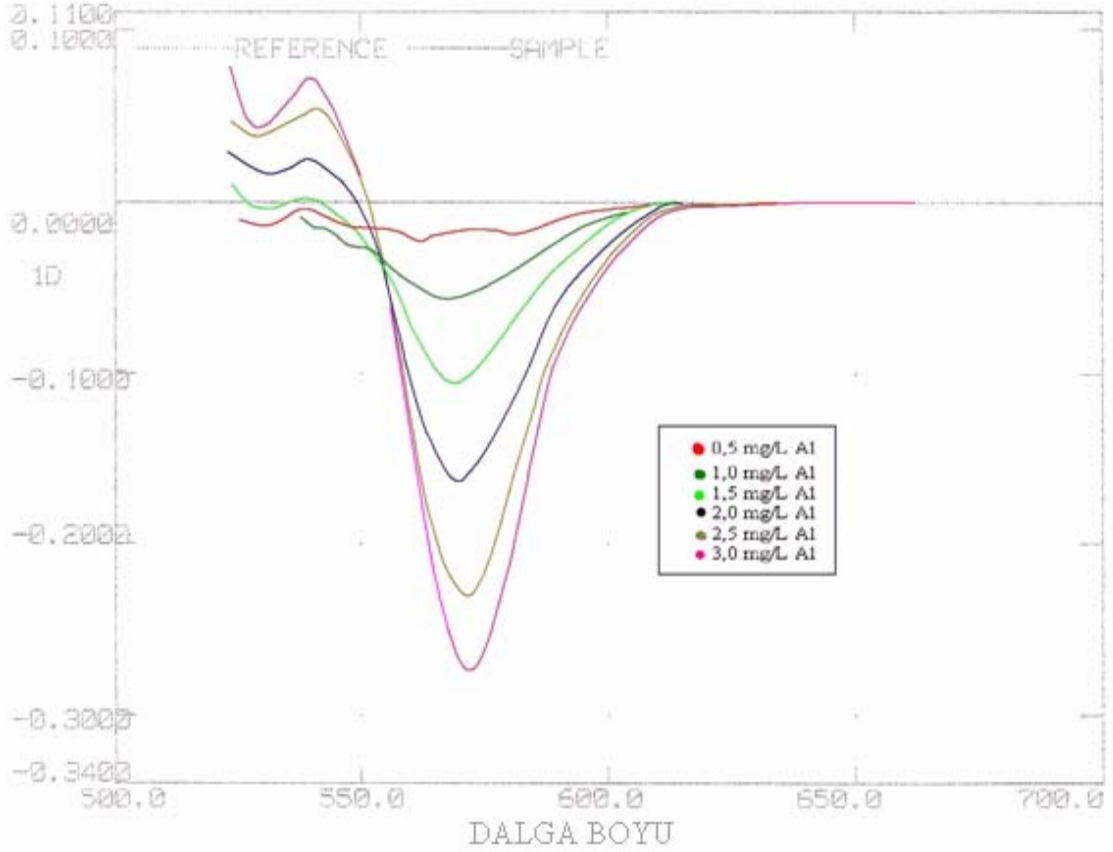
Şekil 3.30 50 mg/L kurşun + $6,24 \times 10^{-4}$ M CPB + 3×10^{-4} M XO spektrumu

3.2.5.7 Alüminyumun Tayini İçin Ölçü Eğrisinin Hazırlanması:

0 - 2 mg/L konsantrasyonu arasında olacak şekilde alüminyum çözeltisinden alınarak 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, üzerine 3ml XO ve 0,2 ml CPB çözeltisinden eklendi. Hazırlanan çözelti, pH 3 glisin tamponuyla 10 ml'ye tamamlandı. Spektrofotometrede 547 nm dalga boyundaki 1. türev değeri okundu. Alüminyumun ölçü eğrisi oluşturuldu (Şekil 3.31, Şekil 3.32, ve Çizelge 3.31) ve ölçü eğrisine ait denklem parametreleri hesaplandı (Çizelge 3.32).



Şekil 3.31 Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.32 Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin 1.türev spektrumları

Çizelge 3.31 Alüminyum tayini için ölçü eğrisinin 1. türev değerleri

No	C (mg/L)	¹ D ₁	¹ D ₂	¹ D ₃	¹ D _{ort}	S	%S
1	0,5	-0,019	-0,019	-0,020	-0,019	$5,77 \times 10^{-3}$	3,04
2	1,0	-0,053	-0,051	-0,051	-0,052	$1,16 \times 10^{-3}$	2,22
3	1,5	-0,099	-0,100	-0,104	-0,101	$2,65 \times 10^{-3}$	2,62
4	2,0	-0,158	-0,161	-0,160	-0,160	$1,53 \times 10^{-3}$	0,95
5	2,5	-0,224	-0,223	-0,222	-0,223	$1,00 \times 10^{-3}$	0,45
6	3,0	-0,269	-0,268	-0,267	-0,268	$1,00 \times 10^{-3}$	0,37

Çizelge 3.32 Alüminyum tayini için ölçü eğrisine ait parametreler

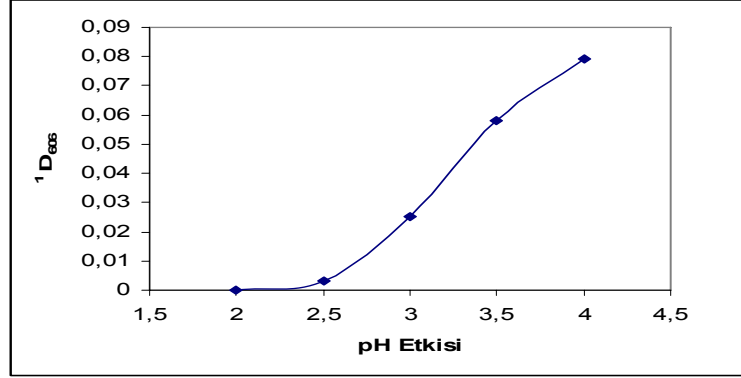
	1	2	3	ortalama
a	-0,0452	-0,0452	-0,0430	-0,0445
b	0,1041	0,1041	0,1030	0,1157
r	0,9954	0,9958	0,9964	0,9959

Alüminyuma ait ölçü eğrisi: $A_{574} = 0,1157c - 0,0445$

(3.3)

3.2.5.8 Kurşun Tayininde pH Etkisi:

10 mg/L kurşun, 0,2 ml CPB ve 3ml XO çözeltilisi 10 ml'lik balonjojeye kondu. Hazırlanan çözelti, pH 2 – 4 arasındaki glisin tamponu çözeltileriyle hacmine tamamlandı ve 10 dk bekleldikten sonra 606 nm dalga boyunda $^1D_{606}$ değeri okundu. Al- XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.33 ve Çizelge 3.33).



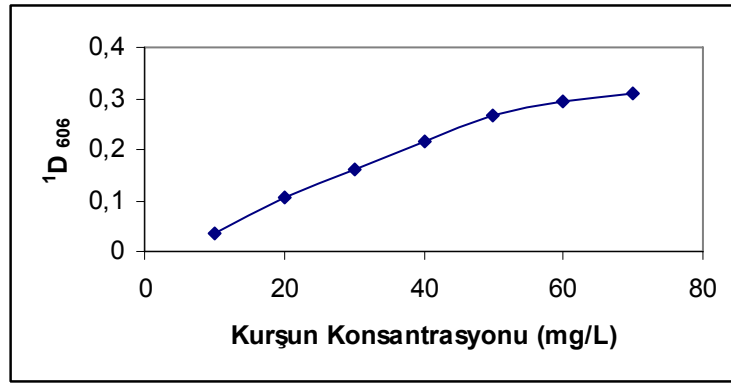
Şekil 3.33 Pb – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi

Çizelge 3.33 Pb – XO kompleksinin oluşumuna pH etkisi

pH	$^1D_{606}$
2,0	0,000
2,5	0,003
3,0	0,025
3,5	0,058
4,0	0,079

3.2.5.9 Kurşun Tayininde Konsantrasyon Etkisi:

10 ml'lik balonjojelere konsantrasyonu 0,0 – 70 mg/L arasındaki olacak şekilde kurşun çözeltisinden aktarıldı, üzerine 3 ml XO ve 0,2 ml CPB çözeltisinden ilave edildi. Hazırlanan çözelti pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Spektrofotometrede 606 nm dalga boyundaki $^1D_{606}$ değerleri okundu ve konsantrasyon etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.34 ve Çizelge 3.34).



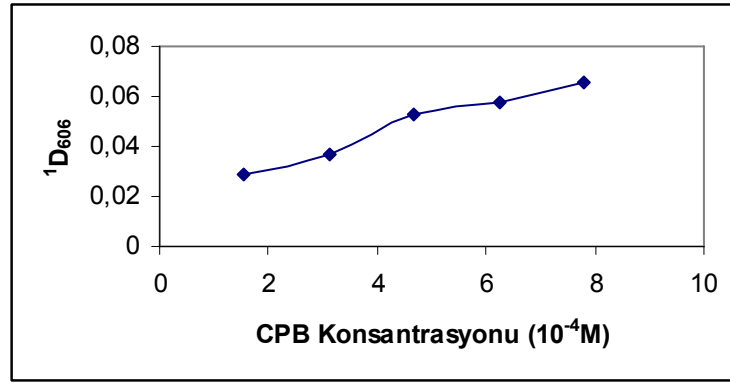
Şekil 3.34 Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

Çizelge 3.34 Pb – XO kompleksinin oluşumuna konsantrasyon etkisi

[Pb ²⁺] (mg/L)	$^1D_{606}$
10	0,037
20	0,106
30	0,159
40	0,216
50	0,266
60	0,295
70	0,310

3.2.5.10 Kurşun Tayininde Yüzey Aktif Madde Etkisi:

10 ml'lik balonjojelere konsantrasyonu $0,0 - 7,8 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde CPB, 10 mg/ml kurşun ve 3 ml XO çözeltisinden aktarıldı. Hazırlanan çözeltinin üzeri pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti 10 dk bekletildi. Spektrofotometrede 606 nm dalga boyundaki $^1D_{606}$ değerleri okundu. Pb – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi grafiği çizildi (Şekil 3.35 ve Çizelge 3.35).



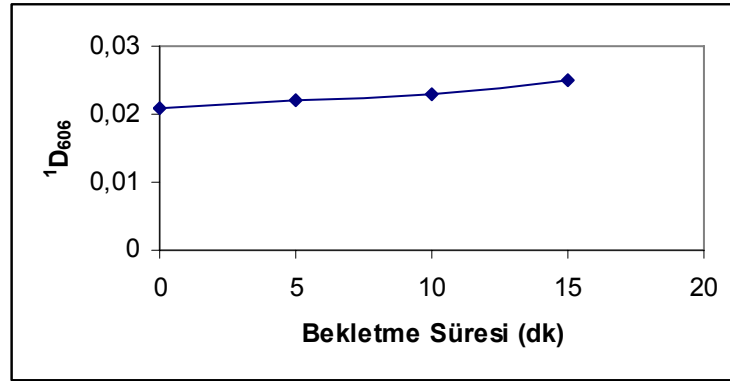
Şekil 3.35 Pb – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi

Çizelge 3.35 Pb – XO kompleksinin oluşumuna yüzey aktif madde etkisi

[CPB] (10^{-4} M)	$^1D_{574}$
1,56	0,029
3,12	0,037
4,68	0,053
6,24	0,058
7,80	0,066

3.2.5.11 Kurşun Tayininde Bekletme Süresinin Etkisi:

10 mg/L kurşun, 0,2 ml CPB ve 3 ml XO çözeltisi 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, üzeri pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 0 – 15 dk arasındaki sürelerde bekletildi ve 606 nm'deki $^1D_{606}$ değerleri spektrofotometrede okundu. Bulunan absorbans değerleri ile grafiği çizildi (Şekil 3.36 ve Çizelge 3.36).



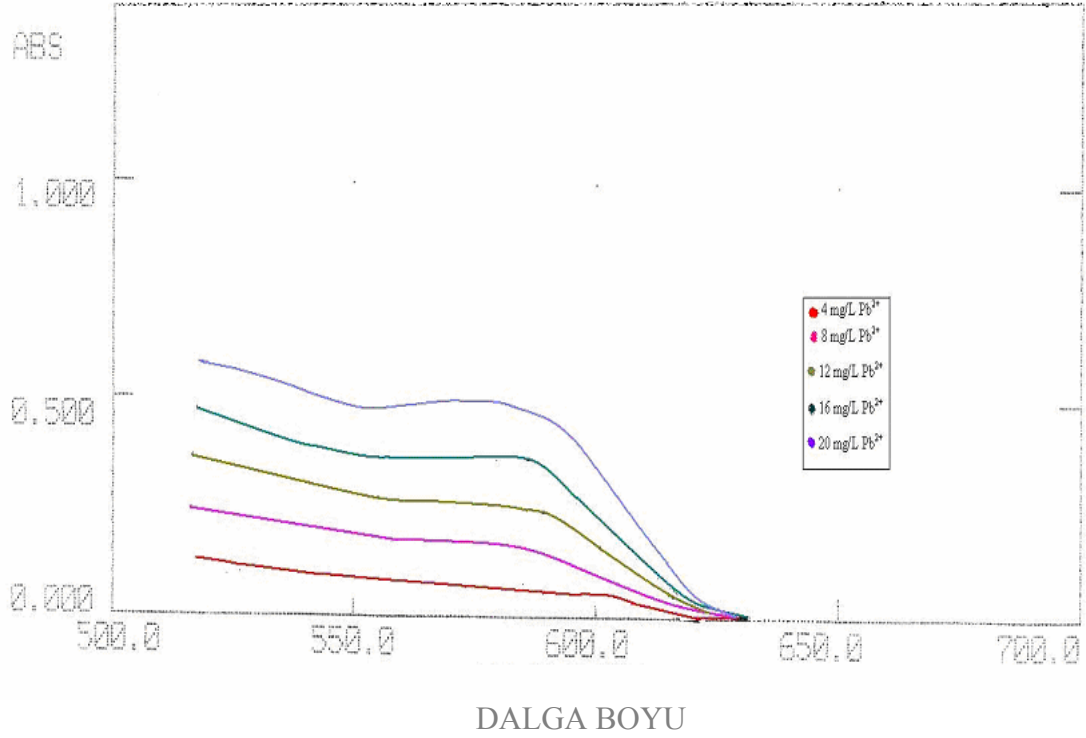
Şekil 3.36 Pb – XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

Çizelge3.36 Pb– XO kompleksinin oluşumuna bekletme süresinin etkisi

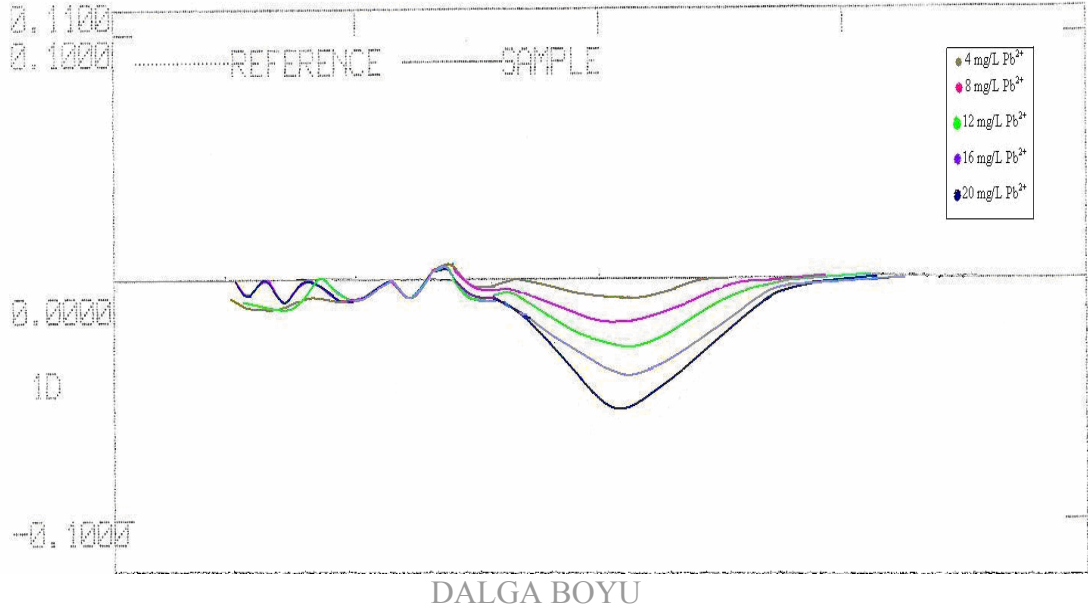
Süre (dk)	$^1D_{606}$
0	0,021
5	0,022
10	0,023
15	0,025

3.2.5.12 Kurşunun Tayini İçin Ölçü Eğrisinin Hazırlanması:

0 - 10 mg/L konsantrasyonu arasında olacak şekilde kurşun çözeltisinden alınarak 10 ml'lik balonjojeye aktarıldı, üzerine 3ml XO ve 0,2 ml CPB çözeltisinden eklendi. Hazırlanan çözelti, pH 3 glisin tamponuyla 10 ml'ye tamamlandı. Spektrofotometrede 606 nm dalga boyundaki D_{606} değerleri okundu. Kurşunun ölçü eğrisi oluşturuldu (Şekil 3.37, Şekil 3.38, ve Çizelge 3.37) ve ölçü eğrisine ait denklem hesaplandı (Çizelge 3.38)



Şekil 3.37 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.38 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin 1. türev spektrumları

Çizelge 3.37 Kurşun tayini için ölçü eğrisinin ${}^1D_{606}$ değerleri

No	C (mg/L)	1D_1	1D_2	1D_3	${}^1D_{ort}$	S	%S
1	4	-0,008	-0,008	-0,009	-0,008	$0,58 \times 10^{-3}$	6,92
2	8	-0,018	-0,019	-0,019	-0,019	$0,58 \times 10^{-3}$	3,09
3	12	-0,031	-0,029	-0,029	-0,030	$1,15 \times 10^{-3}$	3,89
4	16	-0,044	-0,043	-0,044	-0,044	$0,58 \times 10^{-3}$	1,31
5	20	-0,057	-0,057	-0,056	-0,056	$0,58 \times 10^{-3}$	1,02

Çizelge 3.38 Kurşun tayini için ölçü eğrisine ait parametreler

	1	2	3	ortalama
a	-0,0056	-0,0054	-0,0043	-0,0051
b	0,0031	0,0031	0,0030	0,0031
r	0,9988	0,9972	0,9968	0,9976

$$\text{Kurşuna ait ölçü eğrisi: } A_{606} = 0,0031c - 0,0051 \quad (3.4)$$

3.2.6 Sentetik Örnek Çalışması:

Bu çalışmada laboratuvar koşullarında hazırlanan, 0,2 ml CPB, 3ml XO, 0– 10 mg/L kurşun ve 0 – 2 mg/L alüminyum çözeltisinden alınarak 10 ml’lik balonjojeye aktarıldı, üzerine pH 3 glisin tamponu konularak hacmine tamamladı. Hazırlanan çözelti 10 dk bekletildikten sonra 574 nm’de ve 606 nm’de 1. türev değerleri okundu. Bulunan absorbanslardan 3. bölümün 3. denklemi ile 3. bölümün 4. denklemi kullanılarak alüminyum ve kurşun konsantrasyonları bulundu ve verimleri hesaplandı. (Çizelge 3.39).

Çizelge 3.39 Sentetik karışımlarda 5; 10 ve 15 mg/L kurşun ile 0,5; 1,5 ve 2 mg/L alüminyum tayini

Alınan (mg/L)		Bulunan (mg/L)		%Verim	
Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺
5,0	0,5	5,9	0,5	118,0	100,0
5,0	1,5	5,9	1,5	102,0	100,0
15,0	0,5	16,2	0,4	108,0	80,0
15,0	1,5	15,0	1,3	100,0	100,0
10,0	2,0	9,1	1,8	91,0	90,0

3.2.7 Çay Örneği Analizi:

Yapılan çalışmada, çay örneği olarak siyah çay kullanıldı.

3.2.7.1 Örnek Hazırlama:

5 g çay örneğinden tartıldı ve 250 ml’lik beher içine aktarıldı. Çay örneği üzerine 100 ml kral suyu (3 hacim derişik HCl ve bir hacim derişik HNO₃ karışımı) ilave edildi ve çay örneği kuruluğa kadar ısıtılarak bozunduruldu. Üzerine az miktarda derişik HCl ilave edilerek kuruluğa kadar tekrar ısıtıldı. Çözelti az miktarda suyla çözüldü ve filtre kağıdı kullanılarak süzöldü. Çözelti; 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH 3’e ayarlandı. Hazırlanan çözeltinin hacmi pH 3 glisin tamponuyla 100ml’ye tamamlandı.

3.2.7.2 Çay Örneğinde Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayini:

3.2.7.2.a Çay Örneğinde Alüminyum ve Kurşunun Birlikte Tayini:

Alüminyum tayini için 0,5 ml çay örneği, 3 ml XO ve 0 – 2 mg/L konsantrasyonları arasında alüminyum çözeltisi 10 ml'lik balonjölere aktarıldı. Hazırlanan çözelti pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözelti su banyosunda 70° C'de 3 dk bekletildikten sonra 10 dk soğutuldu ve 580 nm'deki $^1D_{580}$ 'deki değerleri okundu. Kurşun tayini için 0,5 ml çay örneği çözeltisi, 3 ml XO çözeltisi ve 0 – 2 mg/L konsantrasyonları arasında kurşun çözeltisi 10 ml'lik balon jöjelere aktarıldı. Üzeri pH 3 glisin tamponuyla hacmine tamamlandı. t = 0 anında 580 nm'deki absorbans değeri okundu. Standart ilave yöntemiyle çay örneğine ait grafik denklemleri bulundu. Bulunan denklemlerden alüminyum konsantrasyonu ile kurşun konsantrasyonu hesaplandı (Çizelge 3.40 ve Çizelge 3.41).

Çizelge 3.40 Çay örneğindeki alüminyumun tayini

Denklemler	r	Alüminyum konsantrasyonu (mg/L)
$^1D_{580} = 0,1036c + 0,2332$	0,9990	2,25
$^1D_{580} = 0,1038c + 0,2298$	0,9989	2,21
$^1D_{580} = 0,0994c + 0,2272$	0,9986	2,28

Çizelge 3.41 Çay örneğindeki kurşunun sulu ortamda tayini

Denklemler	r	Kurşun konsantrasyonu (mg/L)
$A_{580} = 0,0148c + 0,0728$	0,9989	4,9
$A_{580} = 0,0144c + 0,0792$	0,9985	5,5
$A_{580} = 0,0142c + 0,0770$	0,9986	5,4

3.2.7.2.b Çay Örneğinde Alüminyum ve Kurşunun Yüzey Aktif Madde Varlığında Birlikte Tayini:

Kurşun için 0,5 ml çay örneği ve alüminyum için 0,25 ml çay örneği çözeltisinden alınarak 10 ml'lik balonjölere aktarıldı. Üzerine 3ml XO, 0,2 ml CPB ve 0 – 2 mg/L alüminyum (veya 0 – 20 mg/L kurşun) çözeltisinden eklendi. Hazırlanan çözeltiler, 10 dk bekletildikten sonra alüminyum için 574 nm'de ve kurşun için 606 nm'de 1. türev absorbans değerleri okundu. Standart ilave yöntemi ile çay örneğine ait grafik denklemleri bulundu. Bulunan denklemlerden alüminyum konsantrasyonu ile kurşun konsantrasyonu bulundu (Çizelge 3.42 ve Çizelge 3.43).

Çizelge 3.42 Çay örneğindeki alüminyumun tayini

Denklemler	r	Alüminyum konsantrasyonu (mg/L)
${}^1D_{574} = 0,1034c + 0,1284$	0,9991	$1,24 \times 2 = 2,48$
${}^1D_{574} = 0,1016c + 0,1322$	0,9995	$1,30 \times 2 = 2,6$
${}^1D_{574} = 0,1032c + 0,1294$	0,9994	$1,25 \times 2 = 2,5$

Çizelge 3.43 Çay örneğindeki kurşunun tayini

Denklemler	r	Kurşun konsantrasyonu (mg/L)
${}^1D_{606} = 0,0019c + 0,0086$	0,9971	4,5
${}^1D_{606} = 0,0018c + 0,0088$	0,9985	4,9
${}^1D_{606} = 0,0018c + 0,0092$	0,9986	5,1

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER:

4.1 Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayini:

Sulu ortamda kurşunun ve alüminyumun birlikte tayininde alüminyum türev spektrofotometrisi; kurşun ise, spektrofotometri kullanılarak tayin edildi. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi alüminyumun ksilen oranjla yaptığı kompleksin spektrumu ile kurşunun ksilen oranjla yaptığı kompleksin spektrumu üst üste çakıştığından aynı anda tayinleri olanaksızdır. Türev spektrumları alınarak iki metalin birlikte tayini gerçekleştirildi. Şekil 3.2’ de üst üste çizilmiş olan 1. türev spektrumlarından 580 nm dalga boyunda kurşunun 1. türev absorbans değeri 0 olduğu görüldü. Bulunan bu noktada 1. türev spektrumlarını 580 nm dalga boyunda ölçerek karışımdaki alüminyum konsantrasyonu kurşunun yanında tayin edildi.

Al – XO kompleksinin oluşumu için uygun tampon olarak Şekil 3.3’de görülen asetat tamponu; Şekil 3.4’de görülen glisin tamponu; Şekil 3.5’te görülen KCl + HCl tamponu incelendi. Şekillerden de anlaşılacağı gibi kompleksin oluşmasında en iyi sonucu pH 3’te glisin tamponunun verdiği görüldü. Şekil 3.6 ve Çizelge 3.2’de gösterildiği gibi kompleks oluşumunda pH 3 glisin tamponu en yüksek absorbans değeri elde edildi. Şekil 3.6’da glisin tamponu pH 2,5’ ta en yüksek absorbans değerini vermesine karşılık, bu absorbans değerinde Şekil 3.18 ve Çizelge 3.14’deki gibi kurşun ksilen oranj kompleksi gözlenemediği için çalışılması uygun görülmedi. Ayrıca alüminyumun kompleks oranı pH 2,5’ta 1:1 oranında olmaktadır. Kurşun pikinin 580 nm dalga boyunda Şekil 3.15’te görüldüğü gibi omuz verdiğinde alüminyumun tayini zorlaştı. 3’ten yukarı pH’larda, 60 mg/L ve yukarı kurşun konsantrasyonlarında istenmeyen omuzlar görüldüğünden, alüminyumun pH 3’te tayin edilmesi tercih edildi. Şekil 3.7 ve Çizelge 3.3’deki konsantrasyon etkisi grafiğinden alüminyum ve ksilen oranj kompleksinin oranın 1:2 olacak şekilde çalışıldığı en uygun pH’ın pH 3 olduğu görüldü. Carpani ve çalışma grubunun nikelle yaptığı çalışmada pH 3’te alüminyumun 1:2 oranında kompleks oluşturduğunu destekledi. Şekil 3.19 ve Çizelge 3.15’te gösterdiği gibi Pb – XO kompleksinin 1:1 oranında oluştuğu konsantrasyon etkisi grafiğinden hesaplandı.

Şekil 3.8 ve Çizelge 3. 4’te görüldüğü gibi alüminyumun oda sıcaklığında 60 dk süre sonunda bile ksilen oranjla reaksiyonun devam ettiği görüldü. Şekil 3.9 ve Çizelge 3.5 sıcaklığa bağlı olarak Al-XO kompleksinin oluşması incelendi. Bu konuda daha önce yapılmış çalışmalar gibi, alüminyum ve ksilen oranj reaksiyonun sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görüldü (Lantimer, 1968). Çizelge 3.5’te alüminyumun ksilen oranjla reaksiyona girme süresinin

sıcaklığın artışıyla azaldığı bulundu. Çizelge 3.5'ten alüminyum tayininde çalışma koşulu olarak su banyosunda 70°C'de 3 dk bekletilmesi tercih edildi. Şekil 3.20, Şekil 3.21, Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.17'de görüldüğü gibi kurşunun kompleks oluşumuna etkisi olmadığı bulundu.

Ksilen oranjin kurşunla verdiği kompleksin oluşum hızı alüminyumla verdiği oluşum hızından daha fazla olduğundan kurşun bekletmeden, alüminyum ise 3 dk bekletme süresinden sonra ölçüldü. Böylece alüminyum tam olarak reaksiyona başlamadığı bir reaksiyon seçildi. Kurşun için, reaksiyon hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21'de verilmiştir. Kurşun miktarının yüksek çıkmasının nedeni, alüminyumun ksilen oranjla reaksiyona girmeye başlaması ve absorbands değerlerinin büyümesi olarak belirlendi. Bundan dolayı; kurşun ikinci bir yöntem düşünüldü. Bu yöntemde, alüminyuma NaF katılarak flor iyonu ile AlF_3 bileşiği oluşturuldu. Çalışmada kullanılan en yüksek konsantrasyon olan 4 mg/L alüminyumla F^- iyonu 1:3 reaksiyona girdiği görüldü (Şekil 3.14 ve Çizelge 3.11). En uygun flor konsantrasyonu olarak $7,2 \times 10^{-4}$ M seçildi. Şekil 3.22 ve Çizelge 3.18 bakıldığında F^- iyonların kurşun ksilen oranj absorbands değerlerinde fazla bir değişikliğe sebep olmadığı bulundu. Çizelge 3.21'de florlu ve florsuz ortamda kurşun tayini karşılaştırıldı. Flor iyonlarının bulunduğu ortamda kurşunun alüminyum varlığında daha iyi tayin edildiği bulundu.

Alüminyumun ksilen oranjla yaptığı kompleksin Şekil 3.10; 3.11; 3.12; 3.13 ve Çizelge 3.6; 3.7; 3.8; 3.9'de belirtildiği gibi Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} metallere etkisi incelendi. Çizelge 3.10'da 1,4 mg/L alüminyumun ksilen oranjla yaptığı kompleksine Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının 15 mg/L 580 nm'deki absorbands değerleri verildi. Sonuç olarak, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının yaptığı Al – XO kompleksinin spektrumunda sağa doğru bir genişlemeye sebep olduğu; 20 mg/L Cu^{2+} ve 80 mg/L Zn^{2+} iyonlarının ise, Al – XO komplekslerinin 580 nm'deki absorbandsı tamamen yok ettiği görüldü.

Yapılan çalışmaların sonunda Şekil 3.16; 3.17; 3.23; 3.24 ve Çizelge 3.12; 3.19'deki gibi 0,5 – 4 mg/L arasında alüminyum ve 10 -50 mg/L arasında kurşun için belirlen uygun koşullarda ölçü eğrileri çizildi. Çizelge 3.13 ve 3.20'da ise alüminyum ve kurşunun ölçü eğrilerine ait denklem parametreleri verildi.

Aynı çalışma, sentetik örnekler üzerine denendi. Çizelge 3.24'te görüldüğü gibi 2 mg/L ve 2,5 mg/L alüminyum alınarak 20 – 50 mg/L arasında kurşun varlığında ölçüm alındı ve verim hesaplandı. Alüminyum tayininden %90,5 – 115 arasında verim elde edildi. Aynı şekilde, Çizelge 3.21'de görüldüğü gibi 2 mg/L ve 3,5 mg/L alüminyum varlığında 10 – 50 mg/L

arasında hazırlanan kurşun NaF katılarak tayin edildi. Kurşun için elde verim, % 96 – 113 arasında bulundu. Alüminyum ve kurşun için elde edilen sonuçlar AAS yöntemiyle karşılaştırıldı. Çizelge 3.25’de 3 mg/L alüminyum ve 40 mg/L kurşun için 10 deneme yapıldı, bunlara t –testi uygulandı. ve Çizelge 3.26’te F –test sonucu uygulandı. İstenilen sonuçlar elde edildi.

Yukarıda bahsedilen sonuçlardan da görüldüğü gibi yüksek miktardaki kurşunun içerisinde az miktarda alüminyumun bulunduğu sulu ortamlarda her iki metali de tayin etmek mümkün oldu.

Sulu ortamda alüminyumun ve kurşunun birlikte tayini çay örneği içinde uygulandı. Örnekten gelebilecek bozucu etkileri yok etmek için standart ilave yönteminden yararlanıldı. Çizelge 3.40 ve 3.41’de görüldüğü gibi siyah çay örneğinde 2,25 – 2,28 mg/L alüminyum ve 4,9 – 5.5 mg/L kurşun bulundu.

4.2 Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Yüzey Aktif Madde Varlığında Spektrofotometrik Tayini:

Alüminyum ve kurşunun aynı anda bulunduğu sulu ortama yüzey aktif madde katılarak birlikte tayin edildi. Yüzey aktif madde olarak CPB seçildi. Şekil 3.25’te 2 mg/L alüminyum ve 10 mg/L kurşunun CPB katılarak ksilen oranla yaptığı kompleksler incelendi. Çalışmada blank çözeltisi olarak pH 3 glisin tamponu seçildiğinde kurşun spektrumu tayin edilemedi. Blank çözeltisine 3ml XO ve yüzey aktif madde katılarak ölçüldüğünde alüminyum pikinin daha düşük dalga boyuna kaydığı (maviye kayma) görüldü. Bu yüzden, blank çözeltisi olarak metal konulmadan hazırlanan örnek çözeltisi uygun görüldü. Sulu ortamda 580 nm’de tayin edilen alüminyum, yüzey aktif madde varlığında 574 nm’de tayin edildi. Kurşun ise 606 nm dalga boyunda tayin edildi.

Kurşun, yüksek konsantrasyonlarda ve yüksek pH’larda (≥ 4) Şekil 3.30’da görüldüğü gibi alüminyumun 574 nm’deki piki üzerinde omuz verdiğiinden alüminyumun tayini zorlaştı. Bundan dolayı alüminyum ve kurşunun tayin pH’sı 3 olarak seçildi (Şekil 3.26, Şekil 3.33, Çizelge 3.27 ve Çizelge 3.33). Şekil 3.27 ve Çizelge 3.28’de Al – XO kompleksi, $6,24 \times 10^{-4}$ M CPB varlığında sırasıyla 1:3 oranında birleştiği bulundu. Kurşun ise, Şekil 3.34 ve Çizelge 3.34’e bakılarak kurşunla 1:2 oranında kompleks oluşturdu. Alüminyum ve kurşunun ksilen oranla yaptığı kompleksleri Şekil 3.28; 3.35 ve Çizelge 3.29; 3.35’ten $6,24 \times 10^{-4}$ M olarak tayin edildi. Şekil 3.29 ve Çizelge 3.30’da Al – XO kompleksinin CPB varlığında oluşumunda bekletme süresinin önemli olduğu görüldü. Bekletme süresi olarak 10 dk seçildi.

Pb – XO kompleksinin CPB varlığında oluşumuna, Şekil 3.36 ve Çizelge 3.36’da görüldüğü gibi bekletme süresinin etkisi olmadığı bulundu.

Yapılan çalışmaların sonunda Şekil 3.31; 3.32; 3.37; 3.38 ve Çizelge 3.31; 3.37’deki gibi 0,5 – 3 mg/L arasında alüminyum ve 4 - 20 mg/L arasında kurşun için belirlenen uygun koşullarda ölçü eğrileri çizildi. Çizelge 3.32 ve 3.38’de ise alüminyum ve kurşunun ölçü eğrilerine ait denklem parametreleri verildi.

Geliştirilen yöntemler sentetik örnekler üzerine uygulandı. Sentetik örneklerde; 5, 10 ve 15 mg/L kurşun ile 0,5, 1,5 ve 2 mg/L alüminyum içeren çözeltiler hazırlandı. Alüminyum tayini için %80 – 100 verim elde edilirken, kurşun için %91 – 118 arasında verim elde edildi (Çizelge 3.39).

Geliştirilen yöntem siyah çay örneğine uygulandı. Sulu ortamda alüminyum ve kurşunun birlikte tayininde olduğu gibi standart ilave etme yönteminden yararlandı. Çizelge 3.42 ve 3.43’te görüldüğü gibi 5 g siyah çay örneğinde, 2,48 – 2,5 mg/L arasında alüminyum ve 4,9 – 5,1 arasında kurşun olduğu bulundu. Geliştirilen yöntemde, AAS yöntemi ile karşılaştırılan sulu ortamda alüminyum ve kurşunun birlikte tayin yönteminde birbirine yakın sonuçlar elde edildi.

KAYNAKLAR

Afkhami, A. ve Zarei, A. R. (2004), “Simultaneous Kinetic Determination of Beryllium and Aluminium by Spectrophotometric H - Point Standard Addition Method”, *Analytical Sciences*, 20:1711-1715.

Agnihotri, N. K., Singh, H. B., Sharma, R. L., Singh, V. K. (1993), “Simultaneous Determination of Beryllium and Aluminium in Mixtures Using Derivative Spectrophotometry”, *Talanta*, 40:415 – 423.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1999), “Aluminum”, Cas # 7429-90-5, Atlanta.

Baksi, K., Pal, B. K. (1994), “Nonextractive Spectrofluorimetric Determination of Aluminium in Real, Environmental and Biological Samples Using Chromotropic Acid”, *Talanta*, 41 (1):81 – 87.

Blair, D., Power, K., Griffiths, D. L., Wood, J. H. (1960), “Colorimetric Determination of Trace Amounts of Aluminium in Steel”, *Talanta*, 7:80 – 89.

Bhargava, O. P. (1975), “Direct Complexometric Determination of Aluminium in Alzinoy”, *Talanta*, 22:471 – 472.

Capani, I., Scavetta, E., Tonelli, D. (2004), “Spectrophotometric Determination of Aluminium and Nickel”, *Annali Di Chimica*, 94.

Chen, G. N., Scollary, G. R., Vincente – Beckett (1994), “Potentiometric Stripping Determination of Lead, Cadmium, and Zinc in Wine”, *Am. J. Enol. Vitic.*, 45 (3):305 – 311.

Chen, J., Teo, K. C. (2001), “Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame Atomic Spectrometry After Cloud Point Extraction”, *Analytica Chimica Acta*, 450 (1):215 – 222.

Chester, J. E., Dagnall, R. M., West, T. S. (1970), “An Improved Reagent System for the Spectrophotometric Determination of Aluminium”, *Talanta*, 17:13 – 19.

Chung, Y., Motomizu, S. (2001), “Separation of Heavy Metal Ions by Flow Injection/Capillary Electrophoresis: Sensitive Determination of Lead ion with Xylenol Orange”, *Analytical Sciences*, 17:i411 – i413.

Cimerman, C. , Alon, A., Mashall, J. (1958), “Titrimetric Determination of Aluminium with Ethylenediaminetetra – Acetic Acid in the Presence of Iron, Copper, Titanium, Manganase,

Calcium, Magnesium and Phosphate”, *Talanta*, 1:314 – 328.

Coscione, A. R., Andrade, J. C., Poppi, R. J., Mello, C., Raij, B., Abreu, M.F. (2000), “Multivariate Calibration Applied to a Highly Interfering Chemical System the Simultaneous Spectrophotometric Determination of Aluminium and Iron in Plants Using Xylenol Orange and Partial Least – Squares Regression”, *Analytica Chimica Acta*, 423:31 – 40.

De - song, T., Shen – rong, S., Xun, C., Yu – yan, Z., Chong – yang, X. (2004), “Interaction of Catechins with Aluminum in Vitro”, *Journal of Zhejiang University Science*, 5 (6):668 – 675.

Donaldson, E. M. (1971), “Determination of Aluminium in Molybdenum and Tungsten Metals, Iron, Steel and Ferrous and Non- Ferrous Alloys with Pyrocatechol Violet”, *Talanta*, 18:905 – 915.

Edwards, A. C. , Cresser, M. S. (1983), “An Improved, Automated Xylenol Orange Method for The Colorimetric Determination of Aluminium”, *Talanta*, 30 (9):702 - 704.

Elçi, L., Soylak, M., Özcan, B. (2003), “Coprecipitation of Cu (II), Ni (II), Fe (III), Cd (II), Pb (II) ve Co (II) in Wastewater, Sediment, and Metallic Zinc Samples with HMDTC-HMA for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination”, *Analytical Letters*, 36 (5):987 - 999.

Ferreira, S. L. C., Leite, N. O., Dantas, A. F., Andrade, J. B., Costa A.C.S (1994), “Spectrophotometric and Derivative Spectrophotometric Determination of Aluminium with Hydroxynaphthol Blue”, *Talanta*, 41 (10):1631 – 1636.

Furuya, K., Okuyama, S., Tachikawa, T., Kamada, H. (1968), “Determination of Nitrogen in an - Aluminium – Killed Steel by an Isotope – Dilution Method Using $Al^{15}N$ ”, *Talanta*, 15 (3):327 – 332.

Fuse, Y., Yamada, T., Yamada, E. (2004), “Preconcentration of Trace Aluminum from Environmental Water Samples with 5’ - Chloro - 5 – dodecyl – 2,4,2’ – trihydroxyazobenzene Impregnated Macroporous Resin”, *Analytical Sciences*, 20:177 – 181.

Gholivand, M. B., Bamdad, F., Ghasemi, J. (1998), “A Potentiometric Study of Protonation and Complex Formation of Xylenol Orange with Alkaline Earth and Aluminum Ions”, *Talanta*, 46:875 – 884.

Goldstein, G., Mannig, D.L., Menis, O. (1959), “Determination of Aluminum in Thorium Oxide and a Separation Scheme for Interfering Ions”, *Talanta*, 2:52 – 60.

Gong, R., Chen, Q., Liu, Z. (2003), "Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Aluminum by Catalytic Activity of Al^{3+} on the Oxidation of Methylene Blue by Hydrogen Peroxide", *Microchim. Acta*, 143:53- 57.

Goto, K., Tamura, H., Onodera, M., Nagayama, M. (1974), "Spectrophotometric Determination of Aluminium with Ferron and a Quarternary Ammonium Salt", *Talanta*, 21 (3):183 – 190.

Hashi, Y., Hayakawa, Y., Hayashi, M., (2001) "Rapid Determination of Alumium Ion Using On – Column Derivization with 8 – Hydroxyquinoline", *Analytical Sciences*, 17 : i903 – i905.

Hawke, D. J., Powell, H. K. J., Simpson, S. L. (1996) "Equilibrium Modelling of Interferences in the Visible Spectrophotometric Determination of Aluminium (III): Comparision 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.

Hibbs, L. E. ve Wilkins, D. H. (1959), "The Determination of Aluminium, Titanium and Nickel in Their Alloys", *Talanta*, 2:16- 20.

Hilder, E. F., Macka, M., Haddad, P. R. (1998), "Separation of Dithiocarbamate Metal Complexes by Micellar Electrokinetic Chromatography", *Analyst*, 123:2865 – 2870.

Hüseyinli, A. A ve Aliyeva, R. (2001), "A New Tetrahydrixyazon Sc Analytical Reagent for the Spectrophotometric Determination of Al (III), In(III) and Ga(III)", *Analytical Sciences*, 17:i1683 - i1685.

Ichinoki, S. , Yamazaki, M. (1985) "Simultaneous Determination of Nickel, Lead, Zinc, and Copper in Citrus Leaves and Rice Flour by Liquid Chromatography With Hexamethylenedithiocarbamate Extraction", *Anal. Chem.*, 57:2219 – 2222.

Ingman, F. (1973), "Photometric Determination of Aluminium with Alizarin Fluorine Blue", *Talanta*, 20:999 – 1007.

Inoue, M. B., Inoue, M., Fernando, Q., Valcic, S., Timmermann, B. N. (2002), "Potentiometric and 1H NMR Studies of Complexation of Al^{3+} with (-) – Epigallocatechin Gallate, a Major Active Constituent of Green Tea", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 88:7 – 13.

Kamino, S., Yamajuchi, T., Mori, T., Miyamoto, M., Kusumi, Y., Fujita, Y. (2005),

“Spectrophotometric Determination of Aluminum with m- Carboxyphenylfluorone, a Novel Chemical Probe, and Its Application”, *Analytical Science*, 21:1549 – 1552.

Kim, Y., Kim, K., Lee, C. (1999), “Preconcentration and Determination of Trace Cd (II) and Pb (II) in Water Sample by Organic Precipitate Flotation with 8-Hydroxyquinoline”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20 (4):431-435.

Kramer, J. R., Gleed, J., Gracey K. (1994), “Aluminum – Pyrocatechol Violet Reactivity with Various Complexing Agents” , *Analytica Chimica Acta*, 284:599 – 604.

Küçükbay, F. Z., Demir, M. (2003) “Aluminum Fractionation in the Water of Karakaya Dam Lake”, *Turk J Chem*, 27:375 – 382.

Latimer, G. W. (1968), “ Polarographic Behaviour of Metal Chelates of o, o’ – Dihydroxyazo Dyes”, *Talanta*, 15 (1):1 – 14.

Lee, C., Cho, W. J. (1969), “A Simple EDTA Titration Method for the Determination of Lead of in Monazite”, *Journal of The Korean Chemical Society*, 13 (4):313 - 316.

Long, X., Bi, S., Ni, H., Tao, X., Gan, N. (2004), “Resonance Rayleigh Scattering Determination of Trace Amounts of Al in Natural Water and Biological Samples Based on the Formation of an Al (III) – morin – surfactant Complex”, *Analytica Chimica Acta* , 501:89 – 97.

Luconi, M. O., Sombra, L. L., Silva, M. F., Martinez, L. D., Olsina, R. A., Fernandez, L. P (2003), “Determination of Lead by Flow Injection – Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry After Cloud Point Enrichment Without Chelating Agents”, *Chem. Anal.*, 48:749.

Marczenko, Z. (1976), *Spectrophotometric Determination of Elements* (Çev.,C. Ramsay), John Wiley & Sons, New York.

Masten, S. M. (2000), “Integrated Laboratory Systems Aluminum Compounds Review of Toxicological Literature Abridged Final Report”, National Institute of Environmental Health Science, North Carolina.

Memon, N. ve Bhangar, M. I. (2004), “Micellar Liquid Chromatographic Determination of Aluminum as its Complex with 8 – Hydroxyquinoline – 5 – Sulfonic Acid”, *Acta Chromatographica*, 14:172 – 179.

Minami, H. , Yada, M., Yoshida, T., Zhang, Q., Inoue, S., Atsuya, I. (2004), “Simultaneous Direct Determination of Aluminum, Calcium and Iron in Silicon Carbide and Silicon Nitride

- Powders by Slurry – Sampling Grafite Furnace AAS”, *Analytical Sciences*, 20:455 – 459.
- Molina – Diaz, A., Herador – Mariscal, J. M., Pascual – Reguera (1993) “Determination of Traces of Aluminium with Chrome Azurol S by Solid – Phase Spectrophotometry”, *Talanta*, 40: 1059 – 1066.
- Morrison, G. H., Frieser, H. (1957), *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Myers M., (1992), *Surfactant Science And Technology*, VCH, New York
- Napoli, A. (1968), “The System Aluminium (III) – Dipicolinic Acid in Aqueous 0,5 M Sodium Perchlorate Medium”, *Talanta*, 15: 189 – 198.
- Ohashi, A., Tsuguchi, A., Imura, H., Ohashi, K. (2004), “Synergistic Cloud Point Extraction Behavior of Aluminum (III) with 2- Methyl – 8 – quinolinol and 3,5 – Dichlorophenol”, *Analytical Sciences*, 20:1091-1093.
- Ohyoshi, E., Sakata, T., Kurihara, M. (1999), “Complexation of aluminium with (-)-Epigallocatechin Gallate Studied by Spectrophotometry”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 73:31 – 34.
- Owens II, E. G., Yoe, J. H. (1961), “Colour Reactions of Some 1,4 – Dihydroxy – Anthraquinones with Aluminium and Beryllium”, *Talanta*, 8:505 – 517.
- Peng, J., Liu, S., Deng, C. (2005), “Separation and Determination of Trace Amounts of Aluminium (III), Vanadium (V), Iron (III), Copper (II) and Nickel (II) with CALKS and PAR by RP – HPLC”, *Analytical Sciences*, 21:259- 262.
- Plankey, B. J., Patterson, H. H. (1987) “Kinetics of Aluminum – fulvic Acid Complexation in Acidic Waters”, *Environ. Sci. Technol.*, 21:595 – 601.
- Plankey, B. J., Patterson, H. H., Coronan, C. S. (1995), “Kinetic Analysis of Aluminum Complex Formation with Different Soil Fulvic Acids”, *Analytica Chimica Acta*,300:227 – 236.
- Pribil, R. (1972), *Analytical Applications of EDTA and Related Compounds*, Pergamon Press, Oxford.
- Pyrzrska, K., Gucer, S., Bulska,E. (2000), “Flow – Injection Speciation of Aluminium”, *Wat. Res.*, 34 (2): 359 – 365.
- Rao, T. P., Ramakrishna, T. V. (1980), “Spectrophotometric Determination of Traces of Lead

with Bromopyrogallol Red and Cetyltrimethylammonium or Cetylpridinium Bromide”, *Talanta*, 27:439 – 441.

Taher, M. A. (2003), “Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Lead After Solid – Liquid Extraction and Preconcentration Using 1 – (2 – Pyridylazo) – 2 – naphthol”, *Croatica Chemica Acta*, 76(3):273 - 277

Talsky, G. (1994), *Derivative Spectrophotometry*, VCH, New York.

Taştekin, M., Canel, E., (2001), “Piomellitik Asitle Lehimde Kurşun Tayini”, *G. Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 21(3):101 – 108.

Valencia, M.C., Boudra, S., Bosque – Sendra, J. M. (1996), “Simultaneous Determination of Aluminium and Beryllium at the Subnanogram per Millilitre Level by Solid – Phase Derivative Spectrophotometry”, *Analytica Chimica Acta*, 327:73- 82.

Wang, Z. ve Cheng, K. L. (1982), “Spectrophotometric Determination of Traces of Iron, Copper, Zinc, Aluminum and Bismuth in Lead – and Tin – Base Solders and White – Metal Bearing Alloys”, *Talanta*, 29:551 – 556.

Wetlesen, C.U. (1962), “Spectrophotometric determination of Aluminium in Steel with Stilbazo”, *Analytica Chimica Acta*, 26:191 - 194.

Wismer, R. K. (1991), *Qualitative analysis with Ionic Equilibrium*, Macmillan Company, New York.

Woodward, C., Freiser, H. (1968), “Calmagite As a Spectrophotometric Reagent for Aluminium”, *Talanta*, 15:321 – 325.

Yang, X., Tang, Y., Bi, S., Yang, G., Hu, J. (2003), “Potentiometric and Multi – NMR Studies of Aluminum (III) Complex with L – Glutamate in Acidic Aqueous Solutions”, *Analytical Science*, 19: 133-138.

Ying – Quan, Z., Lin, Z., Jun-Yi L. (1983) “Spectrophotometric Determination of Aluminium with Chlorophosphonazo I”, *Talanta*, 30 (4):291 – 293.

Yokel, R. A. (2002), “Aluminum Chelation Principles and Recent Advances”, *Coordination Chemistry Reviews*, 228: 97 – 113.

Zareba, S. ve Melke, J. (2000), “Spectrophotometric Determination of Aluminium in Pharmaceutical Preparations by Azo Dyes of 1,2,4 – triazole series”, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 74:361 – 364.

Zhu, X., Bao, L., Guo, R., Wu, J. (2004), ‘‘Determination of Aluminium (III) in Water Samples in a Microemulsion System by Spectrofluorimetry’’, *Analytica Chimica Acta*, 523:43 – 48.

Zor, S. (2001), ‘‘The Effect of Benzoic Acid in Chloride Solutions on the Corrosion of Iron and Aluminum’’, *Turk J Chem*, 26:403 – 408.

İNTERNET KAYNAKLARI:

[1] www.webelement.com

[2] www.wikipedia.org.tr

[3] www.hbci.com

[4] www.heavymetalstest.com./aluminium.php

[5] www.heavymetalstest.com/lead.php

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	25.04.1979	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993 - 1997	Yunus Emre Süper Lisesi
Lisans	1997 - 2003	Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003 - Devam	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1999	Polifarma & Aroma İlaç A.Ş., İstanbul, Türkiye
2003	Çevre Endüstriyel Kimya Lab., İstanbul, Türkiye