

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128655

ALÜMİNYUM FRAKSİYONLANDIRMASI

Kimyager Defne ÇAKIN

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BOKÜMANTASYON MERKEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

Prof. Dr. Göksel AKÇİN

İtd. Doç. Dr. İktbal Koyuncu

Prof. Dr. İzzet Akar

128655

İSTANBUL, 2002

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
ÖNSÖZ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Alüminyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2 Alüminyum Bileşikleri	4
2.3 Alüminyum Kaynakları ve Çevreye Etkisi	5
2.4 Alüminyum Üretimi ve Kullanım Alanları	5
2.5 Fraksiyonlandırma (Türlendirme)	6
2.6 Alüminyum'un Su Ortamındaki Dağılımı	6
2.6.1 Çözünmüş Haldeki Alüminyum	7
2.6.2 Adsorplanmış Alüminyum	10
2.7 Alüminyumun İnsan ve Çevre Sağlığına Etkisi	10
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	12
3.1 Numune Alma ve Saklama	12
3.2 Alüminyum Fraksiyonlandırması için Analitik Yöntemler	12
3.2.1 Kinetiğe ya da Bağlanma Şiddetine göre Ayırma Yöntemleri	13
3.2.1.1 İyon Değiştirme	13
3.2.1.2 Spektrofotometrik ve Florimetrik Reaktifler	16
3.2.1.3 Florür Seçici Elektrod (FISE)	20
3.2.1.4 Akış Sistemleri	20
3.2.2 İyon Kromatografisi	21
3.2.3 Moleküler Eleme Yöntemleri	22
3.2.3.1 Filtrasyon	22
3.2.3.2 Ultrafiltrasyon	22
3.2.3.3 Santrifüjleme	23
3.2.3.4 Diyaliz	23
3.2.3.5 Moleküler Eleme Kromatografisi	24
3.2.3.6 Yöntemlerin Birleştirilmesi	24
3.2.4 Bozandırucu Olmayan Yöntemler	24
3.2.5 Elektrik Alanında İyon Mobilitesi	24
3.2.6 Minimum Bozandırucu Yöntemler	25
3.3 Yöntemlerin Geçerliliği	26
4. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, CİHAZLAR ve UYGULANAN YÖNTEMLER	27
4.1 Cihazlar	27
4.2 Kimyasallar ve Çözeltiler	27
4.2.1 Analitik Safılıktaki Kimyasallar	27

4.2.2	Kasyon Değiştirici Kartuşlar	28
4.2.3	Sarf Malzemeler	28
4.2.4	Hazırlanan Çözeltiler	28
4.2.4.1	Spektrofotometrik Alüminyum Fraksiyonlandırmasında Kullanılan Çözeltiler	28
4.2.4.2	Kasyon Değiştirici Kartuş ile Alüminyum Fraksiyonlandırmasında Kullanılan Çözeltiler	28
4.2.4.3	Sentetik Alüminyum Çözeltileri	28
4.3	Uygulanan Yöntemler	29
4.3.1	Spektrofotometrik Alüminyum Fraksiyonlandırması	29
4.3.2	Kasyon Değiştirici Kartuş ile Alüminyum Fraksiyonlandırması	29
5.	DENEYSEL ÇALIşMA	30
5.1	Alüminyum Türlerinin Oksin ile Ekstraksiyonu ve Spektrofotometrik Tayini	30
5.2	Alüminyum Türlerinin Kasyon Değiştirici Kartuş ile Ayrılması ve FAAS ile Tayini	30
5.3	Dere ve Göl Örneklerinde Alüminyum Fraksiyonlandırması	30
6.	TARTIşMA ve SONUÇLAR	33
6.1	Oksin ile Spektrofotometrik Alüminyum Fraksiyonlandırması	33
6.2	Kasyon Değiştirici Kartuş ile Alüminyum Fraksiyonlandırması	35
6.3	Dere ve Göl Sularında Alüminyum Fraksiyonlandırması	36
6.3.1	Kaynağında Fraksiyonlandırma ve Laboratuarda Fraksiyonlandırma Arasındaki Farklar	36
6.3.2	Örneklerin Laboratuara Taşınması ve Bekletilmesinin Etkileri	36
	KAYNAKLAR	48
	ÖZGEÇMİş	53

KISALTMA LİSTESİ

TSE	Türk Standartları Enstitüsü
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
PCV	Pirokatekol Menekşesi
FIA	Akışa Enjeksiyon Analizi
ASV	Anodik Sıyırma Voltammetrisi
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
ICP-OES	İndüktif Çiftleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi
UV	Ultra Viole
MIBK	Metilizobutilketon
ICP-AES	İndüktif Çiftleşmiş Plazma- Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Çiftleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FISE	Florür Seçici Elektrod
HQS	8-Hidroksikinolin-5-sülfonik asit
ITP	İzotakoforez
CZE	Kapiler Zon Elektroforez

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Alüminyumun $Al(OH)_3$ (s) ile dengedeki çözünürlük grafiği	38
Şekil 2.2 Alüminyumun akuakasyonu, hidroksyo-kasyonları, polinükleer kasyonları, hidroksidi, hidroksyo anyonları ve metalatı arasındaki ilişkiler	39
Şekil 3.1 Driscoll tarafından kullanılmış olan Al fraksiyonlandırma planı.....	39
Şekil 5.1 Dere ve göl sularında yapılan Al fraksiyonlandırmasının analitik Şeması.....	40
Şekil 6.1 Çözünmüş alüminyum fraksiyonlarının pH'ya göre değışimi.....	41
Şekil 6.2 Beyaz bantlı süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzölmemiş örneklerdeki spektrofotometrik olarak tayini edilen alüminyum miktarının pH'ya göre değışimi	42
Şekil 6.3 FAAS ile Al tayininde oluşturulan ölçü eğrisi.....	42
Şekil 6.4 Farklı yöntemlerle bulunan ve teorik olarak hesaplanan Al fraksiyonlarının karşılaştırılması	43

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Elementel alüminyum ve bazı bileşiklerinin kimyasal adları ve moleküler formülleri	44
Çizelge 2.2	İçme suyundaki Al sınır değerleri	45
Çizelge 6.1	Alüminyumun, $Al(OH)_3$ (s) ile dengede olan çözünmüş türlerinin farklı pH'lardaki dağılımı	45
Çizelge 6.2	Alüminyumun, $Al(OH)_3$ (s) ile dengede olan çözünmüş katyonik türlerinin farklı pH'lardaki toplamının dağılımı	45
Çizelge 6.3	pH 5'de sulu fazda oksin reaktifi kullanılarak yapılan Al fraksiyonlandırma çalışmasında, süzmenin etkileri	46
Çizelge 6.4	Katyon değiştirici katı faz kartuşu ile alüminyum fraksiyonlandırmasında FAAS ile tayin edilen fraksiyonların değerleri	46
Çizelge 6.5 (a)	Arungen Gölü'nden alınan örneklerdeki Al konsantrasyonları	47
Çizelge 6.5 (b)	Birkenes Araştırma Bölgesi'nden alınan dere örneklerindeki konsantrasyonları	47

ÖNSÖZ

Eğitim ve öğretimim boyunca hiçbir fedakarlığı, sabrı ve manevi desteği esirgemeyen bilim annem Sn. Prof. Dr. Göksel Akçin'e ve Prof. Dr. Hüseyin Afşar'a,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Analitik Kimya Anabilimdalı çalışanlarına,
Ve bilim yolunda yaşamım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme,

Saygı ve teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Alüminyum (Al) fraksiyonlandırması (türleendirmesi) ile su ortamında mevcut olan toplam alüminyumun biyoyararlı fraksiyonu hesaplanabilmektedir. Biyoyararlı fraksiyon, biyolojik olarak metabolizmaya alınan ve potansiyel zehirlilik gösteren bir fraksiyon olarak kabul edilmektedir.

Su ortamında yaşayan ve canlılara en zararlı alüminyum türlerinin serbest Al iyonu ve Al-hidroksokompleksleri olduğu bilinmektedir. Toplam Al konsantrasyonunun fazla olduğu asidik yüzey sularında, Al^{3+} iyonu ile birlikte katyonik hidroksokomplekslerinin konsantrasyonu önemlidir. Bu çalışmada Al fraksiyonlandırma yöntemleri incelenerek, analitik kimya açısından karşılaşılan problemler açıklanmıştır. Al fraksiyonlandırmasında en sık kullanılan yaklaşım kinetik bağlanma şiddetine göre ayırmadır. Bu prensibe dayanan yöntemlerden, 8-hidroksikinolin (oksin) ile spektrofotometrik olarak fraksiyonlandırma ve katyon değiştirme ardından alevli atomik absorpsiyon ile elementel analiz yöntemlerinin geliştirilmesi amacıyla farklı modifikasyonlar denenmiş ve sonuçlar teorik denge hesaplamalarıyla karşılaştırılmıştır.

Diğer çalışmalardan farklı olarak oksin reaktifi, oluşturulacak olan Al-trioksinat kompleksinin ekstrakte edileceği organik çözücü (kloroform) içerisinde çözülmüştür. Farklı pH'larda sentetik örneklerle yapılan çalışmada, pH < 6,5 durumunda süzmenin etkisi olmadığı görülmüştür.

Katyon değiştirici katı faz kartuşları, önceki çalışmalardaki kartuş uygulamalarından farklı olarak örneğin pH'sına getirilerek kullanılmıştır. Tayin edilen Al fraksiyonunun miktarının, pH 6,5'den sonra spektrofotometrik yöntemle tayin edilen Al fraksiyonunun miktarından daha fazla olduğu görülmüştür.

Ayrıca bu çalışmada, dere ve göl sularında yapılan uygulamalar sonucu; örneğin kaynağında ve analiz laboratuvarında (taşınmanın hemen ardından) katı faz kartuşu ile fraksiyonlandırılmasının sonucu etkilemediği görülmüştür. Fakat örneklerin fraksiyonlandırma öncesinde uzun süreler bekletilmesi sonucunda, örnekteki toplam çözünmüş Al miktarının azaldığı ve fraksiyonlandırmanın sonuçlarını da etkilediği görülmüştür. Böylece, doğal sularda yapılacak Al fraksiyonlandırma yöntemlerinin kaynağında uygulanabilir olmasının önemi vurgulanmıştır.

ABSTRACT

Chemical speciation (fractionation) allows estimation or prediction of the bioavailable fraction of total metal in aquatic systems. Bioavailable fraction is considered to be the most readily available fraction for biological uptake and exerting a potentially toxicological effect.

Free aluminium (Al) ion and cationic Al-hydroxo species are known to be the most toxic species of Al in acidic surface waters. In this study, previous Al fractionation methods were shortly reviewed and problems were discussed from an analytical view. Methods based on kinetic or binding strength discrimination are the most frequently used methods in Al fractionation. Based on this principle, "oxine (8-hydroxyquinoline) extraction followed by spectrophotometric detection" and "cation exchange followed by elemental analysis" methods were applied with new modifications. Results obtained with these methods were compared using equilibrium calculations.

Oxine reagent were dissolved in the extraction solvent (chloroform) being different from other studies. Filtration seemed to have no effect with such a manual method below pH 6,5 protecting the sample from filtration's undesired effects on samples.

As a new application of solid phase extraction cartridges in Al fractionation, cartridges were preconditioned to obtain same pH of each sample. At pH values above 6,5, labile Al concentrations were calculated to be different from the spectrophotometric method's results.

Also, a field test of a method was applied using cation exchange solid phase cartridges. Samples were fractionated in the field and in the laboratory. No significant difference was found if the samples were fractionated with no time lag in the laboratory. After a time lag samples were found to have decreased amounts of Al, giving different Al fractions. Thus, showed the importance of field fractionation in Al fractionation studies.

1. GİRİŞ

Önceleri metal ve metaloidlerin kantitatif tayini için kullanılan analitik yöntemlerin amacı, belirli elementlerin toplam konsantrasyonlarının saptanması idi. Ancak birçok elementin reaksiyonunun anlaşılabilmesi için elementlerin fizikokimyasal özellikleri hakkındaki bilginin gerekliliği gün geçtikçe artmaktadır (örneğin çevresel proseslerde). “Fraksiyonlandırma (türlendirme)” bu bilgiye ulaşmamızı sağlayan analitik yöntemlerin kullanımını sağlar. Ek olarak “türlendirme” terimi bir elementin türlerinin hakkındaki çeşitliliği, verilen bir türün diğer bir türe dönüşümü hakkındaki bilgiyi kapsar. Bu analiz normal olarak organometalik bileşikler dahil, metal ve metaloid türlerini saptamak için kullanılır.

Belirli metalleri içeren türlerin moleküler düzeyde ayırt edilmesi her zaman mümkün değildir. Bu ancak türler iyi tanımlanmış kararlı anyon ve katyon ise mümkün olabilir. Metal türleri genelde “fraksiyonlandırma planına” göre uygulamalı olarak tanımlanırlar (Lund, 1990). Bu planlar kimyasal tür veya tür gruplarını büyüklük, iyonik yük, polarite, redoks seviyesi, redoks özellikleri veya bağlanma kuvvetine göre ayırır. Farklı metal fraksiyonlarının ölçümleri, son olarak, genelde elemente özel yöntemlerle (atomik absorpsiyon veya anodik sıyırma voltammetrisi vb.) yapılır. Bu planların uygulama prensibinden dolayı farklı laboratuvar sonuçlarının karşılaştırılabilmesi için prosedürlerin standartlaştırılması gereklidir. Metal fraksiyonlandırması özellikle eser elementlerin analizinde gereklidir. Çünkü burada analitik zorluklar sadece belirli türlerin ölçümü için kullanılacak tekniklerin seçilmesine bağlı değil, aynı zamanda elementin toplam konsantrasyonunun çok düşük olması nedeniyle tayininin zorluğuna da bağlıdır. Tür dağılımını bozacak zenginleştirme tekniklerinin varlığında, ikinci bir fraksiyonlandırma nadiren mümkün olur.

Bu çalışmada Al fraksiyonlandırma yöntemlerini geliştirme amaçlanmıştır. Doğada en bol bulunan metal olan Al'un konsantrasyonu birçok doğal suda düşüktür. Al'un çözünürlüğü pH'nın azalması ve kompleksleşme ile artar. Yakın zamanda, insanoğlunun aktiviteleri sonucu doğadaki çözülmüş Al miktarının arttığı görülmüştür (Clarke, 1996). Hava kirlenmesi ile doğada büyük miktarlarda asit depolanmaları oluşmaktadır. Toprak ve suda bulunan doğal tamponlama sistemleri, bu asitlenmeyi engelleyemeyecek düzeye geldiğinde Al kirliliği oluşur.

Hayvanların ve bitkilerin biyolojik olarak Al'a ihtiyaç duymadığı bilinmektedir (Bohn vd., 1979). Uzun bir süre zehirli olmadığı düşünülen Al'un zararları yakın zamanda yapılan çalışmalarla ortaya çıkmıştır. Biyolojik olarak metabolizmaya alınan ve zehirlilik gösteren

fraksiyonu (biyoyararlı fraksiyon), toplam Al fraksiyonundan farklıdır. Al'un biyoyararlanımını aydınlatmak amacıyla Al fraksiyonlandırmasında kullanılan analitik yöntemler çok önemlidir. Al türlerinin doğasından dolayı, Al fraksiyonlandırma planları minimum işlem basamağı içermelidir. Uygulama sırasında yapılan her işlem Al tür dağılımını etkileyebilir.

Çalışmamızda, Al fraksiyonlandırma planlarının geliştirilmesi ve sadeleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu durum, doğal sularda yapılan Al fraksiyonlandırmasının kaynağında uygulanabilmesi için önem teşkil eder.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Alüminyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Oersted Al elementini 1825'de saf olmayan bir formda elde etmiştir. Bundan iki yıl sonra Woehler Al'u saf hale getirmiştir. Alüminyum kelimesi, eski Yunanlılar tarafından ilaç yapımında kullanılan "alum" dan türetilmiştir (Lide, 1991).

Al doğada en bol bulunan metalik elementtir ve yer kabuğunun % 8,13'ünü oluşturur. Yüksek reaktivitesinden dolayı doğada diğer elementlerle birleşmiş halde bulunur ve saf haline rastlanmaz. Oksijen, silisyum, alkali ve toprak alkali metalleri ve flor ile bileşikleri mevcuttur. Ayrıca hidroksitler, sülfatlar ve fosfatlar halinde birçok mineralde bulunur (Frank vd., 1985; Hudson vd., 1985; Lide, 1991). Bazı Al bileşikleri molekül formülleri le birlikte Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Saf Al; gümüş parlaklığında, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. Atom numarası 13 olup, bağıl atom kütlesi 26,98'dir. Bazı istisnalar dışında bileşiklerinde Al(III) halinde bulunur. Doğada ²⁷Al halindedir ve bilinen sekiz tane radyoaktif izotopu vardır. Bunlardan en kararlı olan ²⁶Al; $7,4 \times 10^5$ yıllık bir yarı ömüre sahiptir (Frank vd., 1985).

Birçok olumlu özelliğinden dolayı elementel Al'un kullanım alanı çok fazladır (Sax ve Lewis, 1987; Lide, 1991). Al kristalleri yüzey merkezli küplerin örgü ağından oluşur ve 4K'den erime noktasına kadar kararlıdır. Hafif ve dövülebilir olduğundan, kolayca her türlü şekile sokulabilir (Frank vd., 1985).

Sulu çözeltilerdeki Al³⁺ iyonu, büyük yük/çap oranından dolayı protolize uğrayarak hidrokso kompleksleri oluşturur. Ayrıca florür ve klorür gibi elektronca zengin türlerle de kompleks oluşturabilir. Al'un kimyasal özellikleri berilyum ve silisyumun kimyasal özelliklerine benzer. Amfoterik özelliği nedeniyle mineral asitleriyle ve kuvvetli alkali ortamda reaksiyon verirler (Sax ve Lewis, 1987).

Günlük hayatta kullanılan metaller arasında en reaktif metallardan biri olmasına rağmen, korozyona çok dayanıklıdır. Bunun nedeni; yükseltgene maruz kaldığında yüzeyde bir Al oksit (Al₂O₃) filmi oluşmasıdır. Bu oksit filmi alkali çözeltilerde çözünür. Çözünmeyle birlikte hidrojen açığa çıkar ve çözünebilen alkali-metal alüminatları oluşur (Sax ve Lewis, 1987). Al yüzeyindeki oksit filmi bazı asitlere (örneğin nitrik asit) karşı dayanıklıdır. Hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi bazı asitlere de dayanıksızdır. Yüksek sıcaklıklarda (> 180 °C) Al metali, su ve metal oksitlerle reaksiyona girer. Su ile reaksiyonu sonucu

ve H₂ oluşur. Metal oksitlerle reaksiyonu sonucu ise Al₂O₃ ve metal oluşur. Bu reaksiyon bazı metal ve alaşımların üretiminde kullanılır.

İyi dövülmüş Al tozu tutuşabilir ve patlamalara sebep olabilir (Wade ve Banister, 1973; Frank vd., 1985). Al ve alaşımları yüksek elektriksel ve termal iletkenlik gösterir. Saf Al yumuşaktır fakat küçük miktardaki Cu, Mg, Si, Mn ile alaşımları yapılarak sertleştirilebilir ya da farklı özellikler kazanabilir (WHO, 1997).

2.2 Alüminyum Bileşikleri

Endüstriyel açıdan en önemli olan Al bileşikleri; alüminyum oksit, alüminyum sülfat ve alüminyum silikattır. Alüminyum oksit, toprak halinde ya da farklı büyüklüklerdeki tozlar halinde bulunabilir. Amfoterik özelliğinden dolayı, mineral asitlerde ve kuvvetli alkali ortamda çözünebilir. Al oksit farklı modifikasyonlarda bulunur. Hekzagonal olan alfa modifikasyonu en kararlı Al oksittir (korindon). Hidroksitlerin dehidratasyonu sonucu alüminyum oksit elde edilir. Bu şekilde belirli bir oranda hidroksil grubu içeren farklı alümina tipleri oluşturulabilir. Düşük sıcaklıklarda üretilen Al oksitler, geçiş oksitleridir. 600°C altında dehidratasyon ile üretilenler, gamma-alümina veya aktif alümina olarak bilinir. 900-1000 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda oluşanlar rho-alümina adını alırlar. Rho-alümina neredeyse susuz Al₂O₃'dir (Wade ve Banister, 1973). Geçiş oksidi olan alümina, 1400 °C'de alfa-alüminaya dönüşür (Hudson vd., 1985). Alüminalar arasında yapısal farklılıklar vardır. Bunlar; partikül büyüklüğü, yüzey alanı, yüzey aktivitesi ve katalitik aktivitedeki farklılıklardır.

Alüminyum hidroksidin birçok formu vardır. En iyi tanımlanmış formları trihidroksitler (Al(OH)₃) ve oksit-hidroksitlerdir (AlO(OH)). Bu kristal yapıların yanında, literatürde açıklanmış başka hidroksitler de mevcuttur (Wefers ve Bell, 1972). Doğada bol bulunan Al hidroksitler; gibbsite γ -(Al(OH)₃), diaspor α -(AlO(OH)), boehmite γ -(AlO(OH))'dir. Bunların hepsi ısıtıldığı takdirde alüminyum okside dönüşürler (Hudson vd., 1985).

Alüminyum sülfat farklı oranlarda su içerebilir. En sık rastlanan hali Al₂(SO₄)₃·18H₂O'dur. Suda çözünür ama susuz alkolde çözünürlüğü yok denecek kadar azdır. 770°C üzerinde alüminyum okside dönüşerek bozunur. Alum, kristal halindeki çift tuzlara denir. Alüminyum, sülfat ve tek değerli bir katyondan (potasyum, sodyum ya da amonyum gibi) oluşur. M⁺Al³⁺(SO₄)₂·12H₂O genel formülü ile gösterilirler. Sulu çözeltilerde, bileşenlerinin ayrı olarak gösterdiği bütün özellikleri gösterirler (Helmboldt vd., 1985).

Kil, alümina silikattır. Katyon değiştirme kapasitesine sahip olduğundan, topraktaki miktarı ve cinsi tarımsal alanlarda çözünürlüğü ve fiziksel özellikleri etkiler (Wild, 1988).

Alüminyum halojenürler, hidrürler ve küçük Al alkiler moleküler oksijen ile şiddetli reaksiyon verir. Bu nedenle havada yanıcı, suda ise patlayıcıdır. Bu bileşikler endüstride organometalik ve organik maddelerin sentezinde katalizör olarak kullanılır (Stokinger, 1987).

Endüstriyel açıdan önemli olan diğer Al bileşikleri alüminyum antimonür (AlSb) ve alüminyum selenür (AlSe)'dür. Bunlar yarı iletken olarak kullanılırlar (Budavari, 1989).

2.3 Alüminyum Kaynakları ve Çevreye Etkisi

Al doğada kendiliğinden bulunduğu gibi insansal kaynaklardan da yayılabilir. Bu tür yayılmalar genelde doğrudan olmaz. Örneğin; kükürt dioksit ve azot oksitler gibi emisyonların atmosfere yayılması ile asit yağmurları oluşur. Bu yağmurlarla toprak asiditesi ile birlikte Al'un çözünürlüğü de artar. En büyük etki ise yüksek rüzgarlar sonucu bu emisyonların yayılması ve ekili alanlardaki su erozyonu ile gerçekleşir. Al doğada çeşitli şekillerde bulunur. Silikatlar halinde (feldispat ve mika), sodyum ve florür kompleksleri halinde (kriyolit), su bağlı alüminyum oksit (ek olarak alüminyum hidroksit ve diğer safsızlıklar içeren boksit) halinde bulunur. Doğadaki herhangi bir etkiyle pH'nın azalması monomerik Al formlarının mobilitesini artırır (ATSDR, 1992).

Al bileşiklerinin insansal kaynaklardan doğrudan atmosfere yayılması en çok endüstriyel proseslerle (örneğin metalürjide kullanılan ergitme işlemleri ile) gerçekleşir. Ayrıca Al ve bileşiklerinin paketleme, gıda korunması ve içme suyu arıtımında kullanıldığından bu yollarla vücuda alınabilir (ATSDR, 1992).

2.4 Alüminyum Üretimi ve Kullanım Alanları

Al üretiminde kullanılan en önemli ham madde boksittir. Boksit % 55 alümina içerir. Üretim rafinasyon ve indirgeme basamaklarından oluşur. Rafinasyon sırasında Bayer Yöntemi ile boksit cevherinden alümina elde edilir. Burada boksit yüksek sıcaklıkta ve basınç altında kuvvetli kostik soda çözeltisiyle muamele edilir. Oluşan hidrat kristallendirildikten sonra oksit oluşumu için yakılır. İndirgeme aşamasında ise alümina; kriyolit eriği ve karbon elektrod kullanılarak Hall-Heroult'un elektrolitik prosesi ile saf Al metali haline getirilir (Dinman, 1983).

Alüminyumun kullanım alanı çok geniştir. İnşaat sektöründe, otomobil ve uçak yapımında, metal alaşımlarının üretiminde kullanılır. Ayrıca motor parçası, mutfak malzemesi,

dekorasyon, trafik işaretleri, çit, meşrubat kutusu, gıda pakedi, folyo, korozyon önleyici kimyasal, katı roket yakıtı, protez diş yapımında kullanılır. Elektrik endüstrisinde güç bağlantıları, iletken, kablo ve tel yapımında kullanılır.

Al bileşiklerinin kullanım alanları da çok geniştir. Al tozu; boya, kaplama ve havai fişek yapımında kullanılır. Bentonit ve zeolit gibi doğal Al mineralleri suyun saflaştırılmasında, şeker rafinasyonunda, bira ve kağıt endüstrilerinde kullanılır. Al sülfat suyun saflaştırılmasında, boyamada mordan olarak ve kağıt üretiminde kullanılır. Diğer Al bileşikleri ise deri endüstrisinde tabaklamada; ilaç, tutkal, dezenfektan, diş macunu, kurşun kalem, deodorant, antiasit ve gıda katkı maddesi yapımında kullanılır. Al silikatlar seramik endüstrisi gibi alanlarda ham madde olarak kullanılır. Alüminatlar ise çimento bileşeni olarak kullanılır. Alkil Al ürünleri ise düşük basınçta polietilen üretiminde katalizör olarak kullanılır (ATSDR, 1992).

2.5 Fraksiyonlandırma (Türlendirme)

Kimyasal tür: Tanımlanan elementin izotopik yapısı, elektronik veya oksidasyon durumu / kompleks veya moleküler yapısını,

Fraksiyonlandırma (Türlendirme) analizi: Numunede bulunan bir veya daha fazla kimyasal türün kantitatif olarak ölçülmesi veya belirlenmesini,

Elementin Türlendirmesi: Sistemde tanımlanan kimyasal türlere göre element dağılımını ifade ettiği bilinmektedir (Templeton vd., 2000).

Fraksiyonlandırma şeması; büyüklüğe, iyonik yüke, polarlık özelliğine, yükseltgenme / indirgenme basamağına, bağ oluşturma gücüne bağlı olarak kimyasal türlerin ayrılmasından yararlanılarak oluşturulmaktadır (Lund, 1990).

2.6 Alüminyum'un Su Ortamındaki Dağılımı

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi Al aktif bir metaldir. Bu nedenle doğada tek başına bulunmaz. Tek oksidasyon basamağı +3' dür. Bu nedenle doğadaki dağılımı Al'un koordinasyon kimyasıyla ve bulunduğu çevrenin özellikleriyle değişir. Al, su molekülleri ve elektronca zengin anyonlarla (klorür, florür, sülfat, nitrat, fosfat, hümik maddelerin ve kilin üzerindeki eksi yüklü fonksiyonel gruplar) reaksiyona girmesi sonucu katı ve sıvı fazlar arasında dağılmış olur.

pH'nın 5,5'den büyük olduğu durumlarda Al bileşikleri alüminyum silikat yada hidrargilit gibi çözünmemiş haldedir. Eğer ortamda yüksek miktarda çözünmüş organik madde (örneğin

fülvik asit) bulunuyorsa, Al ile birleşerek dere ve göl sularındaki çözünmüş Al miktarını artırabilir. Al mobilitisini ve doğadaki dağılımını etkileyen birçok proses vardır. Bunlar kısaca kimyasal türlere ayrılma, hidrolojik akış yolları, toprak-su etkileşimleri ve ortamın jeolojik yapısıdır (Grant vd.,1990). Asidik topraklar, sığ su havzaları ve zayıf tamponlanmış yüzey suları asit yağmurlarına maruz kaldığında Al'un mobilitesi artar (Driscoll vd., 1988).

2.6.1 Çözünmüş Alüminyum

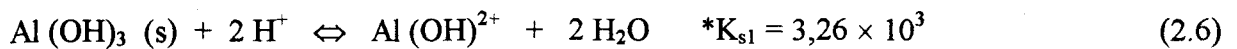
Al'un $\text{Al}(\text{OH})_3$ katı fazıyla dengede olduğu çözünürlüğü, pH ile değişir. Düşük pH'larda (pH < 3,5) su ile yaptığı kompleks ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) çözeltiye hakimdir. Çözeltinin pH'sı yükseldikçe ve / veya sıcaklık arttıkça, hidroliz reaksiyonu sonucu $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ iyonu oluşur. Çözeltinin pH'sı arttıkça, hidrolizin derecesi artar. Böylece $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi bir seri Al-OH kompleksleri oluşur (Schecher ve Driscoll, 1987). Sulu çözeltilerdeki monomerik Al tür dağılımında pH 3,5-5,0'de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ mevcuttur. pH 5,0-6,2'de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ türleri mevcuttur. pH 6,2'den sonra çözeltiye $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ türü hakimdir (Martin, 1988).

Deney şartlarında hangi formların reaksiyona girdiğini anlamak için denge hesaplarından faydalanılır. Sulu heterojen fazda Al hidroliz reaksiyonları için aşağıdaki denklemler yazılabilir.

$K_n \times K_{su}^x = *K_n$ (I = 0,1 M KCl) ve $\beta_n \times K_{su}^x = *\beta_n$ olmak üzere:



Alüminyumun $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ fazıyla dengedeki çözünürlüğü Şekil 2.1'de gösterilmiştir. $*\beta_n$ değerleri hidrokso komplekslerinin kümülatif oluşum sabitleridir. Şekildeki eğriler çizilirken yukarıdaki hidroliz reaksiyonları $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ cinsinden ifade edilmiştir (Stumm ve Morgan, 1981). (1) ve (5) numaralı denklemler toplanırsa;



$$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})] = 1$$

$$*K_1 = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] [\text{H}^+] / [\text{Al}^{3+}]$$

$$*K_{s0} = [\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$$

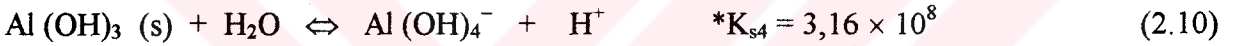
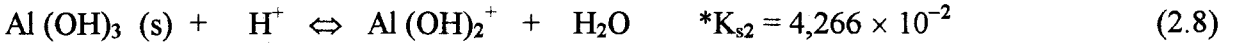
$$*K_{s1} = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] / [\text{H}^+]^2 = *K_1 \times *K_{s0}$$

$$\log *K_{s1} = \log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] - 2 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = \log *K_{s1} - 2 \text{ pH} \quad \text{eğim} = -2 \quad \log *K_{s1} = 3,51 \quad (2.7)$$

(7) numaralı eşitliğe göre $\log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$ 'in pH'ya karşı çizilen eğrisinde eğim -2 'dir.

Benzer şekilde (2), (3), (4) numaralı denklemler (1) numaralı denklemlerle toplanıp $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) cinsinden yazılırsa;



Bu denklemlerden ve $[\text{Al}^{3+}]$ için benzer şekilde konsantrasyonun logaritması cinsinden eşitlikler elde edilir.

$$\log [\text{Al}^{3+}] = \log *K_{s0} - 3 \text{ pH} \quad \text{eğim} = -3 \quad \log *K_{s0} = 8,5 \quad (2.11)$$

$$\log [\text{Al}(\text{OH})_2^+] = \log *K_{s2} - \text{pH} \quad \text{eğim} = -1 \quad \log *K_{s2} = -1,37 \quad (2.12)$$

$$\log [\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{aq})] = \log *K_{s3} \quad \text{eğim} = 0 \quad \log *K_{s3} = -8,26 \quad (2.13)$$

$$\log [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \log *K_{s4} + \text{pH} \quad \text{eğim} = 1 \quad \log *K_{s4} = -13,66 \quad (2.14)$$

Böylece eğimleri ve x-eksenini kestiği noktalar ($\log *K_{sn}$) belirli olan eğriler çizilir. Bu eğriler, belirli herhangi bir pH'da katı fazla dengede olan her türün konsantrasyonunu temsil eder. Belirli herhangi bir pH'da türlerin konsantrasyonlarının toplamı, çözültideki toplam Al konsantrasyonunu yani çözünürlüğü verir.

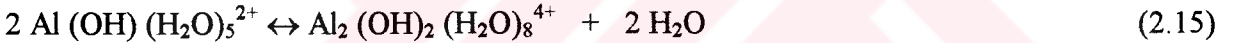
Florür iyonları, hidroksil iyonları ile benzer büyüklükte olduğundan yer değiştirme reaksiyonları oluşabilir. $\text{pH} < 5,5$ 'de alüminyumun molar konsantrasyonu, florür iyonlarının konsantrasyonunu belirli bir oranda geçtiğinde düşük ligand sayılı kompleksler oluşur. Bu şartlar altında, Al-F komplekslerinin konsantrasyonu toplam florür iyonu konsantrasyonu ile sınırlanır. Daha öncede belirtildiği gibi çözülmüş organik madde ve silikat konsantrasyonlarının az olduğu bazik sularda yine Al-OH türleri ortama hakimdir. Ayrıca asidik şartlar altında Al, sülfat iyonu ile kompleks oluşturur. Yüzey sularındaki sülfat

konsantrasyonu florür konsantrasyonundan daha fazla olsa bile, Al-SO_4^{2-} kompleksleri sadece sülfat miktarı çok fazla olduğunda ve düşük pH'larda önemli hale gelir (Courtijn vd., 1987).

Alüminyumun doğal sularda farklı kimyasal türlere ayrılması onun mobilitesini, biyoyararlanımını ve toksitesini kontrol eder. Bazı doğal sularda, Al konsantrasyonunun pH ile fonksiyonu termodinamik yaklaşımlarla hesaplanabilir. Fakat alüminyumun jeokimyasal mobilitesi çok karmaşıktır. Özellikle asit depolanmalarının olduğu bölgelerde Al yayılımını dengede olmayan prosesler kontrol eder (Bull ve Hall, 1986; Lawrence vd., 1988; Seip vd., 1989).

Asidik topraklardaki ve dere sularındaki anorganik Al kimyası, minerallerin çözünürlüğüne, iyon değişimine ve suların karışma proseslerine bağlıdır (Neal vd., 1990). Bu tür asidik sistemlerdeki Al^{3+} aktivitesini belirleyen mineraller kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), çeşitli $\text{Al}(\text{OH})_3$ formları, alüminyum hidroksi sülfat ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$) ve alüminyum hidroksi silikattır (Seip vd., 1984; Neal ve Williams, 1988; Neal vd., 1990).

pH 4,5'den sonra Al polimerize olmaya başlar. İlk basamakta iki hidroksil iyonu, iki alüminyum atomu ile paylaşılır.



Daha sonra Al_{13} "polikatyon" (Hem ve Robertson, 1967; Parker ve Bertsch, 1992 a,b) yapısını oluşturarak daha büyük moleküllere kadar polimerizasyon devam eder. Polimerler birleştikçe moleküler kütle artar ve sonunda alüminyum hidroksit çökmeye başlar. Bazı hidrokso-akuapolimer türleri Şekil 2.2'de görülmektedir.

Zamanla çökeltinin çözünürlüğü azalır (Chow, 1992). Tipping vd. (1988b) pH 4'den pH 6'ya geçişte çökme olursa, (alüminyum silikat yada basit alüminyum sülfat değil) alüminyum oksid hidroksidin oluştuğunu bulmuştur. Oksihidroksidin çözünürlüğü sıcaklıkla değişir. Ayrıca sülfat ve hümat varlığında çözünürlüğü azalır. Lükewille ve van Bremen (1992) dere dibindeki (Kuzey Almanya, Senne Bölgesi) çöktürmeleri analiz etmişler ve amorf alüminyum hidroksidin (az miktardaki sülfat, fosfat ve silika ile birlikte) çöktüğünü bulmuşlardır.

Asidik şartlar altında Al baskın olarak katyonik formda olduğundan, fülvik asit ve hümik asit gibi eksi yüklü fonksiyonel gruplara sahip organik maddelerle birleşir (Chow, 1992). Al-hümat komplekslerinin oluşumu bazı araştırmacılar tarafından modellenmiştir. Tipping vd. (1988a,c) İngiltere ve İskoçya'daki asidik derelerdeki verilerden faydalanmışlardır. Oluşturulan modelde; hümik asit, Al türleri, kalsiyum iyonları ve hidrojen iyonlarının $\text{pH} < 6$

için denge durumu açıklanmıştır (Tipping vd., 1989a). Plankey ve Peterson (1987) florimetre ile Al-fülvat kompleksinin kinetiğini incelemiştir. Adirondack Dağı'ndan (A.B.D.) izole edilen fülvik asitle pH 3-4,5 arasında iki tip Al bağlama konumu olduğunu bulmuşlardır.

2.6.2 Adsorplanmış Alüminyum

Goenaga vd. (1987) Lyn Brianne (Galler Ülkesi) rezervuarından aldıkları örneklerde partiküller üzerine adsorplanan Al'u araştırmışlardır. Toplam Al ve monomerik Al konsantrasyonlarının askıdaki katı madde miktarıyla orantılı olduğu gösterilmiştir. Toplam Al'un % 13 ile % 50 arasında değişen miktarının 0,4 µm'lik gözenek çapına sahip membran filtreden etkilendiğini bulunmuştur. Goenaga ve Williams (1988) filtrasyon (0,015 µm gözenek çapı) öncesi ve sonrası monomerik Al'u ölçerek adsorplanan Al'u hesaplamışlardır. Kuru mevsimlerde adsorplanan Al'un oldukça düşük konsantrasyonda (< 20 µg/L) olduğu görülmüştür. Yağışların aşırı olduğu zamanlarda da ve çok miktarda (20 mg/L) askıda katı madde varlığında adsorplanan Al'un dikkate alınacak kadar fazla (> 40 µg/L) olduğu görülmüştür.

Goenaga ve Williams (1990), >0,015 µm'lik partiküllerle birleşen Al'un, < 5 mg/L askıda katı madde içeren numunelerde ihmal edilebilir olduğunu (< 20 µg/L) bulmuşlardır. Fakat >20 mg/L katı madde içeren bölgelerde, adsorplanmış Al'un < 200 µg/L olmak üzere daha yüksek miktarda olduğunu hesaplamışlardır. Adsorplanan Al'un % 40-60'lık kısmının 0,4 µm'den büyük parçalar üzerine adsorplandığını bulmuşlardır. Tipping vd. (1989b) İngiltere'nin asidik derelerinde yaptıkları çalışmalarda, partiküllere Al adsorpsiyonunun toplam Al, pH ve partikül konsantrasyonu ile arttığını bulmuşlardır. Adsorpsiyon eşitliği ile hesaplama yapıldığında ve çözünmüş hümik maddeler de hesaba katıldığında toplam monomerik Al'un % 10'undan fazlası adsorplanmış halde bulunabilir.

2.7 Alüminyumun İnsan ve Çevre Sağlığına Etkisi

Al yer kabuğunda çok bol bulunmasına rağmen, evrim sırasında biyokimyasal proseslerde rol almamıştır. Al'un yararlılığını net bir şekilde ispatlayan çalışmalar mevcut değildir. Hatta böbrek yetmezliği olan hastalara olan zehirliliği tüm dünyada bilinmektedir. Üremik hastalarda, ensefalopati sendromu ve demirden kaynaklanmayan mikrosiktik anemi ve Al kaynaklı kemik hastalıklarında Al birikiminin olduğu bilinmektedir (Sanz-Medel, 1998). Al zehirliliğine ilişkin birçok mekanizma aydınlatılamamasına karşın, fizyolojik şartlar altında silisyumun hidroksialüminosilikat oluşumuyla Al biyoyararlanımını azalttığı düşünülmektedir. Day vd.'nin (1994) kan plazmasında yaptığı çalışmalarda silisyumun Al

emilimini azalttığı öne sürülmüştür. Ayrıca Down sendromlu hastalarda -bir çoğu Alzheimer Hastalığı'na yatkın- emilimin normal insanlara göre beş kat fazla olduğu bulunmuştur. Fakat bu konudaki araştırmaların geçerliliği tartışılmaktadır. Biyolojik sistemlerde yapılan Al fraksiyonlandırma çalışmalarında (Harris vd.,1996) Al'un protein ve düşük molekül ağırlıklı organik komplekslerinin, Al-hidroksi türleri kadar önemli olduğu görülmüştür. Fizyolojik pH'da Al-sitrat ve $Al(OH)_4^-$ 'in biyoyararlanım ve hücre zarından geçebilme yeteneği açısından en aktif türler olduğu açıklanmıştır.

Al'un nörolojik gelişmeye ve beyin fonksiyonlarına olan zararları, hayvanlar üzerindeki çalışmalarla aydınlatılmıştır. Alzheimer hastalığına birincil dereceden sebep olduğuna dair kesin bir kanıt yoktur. Gönüllüler üzerinde yapılan çalışmalarda içme suyundan Al emilimi araştırılmıştır. Priest vd. (1995,a,b) 100 µg/L Al içeren içme suyundan günde 1,5 L içen bir topluluğun toplam Al emiliminin sadece %3'ünün bu kaynaktan geldiğini bulmuştur. Zararlı olabilecek asıl kaynaklar gıda ve bazı ilaçlardır. Bu nedenle içme suyundaki Al standardı estetik (ikincil) değerler arasında yer alır (Çizelge 2.2). Fakat Al'un halk sağlığı üzerine etkisi konusunda yapılan çalışmalar bilimsel açıdan yetersizdir (WHO, 1997). TSE'nin içme suyu standartlarında Al ile ilgili bir değer bulunmamaktadır.

Al'un çevre sağlığına etkisi genelde ortamın asiditesinin artması ile başlar. Doğal sulardaki ve topraktaki çözülmüş Al konsantrasyonu da artmış olur. Yapılan araştırmalarda Al'un suda yaşayan organizmalara ve karasal bitkilere zararlı olduğu bulunmuştur. 4-8 µmol/L üzerindeki konsantrasyonlarda balıklarda toksik etki göstermektedir (Schofield vd., 1985). Bu etki ortamdaki Al konsantrasyonu ve Al türlerine göre değişmektedir. Henriksen vd. (1984) karların eridiği dönemde labil monomerik Al miktarının artmasıyla Norveç'de bulunan Atlantik Somon balık türünün öldüğünü rapor etmişlerdir. Marina bakterisi ve alglerin de Al zehirliliğine maruz kaldığı bilinmektedir (Helliwell, 1983). Suda yaşayan böceklerle beslenen bazı kuş türlerinde yetersiz üremeye neden olduğu bulunmuştur (Friberg vd., 1990).

Hekza akua alüminyum ve bazı hidroksi komplekslerinin bitkiler için en zehirli Al formları olduğu bilinmektedir (Kinraide, 1991; Kochian, 1995). Al'un florür, fosfat, sülfat ve organik ligandla yaptığı komplekslerin ekinler üzerindeki zararlı etkiyi azalttığı bilinse de (Noble, 1988; Wicstrom, 2000) bu konudaki arazi çalışmaları devam etmektedir.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR (Clarke vd., 1996)

3.1 Numune Alma ve Saklama

Fraksiyonlandırma çalışmalarında numunenin herhangi bir işlemde geçirilmesi farklı element türlerinin dağılımını etkileyebilir. Bu nedenle numune alma işlemi çok önemlidir. Analiz öncesi işlemlerin mümkün oldukça kısa tutulması ve analizin hemen yapılması ideal olan durumdur. Fakat genelde numuneler süzöldükten sonra düşük sıcaklıkta (donmuş olarak değil) ve karanlıkta saklanırlar. İşlemler süresince numunede oluşabilecek değişiklikler nedeniyle, kaynağında filtrasyon ve laboratuarda yapılan filtrasyon farklı sonuçlar verebilir.

Farklı numuneler saklama koşullarına göre farklı şekilde kararsızlık gösterirler. Düşük konsantrasyonda labil Al, yüksek miktarda organik madde ve 5-6 civarındaki pH değerleri en dayanıksız numune özellikleridir. Ayrıca mikrobiyal aktivitenin ortamdaki hümit maddeyi değiştirdiğine, yani tür dağılımını etkilediğine inanılmaktadır. Eğer numune alma sırasındaki sıcaklık saklama sıcaklığından çok farklı ise, tür dağılımının değişmesi kaçınılmazdır.

Numune kaplarının özellikleri de son derece önemlidir. Fairman vd. (1994) yüksek yoğunluktaki polietilen kapların, polipropilen ve polistiren kaplara nazaran daha uygun olduğunu bulmuştur. Göl ve musluk sularının polietilen kaplarda 30 gün stabil kaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Al fraksiyonlandırmasında referans numune temin edilmesi çok zordur.

3.2 Alüminyum Fraksiyonlandırması için Analitik Yöntemler

Doğal sularda Al fraksiyonlandırmasını güçleştiren başlıca üç neden vardır:

1. Çok sayıda bulunan türlerin hepsi dinamik denge etkileşimlerine katılırlar.
2. Toplam Al konsantrasyonu düşüktür. Bu konsantrasyon temiz nötral sularda birkaç $\mu\text{g/L}$, bataklıklarda ve düşük pH'ya sahip sularda mg/L mertebesindedir.
3. Ortamda tayine girişim yapabilecek maddeler bulunmaktadır.

Birçok araştırmacının gözardı ettiği başlıca problem ise, türlerden biri ile herhangi bir etkileşim sonucunda diğer türlerin anında yeni bir düzenleme içine girmesidir. Örneğin monomerik katyonik hidrokso türleri arasındaki yeniden düzenlemeler çok hızlıdır. Buna karşın, Al'un çelat tipindeki komplekslerden ayrılması ve dengeye erişmesi günlerce sürece kadar yavaş olabilir. Bu olay civa, kurşun ve kalay gibi diğer elementler için alışılmış durumdan farklıdır. Sorunun karmaşıklığı nedeniyle araştırmacılar, Al türlerini, kullanılan yöntemdeki işlemlere göre gruplamışlardır. Ortamdaki tüm Al'un karakterizasyonu

dağılımı aydınlatılmak istense de, en zehirli ve önemli fraksiyonun basit anorganik türlerden oluştuğunu unutmamak gerekir.

Yöntemler kullanılan prensiplere göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Kinetiğe ya da Bağlanma Kuvvetine göre Ayırma Yöntemleri (örneğin, katyon değiştirme ve spektrofotometrik yöntemler)
2. İyon Kromatografisi
3. Moleküler Eleme Yöntemleri (örneğin, santrifüjleme, filtrasyon, diyaliz ve moleküler eleme kromatografisi)
4. Bozundurucu Olmayan Yöntemler (örneğin, nükleer manyetik rezonans)
5. Elektrik Alanında İyon Mobilitesine göre Ayırma Yöntemleri (örneğin, izotakofrez ve kapiler elektroforez)
6. Minimum Bozundurma Yöntemleri (örneğin, morin)

3.2.1 Kinetiğe ya da Bağlanma Şiddetine göre Ayırma Yöntemleri

3.2.1.1 İyon Değiştirme

a) Katyon Değiştirme

Katyon değiştirme farklı yüklü kompleksleri ayırmak için kullanılabilir. Doğal sulardaki Al'un en önemli anorganik formları artı yüklüdür. Hümik asit gibi maddelerle oluşturduğu diğer komplekslerin ise eksi yüklü olduğuna inanılmaktadır. Buradaki temel prensip; artı yüklü komplekslerin (çoğunluğu anorganik) kolonda tutulacağı, yüksüz ve eksi yüklü komplekslerin (çoğunluğu organik) kolondan geçeceğidir.

İlk Al fraksiyonlandırma çalışmaları 1950'de Tanaka (1954) tarafından yapılmıştır. Katyon değiştirme tekniğini kullanan Tanaka'dan çok sonra Driscoll (1980) benzer bir yaklaşımla konuyu ele almıştır. Driscoll numuneyi önce üçe ayırmıştır (Şekil 3.1). Bunlardan birincisinde asitlendirmeden sonra (pH=1, 30 dak. , 1 saat), ikincisinde hiçbir işlem yapmadan kompleksleştirici reaktif kullanarak (oksin ekstraksiyonu) Al'u tayin etmiştir. Asitlendirilen kısımda tayin edilen toplam Al'dur. Asitlendirilmeyen kısımda tayin edilen ise "monomerik Al" (Al_a) olarak adlandırılmıştır. Toplam Al miktarı ile monomerik Al miktarı arasındaki fark ise asitle özütlenabilen fakat özütleme işlemi olmadan kompleks oluşturamayan fraksiyonun miktarını verir. "Asitle çözülebilen Al" (Al_r) olarak da adlandırılan bu fraksiyon kolloidal,

polimerik ve kuvvetli organik kompleksleri içermektedir. Numunenin üçüncü kısmı ise kation değiştirici kolondan (Amberlite 120) geçirilmiştir (Driscoll, 1984). Driscoll; anorganik Al formları kolonda tutulurken, organik Al formlarının kolondan geçtiğini varsaymıştır. Kolonda tutulmayan formlar spektrofotometrik reaktif (oksin) ile tayin edilmiştir. Bu fraksiyon da “labil olmayan monomerik Al” (Al_0) olarak adlandırılmıştır. Bu fraksiyonun Al miktarını monomerik Al miktarından çıkartırsak geriye kolonda tutulan “labil monomerik Al” (Al_i) kalır. Driscoll’e göre labil monomerik Al fraksiyonu, Al^{3+} ve diğer önemli anorganik Al komplekslerinden (sülfato, silikato, floro ve hidrokso komplekslerinden) oluşmaktadır.

Bu yöntemin en önemli avantajı, Driscoll’un kation değiştirme sonrası spektroskopik tayin yanında farklı prensibe dayanan bir tekniği daha kullanmasıdır. Bu teknik florür seçici elektrod ile yapılan ölümler sonunda Al tür dağılımının doğrudan olmayan bir yolla hesaplanmasıdır. Sonuçların uyumlu oluşu, Driscoll’un yöntemini en klasik ve arazi araştırmaları için en yaygın kullanılan yöntem haline getirmiştir. Buna rağmen yöntemin çeşitli hata kaynakları içerdiği bilinmektedir.

Denge hesaplamaları kullanılarak, Al tür dağılımını daha da detaylı olarak saptamak mümkündür. pH, florür ve sülfat konsantrasyonları gibi parametreler llrse, ALCHEMI ya da benzeri bilgisayar programlarıyla denge hesaplamaları yapılabilir. Fakat bazı Al komplekslerinin denge sabitleri kesin değil, bazıları ise (zellikle organik olanlar) henüz hesaplanmamıştır. Bu nedenle kullanılacak denge sabitleri seçilirken çok dikkatli olunmalıdır. Ayrıca doğal sular çok nadiren dengededirler.

Campbell vd. (1986) filtrasyon, elat yapıcı kation değiştirme (Chelex 100) yöntemini kesikli olarak kullanarak ve foto-oksidasyona dayanan bir fraksiyonlandırma yapmışlardır. Ayırdıkları fraksiyonlar şöyle özetlenebilir:

A = Membran filtre üzerinde tutulan Al (Asitle ekstrakte edilebilen partiküle Al)

B = Filtratta GFAAS (Grafit Fırın-Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi) ile tayin edilen toplam Al

C = Filtratta kation değiştirme ile tutulamayan Al

D = Fotoliz (H_2O_2 / $80\text{ }^\circ C$ / Civa lamba) ile filtrattaki organik maddeyi parçalamayı takiben kation değiştirme sonucu tutulamayan Al

E = (B – C), (Filtratta kation değiştirme ile tutulan Al)

F = (C – D), (Filtratta kation değiştirme ile tutulamayan organik Al)

Andelman ve Miller çözeltileri ve reçinenin (Chelex 100) temas zamanını değiştirerek deneysel olarak farklı Al grupları oluşturmuşlardır. Partiküle anorganik Al'un ve hümitik maddelere bağlı Al'un katyon değiştirme işleminden nasıl etkilendiğini araştırmışlardır. Süzölmemiş numunelerin daha çok bilgi vereceğini ve kesikli olarak yapılan tekniğin kolon tekniğine göre daha uygun olduğunu savunmuşlardır. Birçok araştırmacı gibi organik komplekslerin katyon değiştirme aşamasında bozunmasını önlemek için reaksiyon süresinin kısa tutulması gerektiğini belirtmiştir.

Rogeberg ve Henriksen (1885) Driscoll'un katyon değiştirme ve kompleks oluşturma işlemine bir akış sistemi kullanarak pirokatekol menekşesi (PCV) ile uygulamışlardır. Henshaw vd. (1988) ise yine bu Al fraksiyonlandırma basamaklarını içeren bir akışa enjeksiyon (FIA) sistemini geliştirmişlerdir.

Chakrabarti vd. (1993) filtrasyon, ultrafiltrasyon, anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) ve elat yapıcı katyon değiştirme yöntemlerini birleştirmiştir. Filtrasyon ile özönmüş metal formları, partiküle metal formlarından ayrılmıştır. Daha sonra filtrat ultrafiltrasyon işleminden geçirilip, oluşan yeni filtrattaki metal miktarı ASV ile tayin edilmiştir. Ayrıca ultrafiltrasyon sonrası oluşan filtrat katyon değiştirme işlemine tabi tutulmuştur.

Lu vd. (1994) Al³⁺'ün ve Al hidrokso komplekslerinin Chelex-100 ile tutulmasının kinetiğini incelemiştir. Grafik ve iteratif (tekrar yerine koyma) yöntemler kullanarak kinetiksel olarak farklı olan bileşenler bulmuşlardır.

b) Anyon Değiştirici ve Katyon Değiştiricinin Birlikte Kullanımı

Al fraksiyonlandırmasında anyon değiştirme işlemine az rastlanır. Anyon değiştirici reçinelerin, Al-hümitik asit gibi eksi yüklü türleri tuttuğu düşünölmektedir. Bunun tersi olarak da , birçok anorganik Al türü gibi artı yüklü türlerin tutulmadığı söylenebilir. Bu nedenle teorik olarak anorganik formların organik formlardan ayrılmasında kullanılabilir. Fakat doğal sulardaki hümitik maddelerin izolasyonunda, organik maddenin sadece bir fraksiyonunun anyon değiştirici tarafından tutulduğu çok iyi bilinmektedir.

Duffy vd. (1988) birçok metal türünü saptamak için anyon ve katyon değiştirmeyi birlikte kullanmışlardır. Santrifüj ve filtrasyondan sonra, numuneler vakum ile anyon değiştirici kolondan (diethylaminoethyl-Sephadex) geçirilmiştir. Bu kolondan çıkan fraksiyon katyon değiştirici kolondan (sülfopropil-Sephadex) geçirilmiştir. ıkan en son fraksiyon dikkate alınmamıştır. Kolonda tutulan fraksiyonlar asitle çözölerek nötron aktivasyon analizi (NAA)

ile tayin edilmiştir. Duffy vd. bu yöntemi, oksin ile ekstraksiyon yönteminin bir varyasyonu ile ve florür seçici elektrod yöntemi ile karşılaştırmışlardır.

Anyon ve katyon değiştirmenin birlikte kullanımı ile, “monomerik anorganik Al” miktarına karşılık gelen “katyonik Al” miktarı daha fazla bulunmuştur. Anyon değiştirici kolon için kritik olan faktör, Al-hümik asit komplekslerinin ayrılması sonucu anorganik türlerin dağılımının değişip değişmeyeceğidir. Duffy vd. ilk kolondan sonra pH değerinin değiştiğini rapor etmişlerdir.

Lexen ve Borg (1989) anyon değiştirici (Amberlite IRA-400) ve katyon değiştirici (Amberlite IR-120) kolonları ard arda koyarak pirokatekol menekşesi (PCV) yöntemini mekanik hale getirmişlerdir. Hiraide vd. (1985) filtrasyon sonrası numunenin bir kısmı anyon değiştiriciden (dietilaminoetil-Sephadex), bir kısmı da katyon değiştiriciden (sülfopropil-Sephadex C-25) geçirilmiştir. Bu işlemler arazide yapıldıktan sonra reçinelere tutulan ve tutulmayan Al, indüktif çiftleşmiş-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir. Hesaplamalar iki aşamalı olarak yapılmıştır. İki reçinelere geçtikten sonraki konsantrasyon azalmasına dayanan hesaplamalar, ikincisi ise desorpsiyon sonucu serbest kalabilen metalin miktarına dayanan hesaplamalar olmuştur.

3.2.1.2 Spektrofotometrik ve Florimetrik Reaktifler

Al fraksiyonlandırmasında en sık uygulanan yöntemlerden biri, spektrofotometrik ve florimetrik reaktiflere bağlanma kinetiğine göre ayırmadır. Buradaki prensip, kısa ve yeterli bir sürede sadece belli formların reaksiyon vermesidir. Hızlı reaksiyon veren Al ya da “labil Al türleri” de denen bu formlar bazı organizmalar için belirlenmiş en zehirli formlardır.

Reaksiyon için uygun pH ayarlandıktan sonra, oluşan kompleksin konsantrasyonu tayin edilir. Labil Al komplekslerini, labil olmayan Al komplekslerinden ayıracak reaksiyon süresini seçmek oldukça zordur. Bunun nedeni iki grup arasında çok belirli bir ayırım olmamasıdır. Birçok araştırmacı pratikte mümkün olan en kısa reaksiyon sürelerini seçmiştir. Mekanize edilmiş yöntemler reaksiyon süresinin kontrolünü çok daha kolaylaştırmıştır.

Diğer metal iyonlarının girişimi genelde maskeleyme ile önlenir. UV ya da düşük görünür bölgedeki dalga boylarında ölçüm alınacaksa, doğal sulardaki hümik maddelerin girişimi de söz konusudur. Bu girişimi minimuma indirmek en az iki şekilde olur. Birincisi; reaktif ile oluşturulan Al kompleksinin hümik asidin düşük absorpsiyon yaptığı dalga boylarında yeterli absorpsiyonu yapabilmesidir. İkinci yol ise; reaktif ile oluşturulan Al kompleksinin organik bir çözücü içine çekilmesidir. Hümik maddelerin böyle bir çözücü içine ekstraksiyonu girişim

yaratacak kadar verimli değildir. Bu işlem kompleksin oluşum reaksiyonunu sona erdirmek için yeterli bir yoldur. Ayrıca özenleştirme ve ekstraktı analiz için muhafaza edebilme olasılığı doğmuş olur.

a) Oksin (8-hidroksikinolin)

Al fraksiyonlandırmasında ilk olarak Goto vd. (1958) tarafından kullanılan bu reaktif, birçok metal için klasik olarak nitelendirilebilir. Burada Al, seçilen bir pH'da oksin ile reaksiyona girerek Al-trioksinat kompleksi oluşturur. Çözünürlüğü suda az olan bu kompleks, kloroform ya da metilzobutylketon (MIBK) gibi organik bir çözücü içine çekilir. Daha sonra 390 nm dolaylarında spektrofotometrik olarak ya da atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülür. Oksin Al için spesifik olmadığından birçok metal iyonu girişim yapabilir. Ama doğal sularda yapılan çalışmalarda tek ciddi girişimcinin demir olduğu gözlemlenmiştir. Bunu engellemek için maskeleye yapılır.

Goto ve Okura 4,5 ve 9,5 arasında değişen pH'larda kolloidal Al türlerinin varlığında oksin ile çalışmalar yapmışlardır. Daha sonra ekstrakte edilebilen Al türlerini "monomer ya da dimer" olarak adlandırmışlardır. Al fraksiyonlandırmasında kilometre taşı olan bu çalışmadan sonra birçok bilimadamı bu yöntemi geliştirmiştir. Turner (1969) filtrasyon basamağını da yöntemine eklemiştir. 10 s gibi bir reaksiyon süresi sonucunda ölçülen fraksiyonun Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi monomerik Al türlerinden oluştuğunu gözlemlemiştir.

Barnes (1975) demiri hidroksilamin ve 1,10-fenantrolin ile maskeleymiştir. Daha sonraki çalışmalarda tamponlama ve maskeleye işlemleri tek bir çözelti ile çok kısa bir sürede yapılmıştır. Böylece tür dağılımı değişmeden oksin ile reaksiyon başlatılmıştır.

Hanning (1988) oksin ile ekstraksiyon yöntemini bir akışa enjeksiyon analiz (FIA) sisteminde uygulamıştır. FIA'nın avantajları; çok daha hızlı ve kontrolün çok daha kolay olmasıdır. Günümüzde akış analizlerinde oluşturulan Al kompleksinin miktarı kesiksiz olarak elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, ICP-AES (indüktif çiftleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi) ya da ICP-MS (indüktif çiftleşmiş plazma-kütle spektroskopisi) ile ölçülmektedir.

b) Pirokatekol Menekşesi (PCV)

Çok fazla kullanılan bir diğer reaktif PCV(3,3',4'-trihidroksifukson-2''-sülfonik asit)dir. Burada oluşan kompleks, Al-trioksinata karşın suda daha iyi çözünür. Bu nedenle organik çözücü kullanmadan doğrudan ölçüm yapılabilir. PCV'nin bir avantajı, oluşan kompleksin

çok daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapmasıdır. Ölçümlerin 580-585 nm'de yapılması, hümitik maddelerin yapabileceği girişimi çok çok azaltır. Uygun pH olan 6,1'i sağlamak için genelde hekzametilentetramin kullanılır. PCV yöntemleri demir girişimine hassas olup, hidroksilamin indirgemesini takiben 1,10-fenantrolin ile kompleksleştirilir. Bazen standart demir çözeltileri ile de düzeltme yapılır. Oluşabilecek önemli bir problem ise katekol bileşiklerinin silisyum ile kompleks oluşturmasıdır. Bu olayın silikat içeriği zengin sularda Al fraksiyonlandırmasını hangi dereceye kadar etkileyeceği bilinmemektedir.

PCV'ni ilk olarak Dougan ve Wilson (1974) toplam Al miktarını tayin etmek için kullanmışlardır. Seip vd. (1984) bu yöntemle, asitlendirilmiş ve asitlendirilmemiş numunelerde toplam ve monomerik Al tayini yapmışlardır. Noller vd. (1985) reaksiyon aşamasından önce filtrasyon yapmışlardır. Rogeberg ve Henriksen(1985), Henriksen ve Bergmann-Paulsen'in (1975) yöntemini Driscoll'un iyon değiştirme işlemi (1984) ile birleştirerek toplam monomerik Al ve labil olmayan monomerik Al miktarlarını ölçmüşlerdir. Diğer araştırmacılar da Dougan ve Wilson'un prensibine dayanan yöntemlerle iyon değiştirme işlemi birleştirmişlerdir.

PCV akışa enjeksiyon yöntemlerinde de kullanılmıştır. Henshaw vd.'nin (1988) geliştirdiği sistemde, birinci kanal toplam monomerik Al tayini için, ikinci kanal ise tutulamayan monomerik Al tayini için kullanılmıştır. Anlaşılacağı gibi ikinci kanalda bir katyon değiştirici kolon mevcuttur. Dobbs vd. (1989) farklı bir kesiksiz analizör geliştirmişlerdir. Bu analizörle Driscoll'un yöntemindeki (1984) katyon değiştirme ve PCV ile spektrofotometrik tayin yapılmıştır.

Morrison (1990), 10 s gibi kısa reaksiyon sürelerinin bile anorganik Al fraksiyonunun ölçümü için çok uzun olduğunu savunmuştur. Böyle bir sürede kolloidal türlerin de reaksiyona girebileceğini belirtmiştir. PCV ile Al'un reaksiyonunu fülvik asit ve bazı ligandların varlığında kompleksleşme titrasyonları ile araştırmıştır.

c) Ferron

Ferron (8-hidroksi-7-iyodokinolin-5-sülfonik asit), bir oksin türevidir. Al ile oluşturduğu kompleks suda çözünür ve 370 nm'de maksimum absorbanı gösterir. Bu dalga boyunun kullanımı, hümitik maddelerden gelebilecek ciddi girişimlere sebep olabilir.

Ferron, ilk defa Al-hidroksit komplekslerini çalışan Hem ve Roberson (1967) tarafından fraksiyonlandırma çalışmalarında kullanılmıştır. Smith (1971) bu yöntemi zamanlamalı bir

spektrofotometrik yöntem haline getirmiştir. Belirli sürelerde aldığı ölçümler ile reaksiyonun gelişimini izlemiştir. Oluşan reaksiyon eğrisinden Al türlerini üç sınıfa ayırmıştır:

1. Anında reaksiyona giren Al (Al^a), basit monomerik türler olarak tanımlanmıştır.
2. Reaksiyona daha yavaş giren Al (Al^b), polinükleer türler olarak tanımlanmıştır.
3. Küçük katı partikülleri oluşturan Al (Al^c), üçüncü fraksiyon olmuştur.

Smith'in yöntemi ve benzerleri sıkça kullanılmıştır. Bertsch vd. (1986) NMR (nükleer manyetik rezonans) tekniği ile Al^a fraksiyonunun sadece monomerik Al değil, küçük bir kısım polimerik Al da içerdiğini bulmuştur.

Ferron yöntemi Zn, Cu, Cd ve Mn gibi metal katyonlarının girişimine izin verse bile doğal sularda bu iyonlar az bulunur.

Parker vd. (1988), Jardine ve Zelanzy gibi mononükleer Al ve polinükleer Al'un ferron ile reaksiyon verme sürelerinin çakıştığını savunmuşlardır.

d) Diğer Spektrofotometrik Reaktifler

Nadiren Al fraksiyonlandırmasında kullanılan diğer reaktifler şunlardır:

- Aluminon (5-[(3-karboksi-4-hidroksifenil)(3-karboksi-4-oksosiklohekza-2,5-dien-1-liden) metil]-2-hidroksibenzoik asidin triamonyum tuzu)
- HQS (8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit)
- DB18C6 (Dibenzo-18-Crown-6)
- CAS, Krom Azurol S (5-[(3-karboksi-5-metil-4-oksosiklohekza-2,5-dien-1-liden) (2,6-dikloro-3-sülfenil)metil]-2-hidroksi-3-metilbenzoik asidin trisodyum tuzu)

e) Florimetrik Yöntemler

Florimetri Al fraksiyonlandırmasında çok kullanılmamıştır. Bu yöntemlerle ilgili sorunlar yine hümik maddelerden ve demirden gelecek girişimlerdir. Fakat spektrofotometrik yöntemlerde olduğu gibi maskeleyme ve ekstraksiyonla bu sorunlar giderilebilir. Floresansın en önemli avantajlarından biri iyi bir dedeksiyon limiti sağlanabilmesidir. Kullanılan reaktifler şöyledir:

- Kalseyn Mavisi ((N-karboksimetil)-N-[(7-hidroksi-4-metil-2-okso-2H-1-benzopiran-8-il) metil]glisin)
- Oksin (8-hidroksikinolin)

- HQS (8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit)
- Lumogallion (5-kloro-3-[(2,4-dihidroksifenil)azo]-2-hidroksibenzensülfonik asit)

3.2.1.3 Florür Seçici Elektrod (FISE)

FISE ile Al fraksiyonlandırması, ortamda florüre bağlanabilecek metal iyonunun Al olduğu varsayımına dayanır. Böyle bir durumda, denge hesaplamalarıyla Al tür dağılımını hesaplamak mümkündür. Ama gerçekte florür iyonları bazı partiküller tarafından adsorplanabilir yada Al florür kompleksleri hümitik maddelere bağlanabilir (Bloom vd., 1989). Ayrıca Al dışındaki katyonlar da (örneğin demir (III)) florür kompleksi oluşturabilir. Yüksek konsantrasyondaki hidroksit iyonları da girişim yapabilir.

Bu yöntemin kalibrasyonu birtakım sorunlar yaratabilir. Florür aktivitesi birçok doğal suda düşüktür (Bloom vd., 1989). Bu durumda NaF çözeltileri ile doğrudan kalibrasyon problem yaratır. Fakat Al içeren çözeltilerin pF 8,0 mertebesine kadar tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmüştür (Hodges, 1987). Hodges deneysel pF değerleri ile teorik pF değerleri arasında çok iyi bir uyum olduğunu bulmuş ve bu yöntemi diğer Al fraksiyonlandırma yöntemleriyle karşılaştırmak için kullanmıştır.

Driscoll da (1984) bu yöntemi aynı amaçla kullanmıştır. FISE ile hesapladığı organik monomerik Al miktarı, katyon değiştirme yöntemiyle hesapladığı “labil olmayan monomerik Al” miktarından daha fazla çıkmıştır. Bu durum, Bloom ve Erich’in (1989) de açıkladığı gibi ortamda florüre bağlanabilecek başka iyonların varlığından, ya da hesaba katılmayan farklı dengelerden kaynaklanmıştır. La Zerte (1984), pH 5,0-5,5 üzerindeki pH’larda yöntemin küçük hatalara yatkın olduğunu ispatlamıştır. Örneğin; pH 5,5’de florür konsantrasyonunda oluşabilecek % 10’luk bir hata, anorganik monomerik Al hesaplanmasında % 70’lik bir farklılığa neden olmaktadır.

3.2.1.4 Akış Sistemleri

Bazı araştırmacılar, kinetik ayırma yöntemlerini akış sisteminde kullanmışlardır. Bu yaklaşımın avantajları çok fazladır. Reaksiyon ve ekstraksiyon sürelerinin kontrolü ve tekrarlanabilirliği daha fazladır. Böyle bir sistemle reaksiyon süreleri çok kısa -saniye mertebesinde- tutulabildiği gibi, numune ve reaktif tüketimi de çok az olmaktadır. Al fraksiyonlandırmasında kullanılan akış sistemlerinde farklı reaktifler denenmiştir. Ayrıca sistem katyon ve anyon değiştirme teknikleriyle zenginleştirilmiştir. Sürekli akış sistemlerinin

yanında, günümüzde daha çok kullanılan akışa enjeksiyon ile analiz yöntemi (FIA) bu alanda da uygulanmıştır (Henshaw vd., 1988).

3.2.2 İyon Kromatografisi

Sulu çözeltilerde Al fraksiyonlandırması için iyon kromatografisini ilk kullanan Bertsch ve Anderson (1989) olmuştur. Sentetik çözeltilerde, Al^{3+} 'ü sitrato, okzalato ve floro komplekslerinden ayırmışlardır. Fakat bu komplekslerin alıkonma zamanlarının birbirinden yeterince farklı olmadığı görülmüştür. Daha zayıf Al kompleksleri (asetat, propiyonat, benzoat, sülfat) Al^{3+} den ayrılamamıştır. Ayrıca çözeltinin iyonik kuvveti ve pH'sı hareketli fazından farklı olduğunda ciddi problemler saptanmıştır. Willett (1989) bu problemlerin üstesinden gelmiştir. Düşük kapasiteli katyon değiştirici kolon ve hareketli faza verilen çözücü (eluent) olarak potasyum sülfat (pH=3) kullanmıştır. Kolon sonrası reaktif olarak PCV, 1,10-fenantrolin ve hidroksilamin (demiri maskeleyen amaçlı) karışımı kullanılmıştır. Bu sistemle Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ toplamını florür komplekslerinden (AlF^{2+} ve AlF_2^+) ayırmayı başarmıştır. Fakat okzalato ya da sülfato gibi kompleksleri de işin içine girdiğinde bazı fraksiyonların kolondan birlikte çıktığını görmüştür. İlk sonuçlar yöntemin Al-hümik kompleksleri için yararlı olduğunu gösterse de, yüksek miktardaki hümik asit kolonda aşırı basınca sebep olmuştur.

Jones (1991) monomerik Al hidrokso türleri için kısa kolonlu iyon kromatografisini ve kolon sonrası floresans deteksiyonunu kullanmıştır. Hareketli faza verilen çözücü olarak potasyum sülfat (pH=3), reaktif olarak HQS'i kullanmışlardır. Fakat yöntem denge hesaplamalarıyla karşılaştırılmamıştır.

İyon çifti kromatografisi bazı araştırmacılar tarafından denenmiş ama piklerin rezolüsyonu yeterli olmamıştır. İyon kromatografisinin avantajları; çok küçük numune hacimlerinin kullanılabilmesi, analizin hızlı olması ve anorganik monomerik Al'un doğrudan analiz edilebilmesidir. Ayrıca bazı florür komplekslerinin ayrılabilmesi diğer yöntemlere göre daha kolaydır. Fakat yine de doğal sularda iyon kromatografisinin ne kadar yeterli olduğu tartışılmaktadır. Organik maddeler kolonda adsorplanarak kolonu tıkanabilir. Bu da kolonun kullanım süresini kısıtlar. Bu problemler bu yöntemin doğal sulara uygulanması hakkında yeterli bilgi mevcut değildir. Willett (1989), organik maddece zengin olan (> 200 mg / L) sularda kolonun tıkanacağını savunmuştur.

3.2.3 Moleküler Eleme Yöntemleri

3.2.3.1 Filtrasyon

Doğal suların analizinde tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek amacıyla filtrasyon gerekli bir işlemdir. Ayrıca filtrelenmiş numuneler daha dayanıklı olur. Bazı analitik aletlerin parçaları partiküllerle tıkanabilir. Bu nedenlerden dolayı filtrasyon önemli bir ön işlemdir.

Partiküle türleri çözülmüş türlerden ayırmak için genelde 0,45 μm gözenek büyüklüğündeki filtreler kullanılır. Fakat kolloidlerin büyüklüğü 0,1 μm ile 10 μm arasında değiştiğinden bir kısmı partiküle fraksiyona, diğer kısmı da çözülmüş fraksiyona dahil edilmiş olur. Bazı araştırmacılar gözeneklerdeki tıkanmayı engellemek için 1,2 μm 'yi tercih etmişlerdir.

Kennedy vd. (1974) 0,45 μm ile 0,1 μm gözenek büyüklüklerinin yaratacağı farkı araştırmışlardır. 0,45 μm 'lik filtre kullanıldığında Al konsantrasyonunun daha fazla olduğu görülmüştür. Bu konsantrasyonun filtre kağıdının tıkanma derecesine göre değiştiğini ve etkin gözenek büyüklüğünün azaldığını açıklamıştır.

Oluşabilecek bir diğer sorun, metalin filtre üzerine adsorplanmasıdır. Filtre üzerinde tutulan partiküller çözülmüş türleri adsorplayabilir. Filtrenin cinsi önemli bir seçimdir. Polikarbonat membranlar, selüloz asetat / selüloz nitrat tiplerinden daha iyi ayırma yapar ama polikarbonat membranlar çabuk tıkanabilir.

Farklı yöntemlerle filtre kağıtları karşılaştırılmıştır. Menzies vd. (1991) 0,45 μm , 0,22 μm , 0,05 μm , 0,025 μm 'lik selüloz asetat / selüloz nitrat filtrelerle çalışılmıştır. 0,025 μm 'lik filtre kullanıldığında çözeltinin bozulduğu görülmüştür. Diğerlerinde çözeltideki Al konsantrasyonu bozulmadıysa da, bütün filtreler belirli bir katyon değiştirme kapasitesi göstermiştir.

3.2.3.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltreler normal membran filtrelerden daha küçük gözenek büyüklüğüne sahiptir. Gözenek büyüklüğü 1 nm'den 0,1 μm 'ye kadar değişebilir. Maddelerin bir kısmı filtrenin dayanabileceği miktarda uygulanan yüksek basınçla diğer tarafa geçerler. İstenmeyen adsorpsiyon olayı oluşabilir. Uygulanan basınç, bazı türlerin deformasyonuna ve büyüklüklerinin değişmesine sebep olabilir.

Oyuk liflerle ultrafiltrasyon Salbu vd. tarafından kullanılmıştır. Bu filtrelerin kapasitesi disk şeklindeki filtrelerden daha fazladır. Geniş yüzey alanına sahip olduklarından tıkanmadan

daha az etkilenirler. Fakat küçük hacimli numuneler ve uzun süren ayırma işlemi söz konusu olduğunda adsorpsiyon olabilir. İnert polimerlerde bile bu durum gözlenmiştir. Böyle bir durumda membran şartlandırılabilir.

3.2.3.3 Santrifüjleme

Santrifüjleme, partikülleri büyüklük ve yoğunluğa göre ayırır. Bu teknik Al fraksiyonlandırmasında kullanılmıştır ama kollidleri ve organik partikülleri çözünmüş türlerden ayıramaz. Yoğunluğu fazla olan partiküller, kendilerinden daha büyük ama yoğunluğu daha az partiküllerle birlikte çökebilirler.

3.2.3.4 Diyaliz

Bu yöntemde, türleri ayırmak için yarı geçirgen bir zar kullanılır. Zar gözeneklerinden daha küçük molekül ve iyonlar zardan geçebilirler. Diyaliz zarının iki tarafındaki bu ufak moleküllerin konsantrasyonu eşit olduğunda ve adsorpsiyon dengeye vardığında difüzyon sona erer. Zardan geçemeyen büyük moleküller genelde fülvik ve hümik asitlerdir. Fakat genelde anorganik polimerik komplekslerle çalışmalar yapılmıştır. Moleküllerin zardan geçebilme kabiliyeti sadece büyüklüklerine değil, şekillerine ve yüklerine de bağlıdır. Örneğin; uzun ince moleküller gözeneklerden geçerken, aynı ağırlıkta fakat küre şekilli olanlar geçemeyebilir.

Zarın sahip olduğu yük sonucu etkileyebilir. Örneğin selüloz zarlar, sulu ortamda ve pH 3'den sonra eksi yüklüdür. Bu yükten dolayı difüzyonla gelen anyonlar itilir ve gözeneklerin etkin çapı azalmış olur. Hümik maddelerin bu olay yüzünden daha az geçirilmesi avantajlıdır. Benes ve Steinnes (1975), kationların anyonlardan daha kolay geçirildiğini, nötral moleküllerin ise kationlardan bile daha kolay geçirildiğini bulmuştur. Bunun nedeni nötral moleküllerin zarla etkileşmemesidir.

Al fraksiyonlandırmasında denge diyalizini ilk olarak La Zerte (1984) kullanmıştır. Diyaliz torbasını iyonik kuvveti belirli olan sulu çözelti ile doldurup, numunenin içersinde 24 saat bekletmiştir. Daha sonra torbadaki çözeltinin Al konsantrasyonu tayin edilmiştir. Bu çözeltinin anorganik monomerik Al'dan oluştuğu varsayılmıştır. Fakat La Zerte küçük fülvik asit ve fülvatların az da olsa zardan geçebileceğini tahmin etmiştir.

Arazi çalışmalarında kaynağında diyaliz yapılırken, saf su içeren diyaliz torbası doğrudan doğal suya daldırılır. Adsorpsiyon olayı bu yöntemde ciddi bir sorun yaratmaz. Ayrıca numuneyi analiz öncesi saklama basamağı elimine edilmiş olur. Fakat doğal sulardaki

difüzyon çok daha yavaştır. Bunun nedeni arazideki sıcaklıkların çok daha düşük oluşudur. Bir hafta gibi uzun dengeye erişme süreleri Al kimyasında zorluklara yol açabilir. Yine de bu yöntem arazi çalışmalarında kullanılmıştır.

3.2.3.5 Moleküler Eleme Kromatografisi

Bu yöntemde belirli gözenek büyüklüğüne sahip polimer şebekesi mevcuttur. Gözenekten daha büyük olan moleküller kolondan ilk olarak çıkarlar. Daha küçük olanlar ise gözenekler tarafından tutularak kolondan daha geç çıkarlar. Al fraksiyonlandırmasında kullanılan moleküler eleme çeşidi jel süzme kromatografisidir. Jel hidrofiliktir ve sulu çözeltilerle çalışılır. Bu yöntemle küçük hacimlerde çalışılabilir.

Ayrırmanın uzun sürmesi durumunda, kolondan geçen numunedeki denge bozulabilir. Ayrıca farklı büyüklükteki karşıt iyonlar etkileşirse, yüke göre bir ayırma yapılmış olur. Yani büyük iyonlar, ters yüklü küçük iyonlar tarafından yavaşlatılabilir. Aynı zamanda küçük iyonlar hızlanmış olur.

Bu yöntem, polimerik hidrokso komplekslerinin aydınlatılmasında ²⁷Al NMR (nükleer manyetik rezonans) spektroskopisi gibi farklı tekniklerle birlikte kullanılmıştır. Ayrıca Al'un silikato ve sülfato komplekslerini fraksiyonlandırmada kullanılmıştır.

3.2.3.6 Yöntemlerin Birleştirilmesi

Moleküler eleme yöntemleri ile diğer yöntemlerin kombinasyonu çok yararlı bilgiler vermektedir. Örneğin; Benes ve Steinnes diyaliz, santrifüjleme, katyon değiştirme ve elektroforez ile Al dahil birçok metalin türlerini araştırmışlardır (1975).

3.2.4 Bozundurucu Olmayan Yöntemler

²⁷Al NMR spektroskopisi, ferron ile reaksiyon ya da moleküler eleme kromatografisi gibi yöntemlerle sentetik Al çözeltilerinin fraksiyonlandırmasında kullanılmıştır. Fakat NMR'ın duyarlılığı düşük olduğundan doğal sularda uygulama alanı yoktur.

3.2.5 Elektrik Alanında İyon Mobilitesi

Bu prensibe dayanan tekniklerin en büyük avantajı, seçiciliği arttırmak için tampon çözelti dışında başka reaktif kullanılmamasıdır. Dengedeki türler değişmeden önce tam bir ayırma yapılabilirse, bu yöntem iyi sonuçlar verebilir.

Bu alandaki ilk Al fraksiyonlandırması Schmid vd. (1989) tarafından izotakofrez (ITP) ile yapılmıştır. Daha başarılı çalışmalar kapiler zon elektroforez (CZE) ile yapılmıştır. Elektrolit olarak imidazol kullanılmıştır. Bazı florür kompleksleri ve okzalat kompleksi serbest Al'dan başarıyla ayrılmıştır. Fakat sistem organik madde içeren gerçek çözeltilerle denenmemiştir.

3.2.6 Minimum Bozundurucu Yöntemler

Birçok analitik yöntem, uygun reaktif ile oluşan bir özellik sonucu türleri fraksiyonlandırmaktadır. Analizin seri ve kantitatif olması için reaktifin aşırısı katılır. Browne (1990) tarafından farklı bir yaklaşım sunulmuştur. Bu yöntem Al'un morin (2',3,4',5,7-pentahidroksiflavon) ile florimetrik olarak ölçümüne dayanır. Eklenen morin miktarı 1µmol/L olmak üzere çok azdır. Böylece ortamda bulunan Al'un çok küçük bir miktarı reaksiyona girebilir. Bu nedenle reaktif eklendikten sonraki tür dağılımına etkisi çok fazla olmaz ve bu etki hesaplanabilir.

Al-morin'in ölçülen floresansı doğrudan $Al_{serbest}$ denen parametreyi temsil eder. Bu parametre Al^{3+} , Al-OH kompleksleri, Al-morin ve Al-asetat komplekslerini (asetat tamponu kullanılıyorsa) kapsar. Belirli bir pH ve asetat ve Al konsantrasyonunda, ortamda Al'u bağlayabilecek hangi maddeler bulunursa bulunsun sabit bir $Al_{serbest}$ değeri ölçülebilir. Farklı pH'lara sahip doğal sularda yöntemin kalibrasyonu karışıktır. Ve değerlendirme bir nomogramdaki interpolasyonlara (iç değerlemelere) dayanır. $Al_{serbest}$ parametresinde yer alan türlerin miktarı termodinamik sabitlerle hesaplanabilir. Standart çözeltilerde bulunmayan fakat örneklerde bulunan Al-SO₄ ve Al-F gibi diğer monomerik türler, Al^{3+} ve ligand konsantrasyonları ile hesaplanabilir. Organik maddelere bağlı Al miktarı, toplam monomerik Al ile (Barnes'in yöntemine göre, 1975) daha önce hesaplanan türlerin miktarlarının farkına eşit olacaktır. Bu yöntem diğer Al fraksiyonlandırma yöntemlerinden oldukça farklıdır. Morin'in örneklere eklenmesinden sonra 30 dakikalık bir dengeleşme süreci mevcuttur. bu nedenle işlemler uzundur. Ayrıca pH'ya bağlı olarak kalibrasyon yapılır. Doğal suların analizinde, organik bileşiklerden gelecek floresansı yok etmek amacıyla her örnek için iki tane ölçüm alınır. Yüksek organik karbon seviyelerinde, filtrasyon işlemi ölçümleri etkiler. Bundan dolayı yukarıda bahsedilen zemin düzeltme işlemi sadece az miktarda organik karbon içeren örneklerde uygulanabilir. Sülfat, florür ve EDTA ligandlarıyla yapılan deney sonuçlarıyla, termodinamik hesaplamaların sonuçları karşılaştırılarak yöntemin geçerliliği ispatlanmıştır. Yöntemin hata kaynakları pH'ya ve ölçülen türlere göre değişmektedir.

3.3 Yöntemlerin Geçerliliği

Yöntemlerin açıklanmasında görüldüğü gibi, Al fraksiyonlandırması için çok fazla yöntem mevcuttur. bunların birçoğu bahsedilen yöntemlerin benzer uygulamaları olduğundan bu çalışmaya dahil edilmemiştir. Al fraksiyonlandırılması genelde işlemsel parametrelerle ifade edildiğinden yöntemleri karşılaştırmak güçtür. Özellikle otomatik olmayan yöntemlerin sonuçları operatöre göre farklılık göstereceğinden geçerliliği tartışılabilir. Fakat Al'un dinamik dengede bulunan çok sayıda fraksiyonundan dolayı bu tür yöntemler kullanılmak zorundadır.

Bloom ve Erich (1989), en iyi yöntemlerin iyon değiştirme yöntemleri olduğunu savunmuşlardır. Fakat günümüzde kompleksleştirici reaktiflerle yapılan uygulamalar çok gelişmiştir. Ayrıca bu tür reaktiflerin mekanik sistemlerle kullanımı kolaydır. Minimum bozunma prensibine dayanan yöntemlerin uygulaması uzun ve yorucudur. Fakat örnekteki denge korunduğu için, geliştirilen diğer hızlı yöntemlerin karşılaştırılmasında yararlı olabilir. Son zamanlarda daha sık kullanılan iyon kromatografisi, izotakofrez ve kapiler elektroforez yöntemleri Al fraksiyonlandırmasında yeni bir yol olarak görülmektedir.

4. KİMYASAL MADDELER, CİHAZLAR ve UYGULANAN YÖNTEMLER

4.1 Kullanılan Cihazlar

- 1) UV-VIS Spektrofotometre: Philips PU 8700 UV-visible, Kuartz Küvet
- 2) ICP-AES: Thermo Jarell Ash, IRIS AP-HR (NISK, Norveç Orman Araştırma Enstitüsü)
- 3) FAAS: ATI-UNICAM 929 Model AAS (Uludağ Üniversitesi)
- 4) Taşınabilir vakum pompası: Lader Prenart (NISK)
- 5) Perstaltik pompa: Janke & Kunkel
- 6) Taşınabilir pHmetre ve termometre: Radiometre (NISK)
pHmetre: Metrohm Herisau (YTÜ)
- 8) Analitik Terazisi: Agust Sauter D-7470
- 9) Destile su cihazı: Nüve, NS278

4.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

4.2.1 Analitik Saflıktaki Kimyasallar

- Carlo Erba, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $M = 375,13 \text{ g / mol}$
- Merck, Der. HCl, % 37, $d = 1,19 \text{ kg / L}$, $M = 36,46 \text{ g / mol}$
- Merck, Der. HNO_3 , % 65, $d = 1,40 \text{ kg / L}$, $M = 63,01 \text{ g / mol}$
- Merck, Der. CH_3COOH , % 100, $d = 1,05 \text{ kg / L}$, $M = 60,05 \text{ g / mol}$
- Merck, $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 136,08 \text{ g / mol}$
- Merck, Ftalik asit anhidridi ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$), $M = 148,12 \text{ g / mol}$
- Merck, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, $M = 381,37 \text{ g / mol}$
- Merck, Titrisol, pH 7,00 Tamponu ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$)
- Merck, Titrisol, pH 9,00 Tamponu ($\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{KCl} - \text{NaOH}$)
- Riedel-de Haen AG, CHCl_3 , $d = 1,47 \text{ kg / L}$, $M = 119,38 \text{ g / mol}$
- Riedel-de Haen AG, NaOH, $M = 40,00 \text{ g / mol}$
- Riedel-de Haen AG, 8-hidroksikinolin (oksin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$), $M = 145,16 \text{ g / mol}$

4.2.2 Katyon Değiştirici Kartuşlar

Kuvvetli katyon değiştirici katı faz kartuşu olarak Bond Elut Jr. (SCX, Varian) kullanılmıştır. Silika üzerine bağlı fonksiyonel grup benzen sülfonik asittir. Sorbent miktarı 500 mg olan kartuşlar (uzunluk = 15 mm, ap1= 9 mm, çap 2 = 11 mm) yalnız bir defa kullanılmıştır.

4.2.3 Sarf Malzemeler

Filtre kağıdı: Millipore, beyaz bantlı (0,45  m g zenek b y kl ğ )

Schleicher & Schwell, mavi bantlı (0,1  m g zenek b y kl ğ )

Peristaltik pompada kullanılan t pler: Alpkem Tygon, Yel/Yel

4.2.4 Hazırlanan C zeltiler

4.2.4.1 Spektrofotometrik Al minyum Fraksiyonlandırmasında Kullanılan C zeltiler

Tampon C zelti: 68,04 g $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ katısı bir miktar destile su ile c z ld kten sonra 10 ml derişik CH_3COOH eklenerek, destile su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır.

8-hidroksikinolin c zeltisi (%1): 1,000 g 8-hidroksikinolin katısı bir miktar kloroformda c z lerek yine kloroform ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2.4.2 Katyon Değiştirici Kartuş ile Al minyum Fraksiyonlandırmasında Kullanılan C zeltiler

pH 4, pH 5, pH 6 tampon c zeltileri: 0,05 M'lık sodyumhidrojenftalat c zeltisine uygun miktarlarda 1M'lık HCl ve 1M'lık NaOH c zeltilerinden damlatılarak istenilen pH sağlanmıştır.

pH 7 ve pH 8 tampon c zeltileri: 0,05 M'lık disodyum teteraborat c zeltisine uygun miktarlarda 1M'lık HCl ve 1M'lık NaOH c zeltilerinden damlatılarak istenilen pH sağlanmıştır.

4.2.4.3 Sentetik Al minyum C zeltileri

Al stok c zeltisi (1000 ppm; 0,5 M HNO_3 içinde) : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ katısından 13,893 g tartılarak bir miktar destile su içerisinde 34 mL d. HNO_3 ile c z lerek, destile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.

Sentetik Al c zeltileri hazırlanırken; pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 ve pH 8 olan tampon c zeltilerden 95'er mL alındıktan sonra son Al konsantrasyonu 5 ppm olacak şekilde Al stok

çözeltisinden (500 µL eklenerek destile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bütün sentetik Al çözeltileri her analizden önce taze olarak hazırlanmıştır.

4.3 Uygulanan Yöntemler

4.3.1 Spektrofotometrik Alüminyum Fraksiyonlandırması

Yöntemin prensibi monomerik Al komplekslerinin oksin (8-hidroksikinolin) reaktifi ile Al-trioksinat kompleks içtuzunun oluşumudur. Daha önceki çalışmalarda belirli pH'da oluşturulan Al-trioksinat kompleksi su ile karışmayan bir çözücü içine çekilerek spektrofotometrik olarak ya da atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür (bakınız Bölüm 3, oksin). Bu yöntemlerin çoğu kompleks oluşum süresi, kullanılan organik çözücü açısından birbirine benzerdir. Daha önce de belirtildiği gibi oluşan kompleks içtuzun organik çözücü içerisine çekilmesinin bir amacı da reaksiyonu durdurmaktır. Bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak, oksin reaktifi ekstrakte edilecek kloroform içerisinde çözülmüştür. Böylece 15 s'lik bir reaksiyon süresi aynı zamanda ekstraksiyon süresi olarak tanımlanabilir. Kloroforma çekilen Al-trioksinat kompleksi 395 nm'de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

4.3.2 Katyon Değiştirici Kartuş ile Alüminyum Fraksiyonlandırılması

Katyon değiştirici katı faz kartuşu örneği iki ana fraksiyona ayırmaktadır. Kartuşta tutulan katyonik formlar (doğal sularda çoğunluğu anorganik yapıda olan) "çözünmüş labil Al" , tutulmadan geçen anyonik formlar (doğal sularda çoğunluğu organik yapıda olan) "çözünmüş labil olmayan Al" olarak adlandırılmıştır. Örneğin kartuştan geçirilmemiş kısımdaki Al miktarı ise "çözünmüş toplam Al" olarak adlandırılmıştır. Bu kısımdaki Al_{toplam} ve kartuştan geçirilerek elde edilen kısımdaki $Al_{\text{labil olmayan}}$ tayin edildikten sonra (4.1) eşitlikle Al_{labil} hesaplanır.

$$Al_{\text{labil}} = Al_{\text{toplam}} - Al_{\text{labil olmayan}} \quad (4.1)$$

Yöntemin Norveç Orman Araştırma Enstitüsü'nde doğal sulara uygulanmasında Al, ICP-AES ile tayin edilmiştir (Wickstrom vd. 2000). Laboratuvarımızdaki uygulamada ise bu yöntemden farklı olarak katyon değiştirici kartuş, fraksiyonlandırılacak örneğin pH'sındaki tampon çözelti ile şartlandırılmıştır. Al tayini FAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrometresi) ile yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Alüminyum Türlerinin Oksin ile Ekstraksiyonu ve Spektrofotometrik Tayini

- 5 mL sentetik örnek 250 mL'lik ayırma hunisine alınır.
- 15 mL destile su ile seyreltilir.
- Seyreltmenin hemen ardından 5 mL pH 5 tampon çözeltisinden (asetik asit- sodyum asetat) eklenir.
- Tamponlama basamağının ardından %1'lik oksin / kloroform çözeltisinden 5 mL eklenir.
- 15 s boyunca çalkalama yapılır. Organik faz ayrımı için beklenir.
- Ayrılan kloroform fazında spektrofotometrede boş çözeltiliye karşı 395 nm'de ölçüm yapılır . (n = 3)

5.2 Alüminyum Türlerinin Katyon Değiştirici Kartuş ile Ayrılması ve FAAS ile Tayini

- Kartuştan akış hızı peristaltik pompa ile 2,5 mL / dak olarak ayarlanır.
- Kartuş 12,5 mL destile su geçirildikten sonra örneğin pH'sıyla eş olan 25 mL tampon çözelti ile şartlandırılır.
- 30 mL sentetik örnek kartuştan geçirilir. Son 25 mL'si toplanan bu fraksiyon Al_{labil} olmayan olarak adlandırılır.
- Kartuştan geçirilmeyen kısımdaki ve geçirilen kısımdaki Al FAAS ile tayin edilir (n = 3). Çalışma şartları aşağıda verilmiştir:

Daga boyu: 309,3 nm

Slit genişliği: 0,5 nm

Akım: 8 mA (%90) Voltaj: 657 V

Alev: Asetilen-Azot Oksit gaz karışımı

5.3 Dere ve Göl Örneklerinde Alüminyum Fraksiyonlandırması

Çevre sağlığı ile ilgili analizlerde temel problem, numunelerin genelde kaynağında analiz edilememesidir. Numunelerin laboratuara taşınması sırasında birtakım değişikliklere uğradığı bilinmektedir. Bunun nedeni sıcaklık değişimi, pH değişimi ve karbon dioksitin uzaklaşması

gibi olaylardır. Alüminyumun hidroliz reaksiyonlarının sıcaklık değişiminden etkilendiği bilinmektedir (Lydersen, 1990). Ayrıca numunelerin analizden önce bekletilmesi durumunda da, tür dağılımının değişebildiği gözlemlenmiştir (Berden vd., 1994). Bu nedenle laboratuarda elde edilen Al fraksiyonu ile arazide elde edilen Al fraksiyonunun aynı olup olmadığı belirsizdir. Bu belirsizliği araştırmak ve Norveç Orman Araştırma Enstitüsü'nde rutin olarak kullanılan bir yöntemin arazi çalışmalarına uygunluğunu test etmek amacıyla kaynağında ve laboratuarda Al fraksiyonlandırılmaları yapılmıştır.

Wickstrom vd. (2000) tarafından açıklanan yöntem kuvvetli katyon değiştirici katı faz kartuşu ile Al fraksiyonlandırılması sonra fraksiyonların ICP-AES ile analizidir. Daha önce bu yöntemin fraksiyonlandırma aşaması sadece laboratuarda yapılmıştır. Örnekler önce 0,45µm'lik gözenek büyüklüğüne sahip membrandan filtre edilmiştir. Peristaltik pompa yardımıyla örnekler Varian SCX (Bond Elut) katyon değiştirici kartuştan geçirilmiştir. Çözeltinin bir mL sorbentten geçiş hızı 20 s olacak şekilde ayarlanmıştır. Sorbent özelliklerinin araştırılmasında Na⁺, Ca⁺, Al³⁺ ve Fe³⁺'ün 10 mg / L'lik standart çözeltileri kullanılmış ve bu iyonların kantitatif olarak tutulduğu görülmüştür. Fakat 10 mL çözelti geçişinden sonra Na⁺ iyonlarının % 100'ünün kartuştan geçtiği fakat iki ve üç değerli katyonların tutulmaya devam ettiği görülmüştür (Wickstrom 2000).

Farklı yöntemlerin karşılaştırılması konusundaki çalışmalarda; toplam Al ve labil olmayan Al fraksiyonları için farklı değerler hesaplanabildiği görülmüştür. Fakat (4.1) numaralı eşitlik kullanıldığında labil Al fraksiyonu için çok farklı yöntemler bile uyumlu değerler verir. Bilindiği gibi asıl tayin edilmek istenen yani su ortamında yaşayan organizmalara ve bitkilere zararlı olan Al fraksiyonu da budur.

Katı faz kartuşunun kullanımı diğer iyon değiştiricilere göre çok basittir. Bu nedenle yöntem arazi çalışmalarında da kullanılabilir. Kaynağında ve laboratuarda yapılan Al fraksiyonlandırılmasının farklarını araştırmak için değişik kaynaklardan örnek alınmıştır. Göl örnekleri güney Norveç'in As bölgesindeki Arungen Gölü'nden alınmıştır. Dere suyundan alınan örnekler ise yine As bölgesinden ve Birkenes (Norveç Orman Araştırma Bölgesi) bölgesinden toplanmıştır. Örnekler kaynağında filtre edildikten sonra bir kısmı katı faz kartuşundan geçirilmiştir (fraksiyon 1). Gerekli akış hızı taşınabilir vakum pompasına bağlı ince polietilen borularla sağlanmıştır. Arazi çalışmasından sonra laboratuara taşınan örneklerin işlem görmemiş bir diğer kısmı yine aynı sistemde kartuştan geçirilmiştir (fraksiyon 2). Ayrıca işlem görmemiş örnek rutin saklama koşullarında (4°C, polietilen kaplarda) bekletildikten sonra da aynı fraksiyonlandırma işlemi uygulanmıştır (fraksiyon3).

Sonuç olarak “toplam Al içeren” fraksiyon ile birlikte 4 tane fraksiyon elde edilmiştir. Yapılan işlemlerin analitik şeması şekil 5.1’de görülebilir.



6. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

6.1 Oksin ile Spektrofotometrik Alüminyum Fraksiyonlandırması

Al^{3+} ve oksinin kompleks iç tuz oluşum reaksiyonunun süresi kontrol edilerek hızlı reaksiyon veren Al türlerini daha yavaş reaksiyon veren Al türlerinden ayırmak mümkündür (Goto vd. , 1958; Turner, 1967)

Reaksiyonun kinetiği pH'ya bağlı olduğundan oksin reaktifi eklenmeden önce örneğin tamponlanması gerekmektedir. Al miktarı fazla olan sularda pH 4 – 6 olduğundan, pH farklarının etkilerini minimuma indirmek amacıyla bu çalışmada reaksiyon ve ekstraksiyon pH'sı 5 olarak seçilmiştir. Belirli pH ve reaksiyon süresinde, oksin reaktifinin aşırısı kullanıldığında ölçülen absorbans ortamdaki Al türlerinin dağılımına bağlı olduğu düşünülebilir.

Türlendirme analizlerinde tamponlama işlemi örnekteki dengeleri bozabilir. Bu çalışmada asetat tamponu (pH 5) kullanılmıştır. Asetat Al ile zayıf bir kompleks oluşturur. Fakat önceki çalışmalarda sonucun etkilenmediğine ve asetatın oksinden önce Al ile kompleks oluşturacak kadar yeterli zaman olmadığına kanaat getirilmiştir (Clarke vd., 1991)

Bu çalışmada, alüminyumun $Al(OH)_3$ (s) ile dengedeki çözünürlüğü göz önüne alınarak (bakınız 2. Bölüm), katyonik türlerin toplamının pH'ya göre dağılımı incelenmiştir. pH 3,8 ; pH 4,9 ; pH 5,8 ; pH 6,5 ve pH 7,9'da yapılan spektrofotometrik ölçümlerin sonuçları, teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 6.1'deki A eğrisinde teorik hesaplamalarla elde edilen, Al tür dağılımına ait değerler şöyledir: pH 3,8'de ortamda % 93,5 Al^{3+} , % 6 $Al(OH)^{-2}$, % 0,5 $Al(OH)_2^+$ bulunmaktadır. Yani bu pH'daki katyonik türler ortamdaki çözülmüş Al'un % 100'ünü oluşturur. Oksin ile reaksiyon veren kısım ise yine % 100 olarak bulunmuştur (Şekil 6.1, B eğrisi).

pH 4,9'da ortamda % 32,5 Al^{3+} , % 30,5 $Al(OH)^{2+}$, %36,5 $Al(OH)_2^+$, % 0,4 $Al(OH)_3$ (aq), % 0,1 $Al(OH)_4^-$ bulunmaktadır. Bu pH'daki katyonik türler, ortamdaki çözülmüş Al'un %99,5'ini oluşturur. Oksin ile reaksiyon veren türlerin toplamı ise %77 olarak bulunmuştur. Bu sonuç $Al(OH)_2^+$ türünün sadece bir kısmının reaksiyona girebildiğini gösterir.

pH 5,8'de ortamda % 1,5 Al^{3+} , % 9,2 $Al(OH)^{2+}$, %71,2 $Al(OH)_2^+$, % 5,4 $Al(OH)_3$ (aq), %12,7 $Al(OH)_4^-$ bulunmaktadır. Oksin ile reaksiyon veren türlerin toplamı %72 olarak bulunmuştur. Teorik olarak bu pH'daki katyonik türlerin toplamı %81,9 olarak hesaplandığına göre $Al(OH)_2^+$ türünün bir kısmının reaksiyonu tamamlayamadığına kanaat getirilmiştir.

pH 6,5'de ortamda % 0,008 Al^{3+} , % 0,28 $Al(OH)^{-2}$, % 13,12 $Al(OH)_2^+$, %5,85 $Al(OH)_3$ (aq), % 80,75 $Al(OH)_4^-$ bulunmaktadır. Oksin ile reaksiyon veren miktar % 10 bulunmuştur. Ortamda %13,12 kadar $Al(OH)_2^+$ (yaklaşık olarak katyonik formların tamamı) bulunduğuna göre bu formun bir kısmı reaksiyon vermemiştir.

pH 7,9'da ortamda % 0,3 $Al(OH)_3$ (aq) ve % 99,7 $Al(OH)_4^-$ bulunmaktadır. Oksin ile reaksiyon veren miktar % 35 bulunduğuna göre $Al(OH)_4^-$ 'in bir kısmının reaksiyona girdiği görülmektedir. Yukarıda açıklanmış olan, Al türlerinin pH'ya göre dağılımı Çizelge 6.1'de ve Çizelge 6.2'de görülebilir.

Turner (1969), benzer bir yöntemle 10 s içinde oksinle reaksiyon veren türleri Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ ve $Al(OH)_4^-$ olarak tanımlanmıştır. James vd (1983) ise 15 s'lik sürede Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ türlerinin reaksiyon verdiğini, fakat $Al(OH)_4^-$ 'in vermediğini savunmuştur. Bertsch ve Anderson (1989) $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ türlerinin Al^{3+} 'den oksin reaktifi ile ayırlamayacağını bildirmiştir.

Bu çalışmadaki sonuçlar, Bertsch ve Anderson'ın (1989) yorumu ile uyumludur. Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi pH 5,8'de $Al(OH)_2^+$ hariç diğer tüm türlerin toplamı % 28,8'lik bir kısmı oluşturur. Oksin ile reaksiyon veren kısım ise % 72 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle $Al(OH)_2^+$ 'in Turner ve James'in savunduğunun aksine, diğer katyonik hidrokso türlerden tamamen ayırlamayacağına kanaat getirilmiştir.

Kozuh vd. (1996), iyon değiştirme kromatografisi ile James vd. nin yöntemini karşılaştırmışlar ve 0,1 μm gözenek büyüklüğüne sahip (beyaz bantlı filtre kağıdı) kullanıldığında $Al(OH)_4^-$ ve $Al(OH)_3$ (aq) türlerinin ortamdaki ayrıldığı savunmuşlardır. Bu çalışmada yapılan beyaz bantlı filtre kağıdı ile süzölmüş ve süzölmemiş örneklerin karşılaştırması Şekil 6.2'de görülmektedir.

pH 3,8 ; pH 4,9 ve pH 5,8 için sonuçlar uyumludur. pH 6,5'de teorik olarak ortamda % 13,12 $Al(OH)_2^+$, %5,75 $Al(OH)_3$ (aq) ve % 80,75 $Al(OH)_4^-$ bulunmaktadır. Bu pH'da süzme yapıldığında bu türlerin ortamdaki ayrıldığı görülmüştür. Bunun nedeninin ortamda artan amorf $Al(OH)_3$ ve diğer türlerin bu tür üzerine adsorpsiyonu olduğu tahmin edilmiştir. Fakat daha yüksek pH'larda, süzme ile ortamdaki $Al(OH)_4^-$ miktarının sadece azalacağına ve Kozuh vd.'nin savunduğunun aksine süzülerek çözülden ayrılmayacağına kanaat getirilmiştir. Kozuh vd. tarafından kullanılmış olan yöntemde oksin reaktifi pH 5'deki sulu bir çözüldür. Asetat tamponu (pH5) eklenmesinin ardından reaksiyon süresi 15 s ve ardından butilasetat ile ekstraksiyon süresi 15 s olarak seçilmiştir. İlk olarak James vd. (1983) tarafından kullanılan

bu yönteme ek olarak sentetik örnekler beyaz bantlı süzgeç kağıdından süzölmüştür. Bu çalışmada kullanılan oksin reaktifi ise oksin katısının doğrudan organik çözücü (kloroform) içerisinde çözümlenmesiyle hazırlanmıştır. Böylece Al-trioksinat kompleksinin oluşum süresi ve aynı anda kloroform içine ekstraksiyonu 15 s'lik bir süre olmuştur. Reaksiyon sırasında varolan üçlü heterojen faz sayesinde (su fazı, kloroform fazı ve Al(OH)₃ amorf fazı) örnekler süzölmemesine rağmen sonuçların pH 6,5'e kadar Al(OH)₄⁻ den ve Al(OH)₃ (aq) türlerinden etkilenmediğine kanaat getirilmiştir. Kozuh vd. (1996)'nin sonuçları ve bu çalışmanın sonuçları Çizelge 6.3' de görölmektedir.

6.2 Katyon Değiştirici Kartuş ile Alüminyum Fraksiyonlandırması

Doğal sulardaki Al'un en önemli anorganik formları artı yüklüdür. Hümik asit, fülvik asit gibi Al ile eksi yüklü kompleks oluşturan maddelerin katyon değiştirme ile anorganik formlardan ayrılabildeği görölmüştür. Daha önce yapılan çalışmalarda (Wickstrom vd., 2000) H⁺ formunda olan katı faz kartuşundan geçirilen örneklerin pH değerinin fazlaca azaldığı gözlenmiştir. Böyle bir durumda ortamda bulunabilecek yüksek miktardaki organik-Al türleri kartuşda bozunarak hatalı sonuçlara sebep olabilir. Bu çalışmada kullanılan katı faz kartuşları uygun pH tamponu ile sentetik örneğin pH'sına getirilmiştir. Kullanılan tamponlar katyon olarak Na⁺ iyonu içerdeğinden, kartuşlar tamponların pH'sına bağlı olarak kısmen Na⁺ formuna dönüşmüştür. Kartuşdan geçirilen çeşitli pH'lardaki sentetik örneklerde tutulan Al yüzdesi hesaplanmıştır. FAAS ile Al tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği Şekil 6.3'de, tayin edilen fraksiyonların konsantrasyonları Çizelge 6.4'de görölmektedir.

pH 3,8'da ortamdaki toplam Al'un % 94'ü tutulmuştur. Bu değer ortamdaki Al³⁺ yüzdesiyle oldukça uyumludur (Çizelge 6.1). pH 4,9'da ve pH 5,8'de tutulan miktar ise %77'dir. pH 4,9 için hesaplanan değer spektrofotometrik olarak hesaplanan değerle aynıdır. Spektrofotometrik yöntemde pH 4,9'da oksinle reaksiyona girmeyen katyonik hidrokso komplekslerinin bir kısmının kartuşla da tutulamadığı düşünölebilir. Teorik hesaplamaların, spektrofotometrik fraksiyonlandırmanın ve kartuş ile fraksiyonlandırmanın karşılaştırması Şekil 6.4'de görölmektedir.

pH 5,8 için ise kartuşda tutulan miktar oksinle reaksiyon veren miktardan % 2 fazladır. Bunun nedeni ortamdaki Al(OH)₃'in kartuş üzerine adsorpsiyonu olarak tahmin edilmektedir.

pH 6,5'de tutulan Al miktarı % 100 olarak bulunmuştur. Bu pH'da ortamdaki amorf Al(OH)₃ miktarı çok fazla olduğundan, kartuş üzerine adsorbe olduğu tahmin edilmektedir. pH 7,9'da ortamdaki Al'un % 81'i kartuş tarafından tutulmuştur. Bu pH'da ortama Al(OH)₄⁻ i hakim

olduğundan, eksi yüklü olmasına karşın bu türün büyük bir çoğunluğunun kartuş tarafından tutulduğuna kanaat getirilmiştir.

Literatürde labil olarak nitelendirilen bu hidrokso komplekslerinin yanında daha kararlı ve eksi yüklü kompleksler oluşturacak organik madde varlığında daha kapsamlı çalışmalar ileride yapılacaktır.

6.3 Dere ve Göl Sularında Alüminyum Fraksiyonlandırması

6.3.1 Kaynağında Fraksiyonlandırma ve Laboratuarda Fraksiyonlandırma Arasındaki Farklar

İki farklı ortamda yapılan fraksiyonlandırma sonrası hesaplanan $Al_{\text{labil olmayan}}$ (kartuşta tutulamayan türler) karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları Çizelge 6.5'de görülmektedir. Kaynağında yapılan fraksiyonlandırma sonucu, laboratuarda yapılan fraksiyonlandırmaya karşın örneklerin % 70'inde ortalama 0,029 mg/L'lik bir fazlalık, % 30'unda ise ortalama 0,047 mg/L'lik bir azlık olduğu görülmüştür. Bu ufak farklılıkların taşınma sırasında pH, sıcaklık ve çözünmüş organik karbon miktarı değişimi nedeniyle olduğuna kanaat getirilmiştir. Yapılan t-testi sonucu istatistiksel olarak ($p = 0,05$) bir fark olmadığı görülmüştür. $[t = (X_d(\text{ort}) \sqrt{n}) \div S_d]$ eşitliği kullanılarak yapılan çalışmada X_d ve S_d değerleri sırasıyla 0,00637 ve 0,0571 olarak hesaplanmıştır ($n = 30$).

6.3.2 Örneklerin Laboratuara Taşınması ve Bekletilmesinin Etkileri

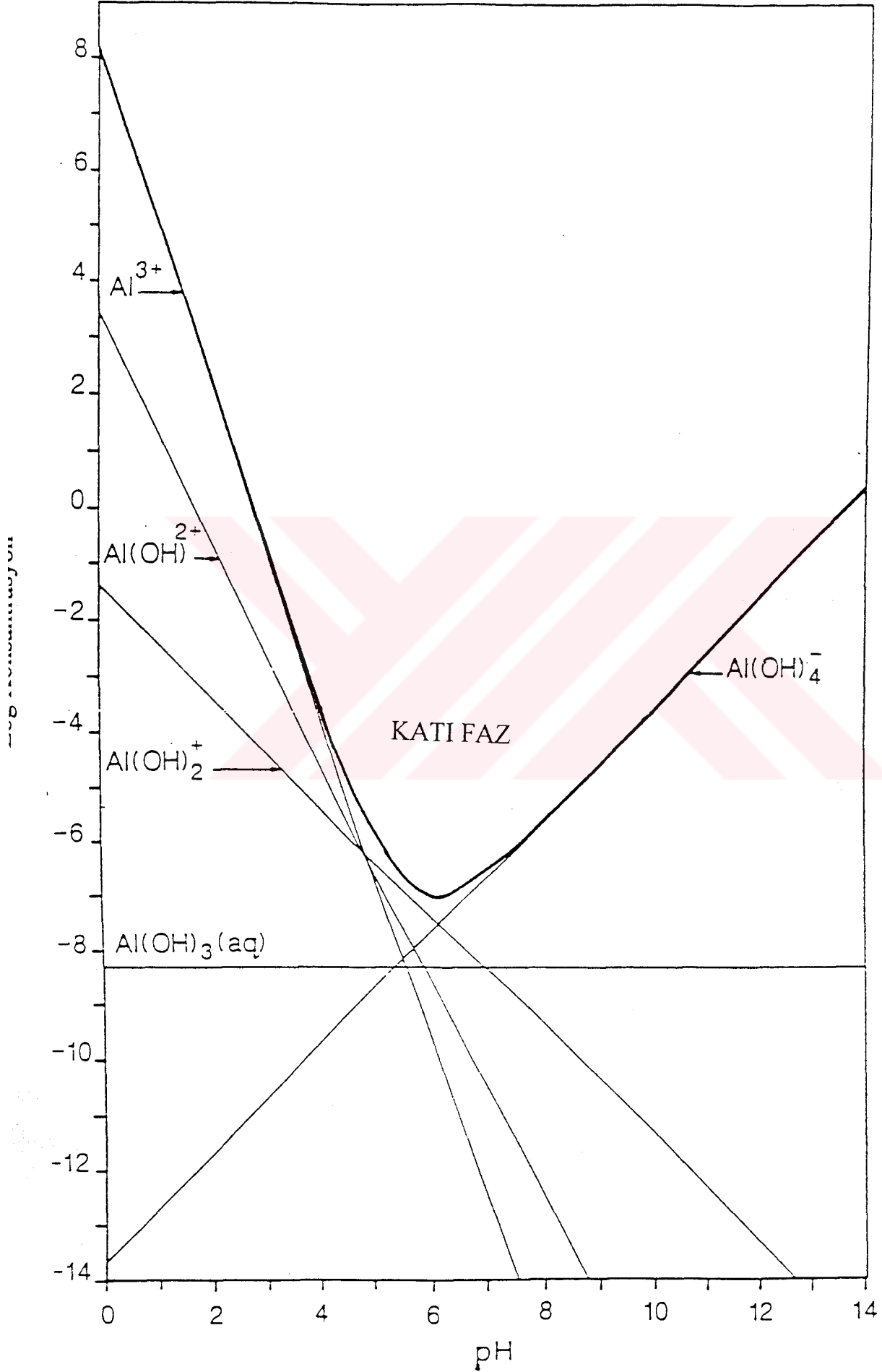
Bu etkileri araştırmak amacıyla örneklerin pH'sı ve sıcaklığı hem kaynağında hem laboratuara getirildikten hemen sonra taşınabilir pHmetre ve termometre ile ölçülmüştür. Norveç'de açık alandaki sıcaklık, laboratuardaki 25°C'ye göre daha düşüktür. Yapılan çalışma boyunca bu sıcaklık farklarının ortalaması 9,78°C olduğu görülmüştür (yaz dönemi). Laboratuardaki rutin örnek saklama sıcaklığı 4°C'dir. Kartuştan geçirilmemiş örneklerin bekleme sonrasında laboratuarda yapılan fraksiyonlandırma sonuçları ile kaynağında yapılan fraksiyonlandırma sonuçlarının istatistiksel olarak farklı olduğu görülmüştür. $[t = (X_d(\text{ort}) \sqrt{n}) \div S_d]$ eşitliği kullanılarak yapılan çalışmada X_d ve S_d değerleri sırasıyla 0,022 ve 0,045 olarak hesaplanmıştır ($n = 30$).

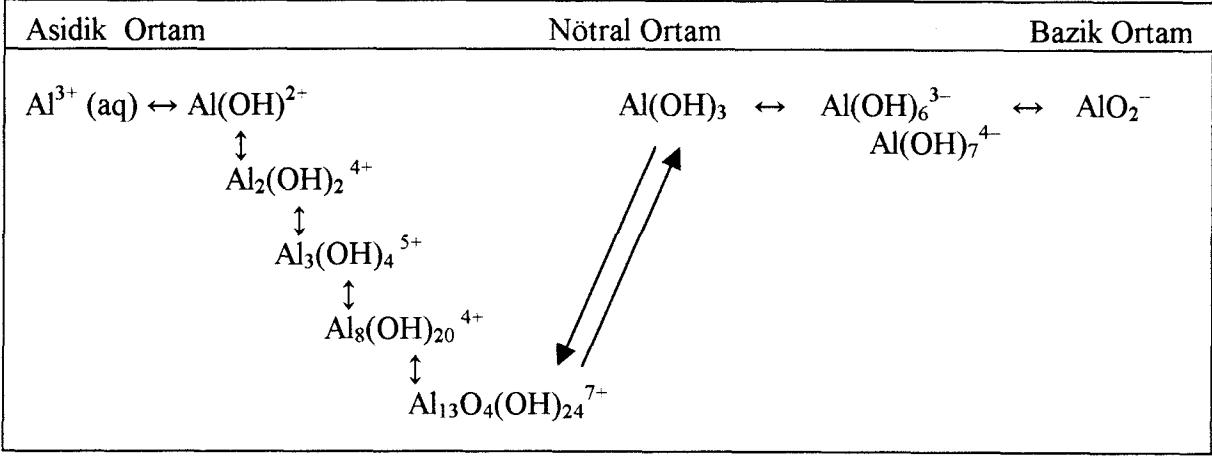
Laboratuar fraksiyonlandırılmasında örneklerin % 80'inde ortalama 0,073 mg/L'lik bir fazlalık, % 20'sinde ise ortalama 0,008 mg/L'lik bir azlık bulunmuştur. Örneklerin bekleme sırasındaki bu değişimi toplam Al değerlerinden de gözlemlenmiştir. Örneklerin % 40'ının toplam Al değerleri, kaynağında fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al

değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu şaşırtıcı sonuçların Arungen Gölü'ne çevreden gelen atıkların göldeki pH'yı yükseltmesinden kaynaklandığına kanaat getirilmiştir. Nötral ve nötrale yakın bazik pH'daki yüzey sularında neredeyse tüm Al ve Fe organik maddelerle kompleks halindedir (Driscoll, 1988). Örneklerdeki saklama ve taşınma sırasındaki organik madde yapılarının değişimi, Al ve Fe'in organik komplekslerinin bozulmasıyla sonuçlanabilir. Böyle bir durumda organik komplekslerden ayrılan Al, çökerek veya adsorplanarak ortamdaki toplam Al miktarını azaltır. Fe ve Al'un doğal sulardaki organik maddelere bağlanması benzer şekillerde olur (Clarke, 1996). Bu nedenle göl örneklerindeki toplam Fe konsantrasyonu aynı Al'da olduğu gibi labil olmayan fraksiyonlardaki Fe konsantrasyonundan daha az bulunmuştur. Bu nedenlerle doğal sulardaki Al fraksiyonlandırmasında, örneklerin kaynağında ya da laboratuara taşınması ardından bekletilmeden fraksiyonlandırılmasının gerekli olduğuna kanaat getirilmiştir.

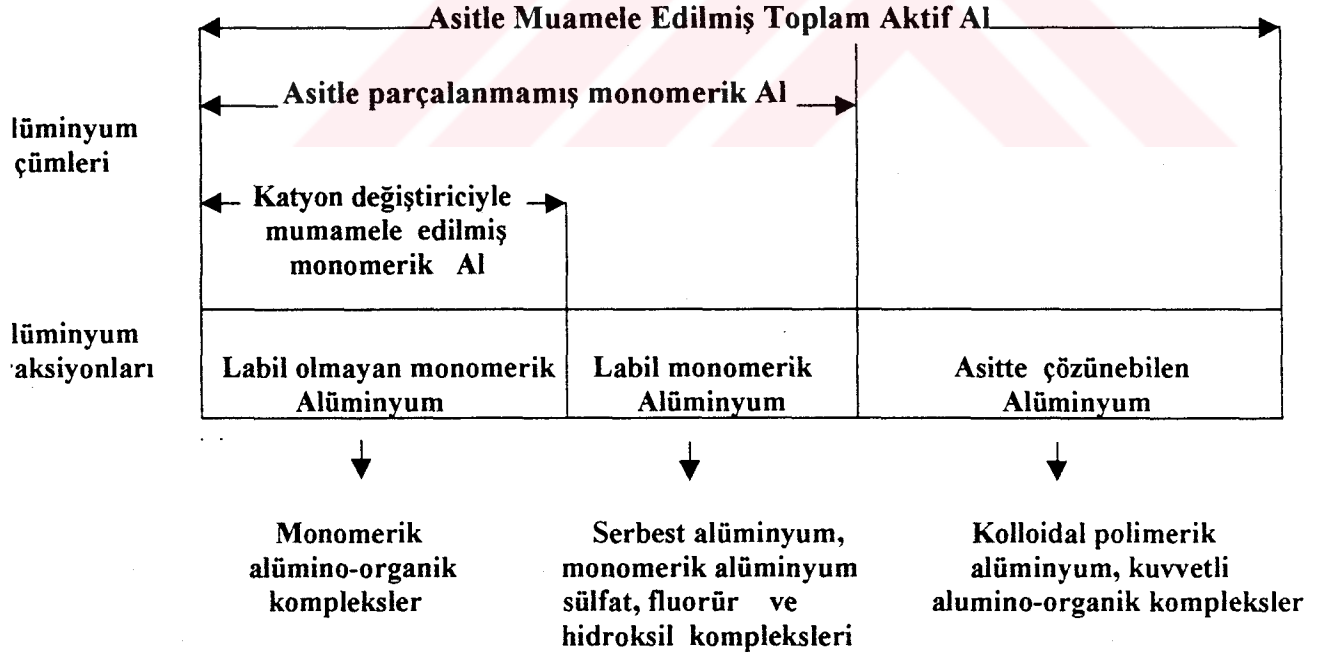


ŞEKİLLER ve ÇİZELGELER

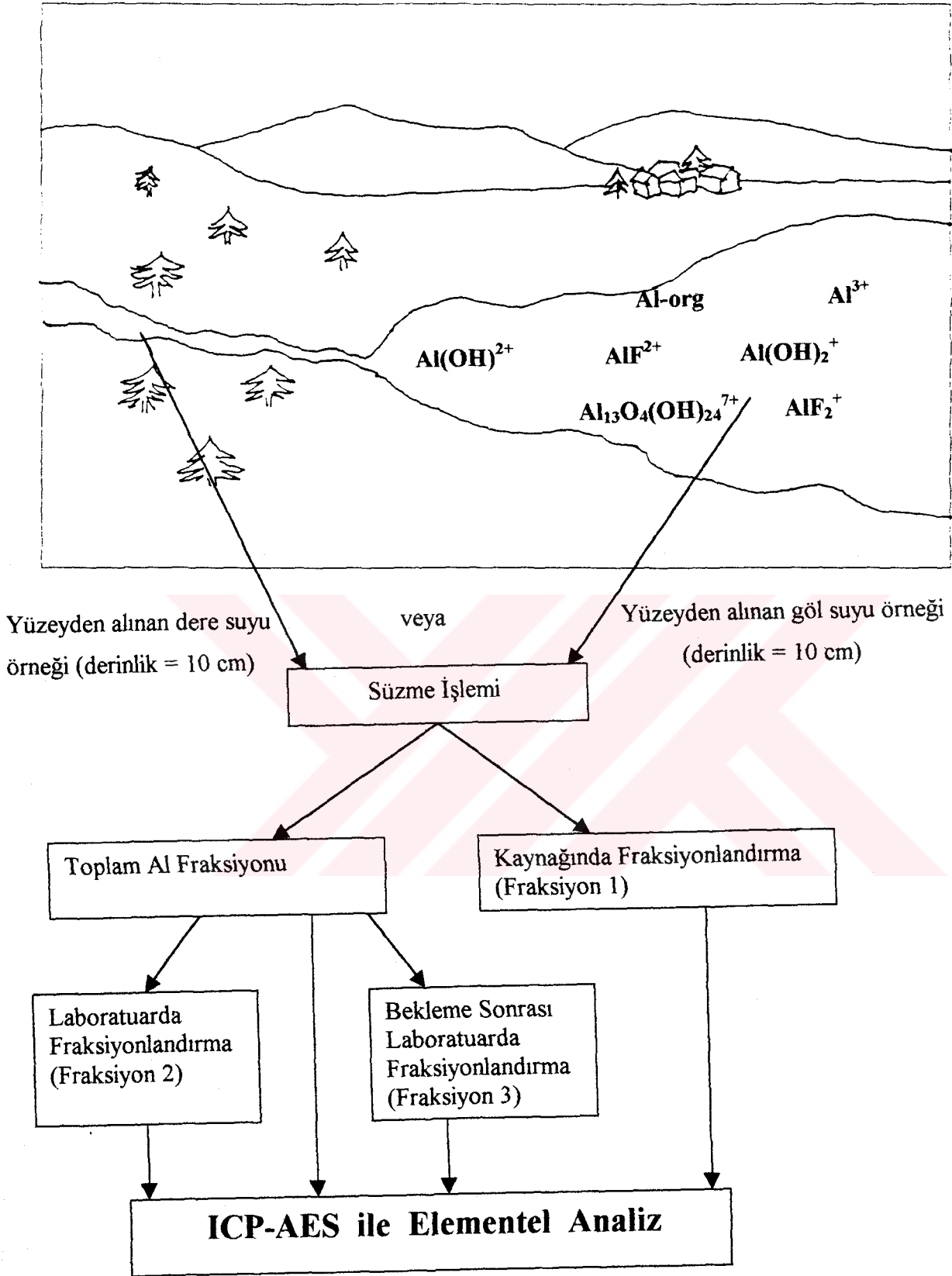
Şekil 2.1 Alüminyumun $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ ile dengedeki çözünürlük grafiği



Şekil 2.2 Alüminyumun akuakasyonu, hidrokso-katyonları, polinükleer katyonları, hidroksidi, hidrokso anyonları ve metalatı arasındaki ilişkiler (Stumm ve Morgan, 1981).



Şekil 3.1 Driscoll (1984) tarafından kullanılmış olan Al fraksiyonlandırma planı

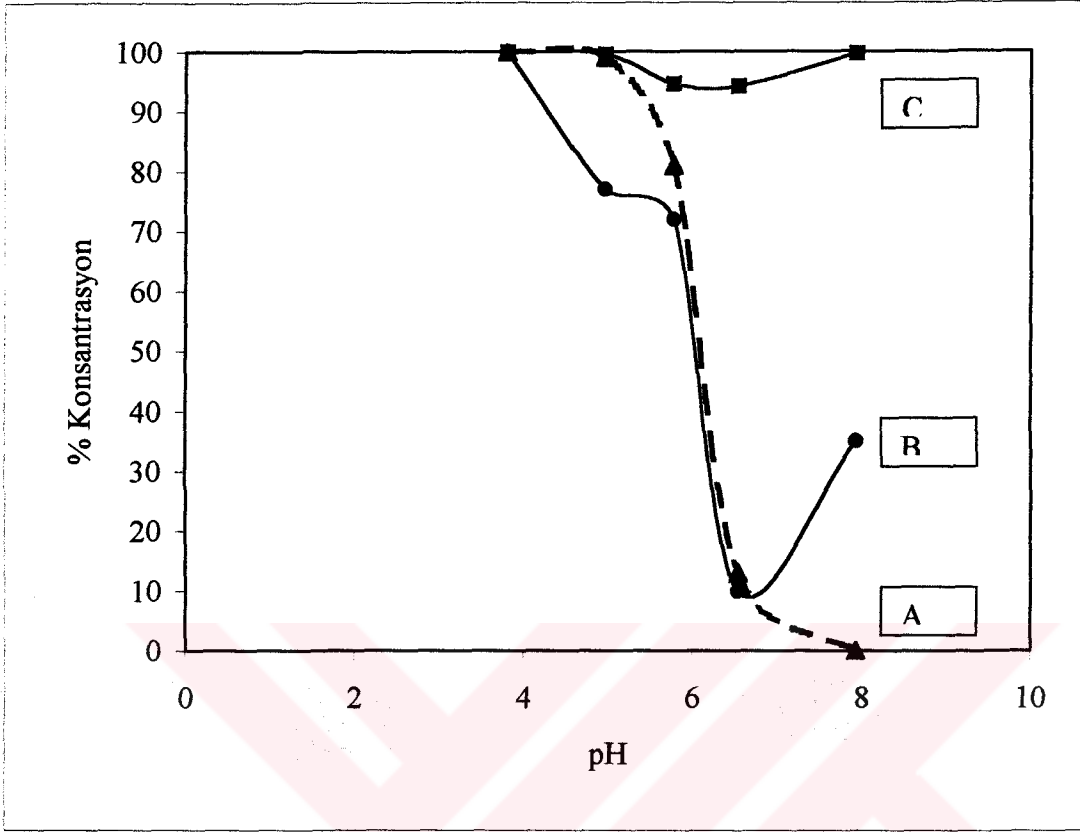


Şekil 5.1 Dere ve göl sularında yapılan Al fraksiyonlandırmasının analitik şeması

Fraksiyon 1; kaynağında yapılan fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al

Fraksiyon 2; laboratuara taşınmanın hemen ardından yapılan fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al

Fraksiyon 3; bekleme sonrasında yapılan fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al



Şekil 6.1 Çözünmüş alüminyum fraksiyonlarının pH'ya göre değişimi

A : Katyonik türlerin teorik hesaplamalarla elde edilen toplam konsantrasyonu

A eğrisiyle temsil edilen türler: Al^{3+} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$

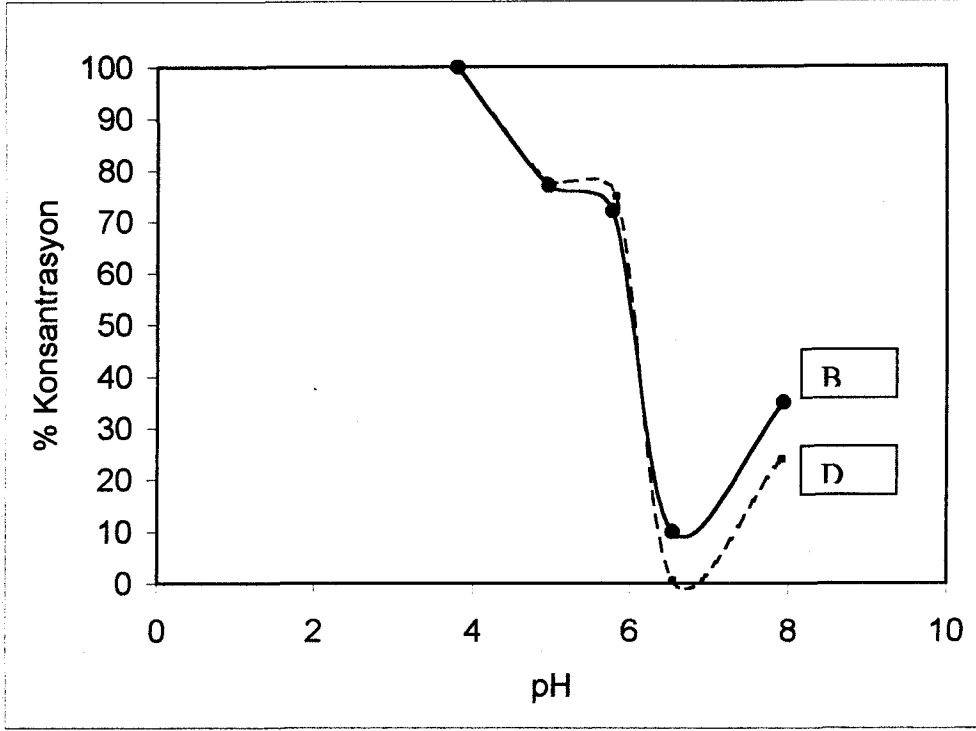
B : Oksin ile reaksiyon veren türlerin toplam konsantrasyonu

B eğrisiyle temsil edilen türler: pH 6,5'e kadar Al^{3+} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$;

pH 6,5'den sonra $Al(OH)_3(aq)$, $Al(OH)_2^+$ ve $Al(OH)_4^-$

C : Çözünmüş tüm yüklü türlerin teorik hesaplamalarla elde edilen toplam konsantrasyonu

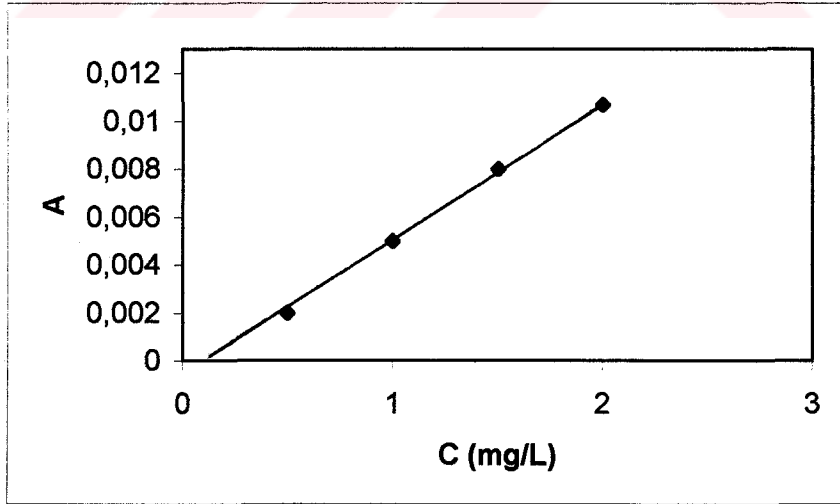
C eğrisiyle temsil edilen türler: Al^{3+} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3(aq)$, $Al(OH)_4^-$



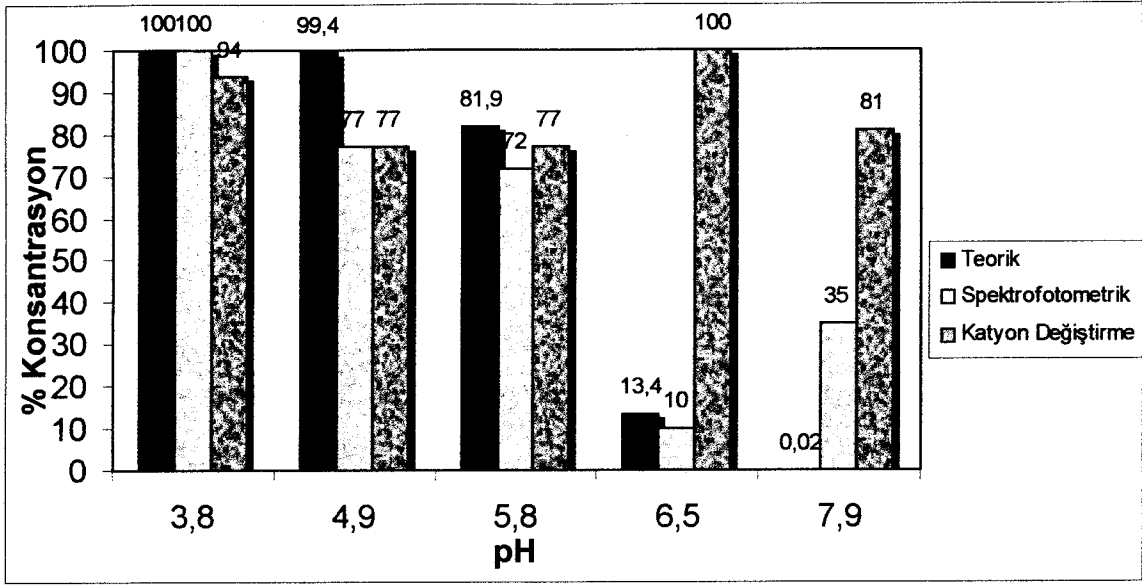
Şekil 6.2 Spektrofotometrik olarak tayini edilen labil alüminyum miktarına beyaz bantlı süzgeç kağıdı ile süzmenin etkisi

B eğrisi : süzülmemiş örnek sonuçları

D eğrisi : süzülmüş örnek sonuçları



Şekil 6.3 FAAS ile Al tayininde oluşturulan ölçü eğrisi, $Y = 5.10^{-3} X - 1,66. 10^{-4}$, $r^2 = 0,9851$
(İstenilen korelasyon gözlenememiştir.)



Şekil 6.4 Farklı yöntemlerle bulunan ve teorik olarak hesaplanan Al fraksiyonlarının karşılaştırılması

Teorik değerler: Katyonik Al-hidroksö kompleksleri
 Spektrofotometrik: Spektrofotometrik yöntemle tayin edilen fraksiyon
 Katyon Değişirme: Katı faz kartuşu ile tayin edilen fraksiyon

Çizelge 2.1 Elementel alüminyum ve bazı bileşiklerinin kimyasal adları ve moleküler formülleri (ATSDR, 1992; Zietz,1995; Hudson vd., 1985)

KİMYASAL ADLAR	CAS NO.*	DİĞER ADLAR	FORMÜL
Alüminyum	7429-90-5		Al
Alüminyum klorür	7446-70-0	Alüminyum triklorür	AlCl ₃
Alüminyum klorohidrat	1327-41-9	Alüminyum klorohidroksit	AlCl(OH) ₂
Alüminyum florür	7784-18-1	Alüminyum triflorür	AlF ₃
Alüminyum laktat	18917-91-4	Alütil	Al (C ₃ H ₅ O ₃) ₃
Alüminyum oksit	1302-74-5	Alfa-alümina, korundon	Al ₂ O ₃
Alüminyum oksit hidroksit	14457-84-2	Diaspor	α-AlO(OH) yada α-Al ₂ O ₃ H ₂ O
Alüminyum oksit hidroksit	1318-23-6	Boehmite	γ-AlO(OH) yada γ-Al ₂ O ₃ H ₂ O
Alüminyum oksit trihidrat	20257-20-9	α-alüminyum trihidroksit	α-Al(OH) ₃ yada α-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
Alüminyum oksit trihidrat	13840-05-6	β-alüminyum trihidroksit	β-Al(OH) ₃ yada β-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
Alüminyum oksit trihidrat	14762-49-3	Gibbsite, hidrargilit, γ-alüminyum trihidroksit	γ-Al(OH) ₃ yada γ-Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
Nitrik asidin alüminyum tuzu	13473-90-0	Alüminyum trinitrat, alüminyum nitrat	Al(NO ₃) ₃
Fosforik asidin alüminyum tuzu	7784-30-7	Alüminyum ortofosfat	AlPO ₄
Sodyum alüminat	1302-42-7		NaAlO ₂ , Na ₂ OAl ₂ O ₃ veya Na ₂ Al ₂ O ₄
Sülfirik asidin alüminyum tuzu	10043-01-3	Alum, alüminyum sülfat	Al ₂ (SO ₄) ₃
Triasetilalüminyum	75-24-1		Al(CH ₃) ₃
2-Propanolün alüminyum tuzu	555-31-7	Alüminyum izopropoksit, alüminyum izopilat	Al(OCH(CH ₃) ₂) ₃

* = Chemical Abstracts Service (Kimya Abstraktları Servisi)

Çizelge 2.2 İçme suyundaki Al sınır değerleri (EHL, 1998)

WHO = World Health Organisation (Dünya Sağlık Teşkilatı)
 EHL = Environmental Health Laboratories (Çevre Sağlık Laboratuvarları)
 EPA = Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
 ECC = European Economic Community (Avrupa Ekonomik Topluluğu)

	WHO	EHL	EPA	EEC
Al (mg/L)	0,2	0,001	0,2-0,5	0,2

Çizelge 6.1 Alüminyumun, Al(OH)_3 (s) ile dengede olan çözünmüş türlerinin farklı pH'lardaki dağılımı

	Al^{3+}	Al(OH)^{2+}	Al(OH)_2^+	$\text{Al(OH)}_3(\text{aq})$	Al(OH)_4^-
pH	% Konsant rasyon				
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

Çizelge 6.2 Alüminyumun, Al(OH)_3 (s) ile dengede olan çözünmüş katyonik türlerinin farklı pH'lardaki toplamının dağılımı

	Al^{3+}	Al(OH)^{2+}	Al(OH)_2^+	$\text{Al(OH)}_3(\text{aq})$	Al(OH)_4^-
pH	% Konsant rasyon				
3,8	100			0	0
4,9	99,5			0,4	0,1
5,8	81,9			5,4	12,7
6,5	13,4			5,85	80,75
7,9	0			0,3	99,7

Çizelge 6.3 pH 5'de sulu fazda oksin reaktifi kullanılarak yapılan bir Al fraksiyonlandırma çalışmalarında, süzmenin etkileri.

A(1): Kozuh'un (1996) çalışmasında süzülmemiş sentetik Al örneklerinde tayin edilen labil Al'un % konsantrasyonu

B(1): Kozuh'un (1996) çalışmasında süzölmüş sentetik Al örneklerinde tayin edilen labil Al'un % konsantrasyonu

A(2): Bu çalışmada süzölmemiş sentetik Al örneklerinde tayin edilen labil Al'un % konsantrasyonu

B(2): Bu çalışmada süzölmüş sentetik Al örneklerinde tayin edilen labil Al'un % konsantrasyonu

pH	A1	B1	pH	A2	B2
4,0	100	100	3,8	100	100
5,0	97,1	97,5	4,9	78	78
6,0	53,1	40,5	5,8	75	72
6,6	27,1	15,2	6,5	10	0,6
7,8	77,9	<Tayin Sınırı	7,9	35	24

Çizelge 6.4 Katyon değiştirici katı faz kartuşu ile alüminyum fraksiyonlandırmasında FAAS ile tayin edilen fraksiyonların değerleri

pH	Toplam Al	Labil olmayan Al	Labil Al
	mg / L		
3,8	4,615±0,153	0,2320±0,0005	4,383±0,153
4,9		1,0320±0,0003	3,583±0,153
5,8		1,0320±0,0002	3,583±0,153
6,5		0,000±0,000	4,615±0,153
7,9		0,8320±0,0006	3,783±0,153

Çizelge 6.5 (a) Arungen Gölü'nden alınan örneklerdeki Al konsantrasyonları (mg / L)

Fraksiyon 1; kaynağında yapılan fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al

Fraksiyon 2; laboratuara taşınmanın hemen ardından yapılan fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al

Fraksiyon 3; bekleme sonrasında yapılan fraksiyonlandırma sonucu elde edilen labil olmayan Al

Tarih (2001)	Al (toplam)	fraksiyon 1	fraksiyon 2	fraksiyon 3
26. Tem	0,006	0,023	0,012	0,006
27. Tem	0,006	0,037	0,014	0,006
31. Tem	0,032	0,031	0,024	0,006
02. Ağu	0,018	0,028	0,055	0,006
06. Ağu	0,008	0,015	0,009	0,006
08. Ağu	0,020	0,025	0,018	0,006
10. Ağu	0,020	0,057	0,022	0,011
10. Ağu	0,022	0,059	0,015	0,008
13. Ağu	0,027	0,063	0,022	0,006
13. Ağu	0,029	0,057	0,027	0,006
05. Eyl	0,014	0,082	0,019	0,007
05. Eyl	0,006	0,036	0,025	0,006
20. Eyl	0,014	0,019	0,018	0,016
26. Eyl	0,025	0,020	0,014	0,009
02. Eki	0,068	0,048	0,049	0,024
03. Eki	0,091	0,020	0,014	0,024
9. Eki	0,100	0,025	0,024	0,036
10. Eki	0,150	0,044	0,027	0,045
11. Eki	0,213	0,035	0,160	0,062

Çizelge 6.5 (b) Birkenes Araştırma Bölgesi'nden alınan dere örneklerindeki konsantrasyonları (mg / L)

Tarih (2001)	Al (toplam)	fraksiyon 1	fraksiyon 2	fraksiyon 3
16. Ağu	0,431	0,361	0,294	0,301
29. Ağu	0,410	0,369	0,303	0,281
03. Eyl	0,379	0,355	0,473	0,250
06. Eyl	0,396	0,316	0,362	0,279
24. Eyl	0,006	0,198	0,201	0,202
28. Eyl	0,352	0,126	0,132	0,124
28. Eyl	0,348	0,141	0,131	0,113
28. Eyl	0,504	0,215	0,168	0,157
28. Eyl	0,320	0,151	0,156	0,144
28. Eyl	0,345	0,135	0,106	0,108

KAYNAKLAR

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1992), "Toxicological Profile for Aluminum and Compounds", (TP-91/01): 136. Atlanta, Georgia.
- Barnes, R. B. (1975), *Chem. Geol.*, 15:177-190.
- Benes, P. ve Steinnes, E. (1974), *Water Res.*, 8: 947-953.
- Berde, M., Clarke, N., Danielsson, L-g., ve Sparen, A. (1994), "Aluminium Speciation: Variations Caused by the Choise of Analytical Method and Sample Storage", *Water Air Soil Pollut.*, 72: 213-233.
- Bertsch, P.M., ve Andersson, M.A. (1989), *Anal. Chem.*, 61:535-539.
- Bloom, P.R. ve Erich, M.S. (1989), *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1:2-27.
- Bohn, H., McNeal, B. ve O'Connor, G. (1979), *Soil Chemistry*, Wiley Interscience, New York.
- Browne, B.A., McColl, J.G. ve Driscoll, C.T. (1990), *J. Environ. Qual.*, 19:73-82.
- Budavari, S. (1989), *The Merck index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, Rahway, New Jersey, (11): 54-60, Merck & Co.
- Bull, K. R. ve Hall, J. R. (1986), "Aluminium in the Rivers Esk and Duddon, Cumbria, and Their Tributaries", *Environ Pollut*, B12: 165-193.
- Campbell, P.G.C., Thomassin, D. ve Tessier, A. (1986), *Water Air Soil Pollut.*, 30:1023-1032.
- Chakrabarti, C.D., Lu, Y., Cheng, J., Back, M.H. ve Schroeder, W.H., (1993), *Anal. Chim. Acta.*, 267:47-64.
- Chow, W. M. (1992), "Behaviour of Aluminium and its Ecological Significance in Natural Waters", Schulhof P ed. IWSA International Workshop on Aluminium in Drinking Water, Hong Kong, 15-17 January 1992. Oxford, London, Blackwell Scientific Publications: 1-10.
- Clarke, N., Danielsson, L-G. ve Sparen, A. (1996), "Analytical Methodology for the Determination of Aluminium Fractions in Natural Fresh Waters", *Pure and Appl. Chem.*, Vol.68, No.8: 1597-1638.
- Courtijn, E., Vandecasteele, C., Yu, Z. Q., Nagels, M. ve Dams, R. (1987), "Determination and Speciation of Aluminium in Acidified Surface Waters", Witters H & Vanderborcht O ed. *Ecophysiology of Acid Stress in Aquatic Organisms: Proceedings of an International Symposium*, Antwerp, 13-16 January 1987. Antwerp, Belgian Royal Zoological Society, 33-44.
- Day, J. P., Barker, J., King, S. J., Miller, R.V., Templar, J., Lilley, J.S., Drumm, P.V., Newton G.W.A., Fifield, L.K., Stone, J.O.H., Allan, G.L., Edwardson, J.A., Moore, P.B., Ferrier, I.N., Priest, N.D., Newton, D., Talbot, R.J., Brock, J.H., Sanchez, L., Dobson, C.B., Itzhaki, R.F., Radunovic, A., ve Bradbury, M.W.B. (1994), "Biological Chemistry of Aluminium Studied Using ²⁶Al and Accelerator Mass Spectrometry", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B92: 463-468.
- Dinman, B.D. (1983), "Aluminium, Alloys and Compounds", Parmeggiani L ed. *Encyclopedia of Occupational Health and Safety*, Geneva, International Labour Organisation, 1: 131-135.

- Driscoll, C.T. (1980), Ph.D. Thesis, Cornell University, U. S. A.): 103-113.
- Driscoll, C.T. (1984), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 16:267-283.
- Driscoll, C.T., Johnson, N.M., Likens, G.E. ve Feller, M.C. (1988), "Effects of Acidic Deposition on the Chemistry of Headwater Streams: A Comparison between Hubbard Brook, New Hampshire, and Jamieson Creek, British Columbia", *Water Resour Res*, 24(2): 195-200.
- Dougan, W.K. ve Wilson, A.L. (1974), *Analyst*, 99:413.
- Dobbs, A.J., French, P., Gunn, A.M., Hunt, D.T.E. ve Winnard, D.A., (1989), *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminium*, (T.E. Lewis, ed., Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, U.S.A.:209-228.
- Duffy, S.J., Hay, G.W., Micklethwaite, R.K., Van Loon, G.W. (1988), *Sci Tot. Environ.*, 76:203-215
- EHL (Environmental Health Laboratories), (1998), *Toward a Global Drinking Water Quality Standart*.
- Fairman, B., Sanz-Medel, A., Collego, M., Quintela, M. J., Jones, P. ve Benson, R. (1994), *Anal. Chim. Acta*, 286:401-409.
- Frank, W.B., Haupin, W.E., Dawless, R.K., Granger, D.A., Wei, M.W., Calhoun, K.J., ve Bonney, T.B. (1985) "Aluminum", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A1: Abrasives to aluminium oxide, 5.
- Friberg L., Andersson, A., Johansson, N., Nordberg, G. and Skerfving, S.,(1990), *National Swedish Environment Protection Board, Report 3823*.
- Goenaga, X., Bryant. R.ve Williams, D.J.A. (1987), "Influence of Sorption Processes on Aluminum Determinations in Acidic Waters", *Anal. Chem*, 59: 2673-2678.
- Goenaga, X. ve Williams, D.J.A. (1988), "Aluminium Speciation in Surface Waters from a Welsh Upland Area", *Environ. Pollut*, 52: 131-149.
- Goenaga, X. ve Williams, D.J.A. (1990), "Determination of Aluminium Speciation in Acid Waters", *Acid Waters in Wales*, Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers: 189-201.
- Goto, K., Ochi, H. ve Okura, T.(1958), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31:783-784. Driscoll, C.T. (1980),
- Grant, L.D., Elias, R., Goyer, R., Nicholson, W. ve Olem, H. (1990), "Indirect Health Effects Associated with Acidic Deposition", Washington, DC, *National Acid Precipitation Assessment Program, (NAPAP Report No. 23): 173*.
- Hanning, A. (1988), *Technic. Lic. Thesis, The Royal Istitute of Technology, Stocholm*.
- Harris, W.R; Berthon, G., Day, J.P., Zatta, P.F. J. (1996), *Toxicol. Environm. Health*, 48: 543.
- Helmboldt, O., Hudson, L.K., Misra, C., Wefers. K., Stark, H ve Danner, M. (1985), "Aluminum compounds, inorganic", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A1: Abrasives to aluminum oxide, 5.
- Helliwell, S., .Batley, G.E., Florence, T.M. ve Lumsden, B.G. (1983), *Environ. Technol. Lett.* 4: 141-144.
- Hem, J.D. ve Roberson, C.E. (1967), "Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution", *Chemistry of Aluminum in Natural Water*, Washington, DC, US Department of Interior, Geological Survey, (Geological Survey-Water Supply Paper No. 1827-A).

- Henshaw, J.M., Lewis, T.E. ve Heithmar, E.M. (1988), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 34: Driscoll, C.T. (1980), 119-135.
- Henriksen, A., Skogheim, O.K. ve Rosseland, B.O. (1984), "Episodic Changes in pH and Aluminium-Speciation Kill Fish in a Norwegian Salmon River Vatten", 40: 255-260.
- Hiraide, M., Tillekeratne, S.P., Otsuka, K. ve Mizuike, A. (1985), *Anal. Chim. Acta*, 172: 215-221.
- Hodges, S.C. (1987), *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 57-64.
- Hudson, L.K., Misra, C. ve Wefers, K. (1985), "Aluminum Oxide", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A1: Abrasives to aluminum oxide, 5th revised ed. Weinheim, Verlag Chemie: 557-594.
- James, B. R., Clark, C. J ve Riha, S.J. (1983), *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 50: 895-900.
- Jones, P. (1991), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 44: 1-10.
- Kennedy, V.C., Zellweger, G.W., ve Jones, B.F. (1974), *Water Resour. Res.*, 10: 785-790.
- Kinraide, T.B. (1991), *Plant Soil*, 134: 167.
- Kochian, L.V. (1995), *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 46: 237.
- Kozuh, N., Milacic, R., Gorenc, B. (1996), "Comparison of Two Methods for Speciation of Aluminium in Soil Extracts", *Annali di Chimica*, 86: 99-113.
- Lawrence, G.B., Driscoll, C.T. ve Fuller, R.D. (1988), "Hydrologic Control of Aluminum Chemistry in an Acidic Headwater Stream", *Water Resour. Res.*, 24(5): 659-669.
- La Zerte, B.D. (1984), *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 41: 766-776.
- Lexen, K. ve Borg, H. (1989), National Swedish Environmental Protection Board Report 3607, Solna, Sweden.
- Lide, D.R. (1991), *C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida, CRC Press: 4/3, 4/41-4/42.
- Lu, Y., Chakrabarti, C.L., Back, M.H., Gregoire, D.C., Schroeder, W.H., Szabo, A.G. ve Bramall, L. (1994), *Anal. Chim. Acta.*, 288: 131-139.
- Lund, W., (1990), "Speciation Analysis-Why and How?", *Frensenius J. Anal. Chem.*, 337: 557-564.
- Lydersen, E. (1990), *Nordic Hydrology*, 21: 175-204.
- Martin, R.B. (1988), "Bioinorganic Chemistry of Aluminium", *Metals Ions in Biological Systems*, Vol. 24, Aluminium and Its Role in Biology, eds Sigel, S., with Sigel, A., Marcel Dekker, Inc., New York: 11-20.
- Menzies, N.W., Bell, L.C. ve Edwards, D.G. (1991), *J. Soil Sci.*, 42: 585-597.
- Morrison, G.M. (1990), *Analyst*, 115: 1371-1373.
- Neal, C. ve Williams, R.J. (1988), "Towards Establishing Aluminium Hydroxy Silicate Solubility Relationships for Natural Waters", *J. Hydrol*, 97: 347-352.
- Neal, C., Reynolds, B., Stevens, P.A., Hornung, M. ve Brown S.J. (1990), "Dissolved Inorganic Aluminium in Acidic Stream and Soil Waters in Wales", Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers: 173-188.
- Parker, D.R. ve Bertsch, P.M. (1992a), "Identification and Quantification of the "Al₁₃" Tridecameric Polycation using Ferron", *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 908-914.

- Noble, A.D., Sumner, M.N. ve Alva, A.K. (1988), *Soil Sci. Am. J.*, 52, 1398
- Parker, D.R. ve Bertsch, P.M. (1992b), "Formation of the "Al₁₃" Tridecameric Polycation under Diverse Synthesis Conditions", *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 914-916.
- Plankey, B.J. ve Patterson, H.H. (1987), "Kinetics of Aluminum-Fulvic Acid Complexation in Acidic Waters", *Environ. Sci. Technol.*, 21: 595-601.
- Priest, N.D., Talbot, R.J. ve Austin J.G. (1995a), "The Bioavailability in Young Adults of Aluminium Ingested in Drinking Water", Harwell, Oxfordshire, AEA Technology (Report No. AEA-TPD-269).
- Priest, N.D., Newton, D., Day, J.P., Talbot, R.J. ve Warner, A.J. (1995b), "Human Metabolism of Aluminium-26 and Gallium-67 Injected as Citrates", *Hum. Exp. Toxicol.*, 14(3): 287-293.
- Rogeberg, E.J.S. ve Henriksen, A. (1985), *Vatten*, 41: 48-53.
- Sanz-Medel, A. (1998), "The Chemical Speciation of Aluminium and Silicon in Human Serum", *Analisis Magazine*, 26, No 6
- Sax, N.I. ve Lewis, R.J.S.R. (1987), *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th ed. New York, Van Nostrand Reinhold Company: 42-51.
- Schecher, W.D. ve Driscoll, C.T. (1987), "An Evaluation of Uncertainty Associated with Aluminum Equilibrium Calculations", *Water Resour. Res.*, 23(4): 525-534.
- Schmid, S., Kördel, W., Klöppel, H. ve Klein, W. (1989), *J. Chromatogr.*, 470: 289-297.
- Schofield, G.L., Galloway, J.N. ve Hendrey, G.R. (1985), *Water Air Pollution*, 26, 403
- Seip, H.M., Müller, L. ve Naas, A. (1984), "Aluminium Speciation: Comparison of Two Spectrophotometric Analytical Methods and Observed Concentrations in Some Acidic Aquatic Systems in Southern Norway", *Water Air Soil Pollut.*, 23: 81-95.
- Seip, H.M., Christophersen, N. ve Sullivan, T.J. (1989), "Episodic Variations in Streamwater Aluminum Chemistry at Birkenes, southernmost Norway", Lewis TE ed. *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum*, Proceedings of the 194th Annual Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, LA, 30 August-4 September 1987. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers Inc.: 159-169.
- Smith, R.W. (1971), *Adv. Chem. Ser.*, Am. Chem. Soc., Washington D.C., U.S.A., 106: 250-279.
- Stokinger, H.E. (1987), *The metals*, Clayton, G.D. ve Clayton, F.E. ed., *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 2A: Toxicology. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, John Wiley and Sons: 1493-1505.
- Stumm ve Morgan (1981), "Metal Ions in Aqueous Solution: Aspects of Coordination Chemistry", *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A., chapter 6: 243-255.
- Tanaka, M. (1954), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 27: 98-102.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G, Muntau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, R. (2000), *Pure App. Chem.*, 72, 1453
- Tipping, E., Woof, C., Backes, C.A. ve Ohnstad, M. (1988a), "Aluminium Speciation in Acidic Natural Waters: Testing of a Model for Al-Humic Complexation", *Water Res.*, 22(3): 321-326.
- Tipping, E., Woof, C., Walters, P.B. ve Ohnstad, M. (1988b), "Conditions Required for the Precipitation of Aluminium in Acidic Natural Waters", *Water Res.*, 22(5): 585-592.

Tipping, E., Backes, C.A. ve Hurley, M.A. (1988c), "The Complexation of Protons, Aluminium and Calcium by Aquatic Humic Substances: a Model Incorporating Binding-Site Heterogeneity and Macroionic Effects", *Water Res.*, 22(5): 597-611.

Tipping, E., Backes, C.A. ve Hurley, M.A. (1989a). "Modeling the Interactions of Al Species, Protons and Ca^{2+} with Humic Substances in Acid Waters and Soils", Lewis, T.E. ed. *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum*, Proceedings of the 194th Annual Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, LA, 30 August-4 September 1987, Chelsea, Michigan, Lewis Publishers Inc.:59-82.

Turner, R.C. (1969), *Can. J. Chem.*, 47:2521-2527.

Wade, K. ve Banister, A.J. (1973), "The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Comprehensive Inorganic Chemistry", Oxford, New York, Pergamon Press, 12: 993-1036.

WHO (World Health Organisation), *Environmental Health Criteria* 194,1997.

Wefers, K. ve Bell, G.M. (1972), "Oxides and Hydroxides of Aluminum", East St. Louis, Illinois, ALCOA (Aluminium Company of America), Research Laboratories (Technical Paper No. 19).

Wicstrom T., Clarke N., Derome, K., Derome, J. ve Rogeberg, E. (2000), "Comparison Study of Five Analytical Methods for the Fractionation and Subsequent Determination of Aluminium in Natural Water Samples", *J. Environ. Monit.*, 2:171-181.

Wild, A. ed. (1988), *Russell's Soil Conditions and Plant Growth*, 11th ed. Harlow, Longman Scientific & Technical.

Willet, I.R. (1989), *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1385-1391.

Zietz, J.R. (1985), "Aluminum Compounds, Organic", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A1: Abrasives to aluminum oxide, Weinheim, Verlag Chemie: 543-556.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	31.05.1978	
Doğum Yeri	Ankara	
Lise	1989-1996	Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi
Lisans	1996-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı
Doktora	2002-Kabul edildi	Oregon Eyalet Üniversitesi Fen Bilimleri Fak. Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

2000-2001	Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi
2002-Kabul edildi	Oregon Eyalet Üniversitesi Fen Bilimleri Fak. Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi