

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM KAPLARDAN YEMEKLERE VE DİĞER YİYECEKLERE
GEÇEN ALÜMİNYUM MİKTARININ BELİRLENMESİ VE
DEĞERLENDİRİLMESİ

Mehmet GÜNEŞ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN TAYYİN MERKEZİ

114336

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

114336

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM KAPLARDAN YEMEKLERE VE DİĞER YİYECEKLERE
GEÇEN ALÜMİNYUM MİKTARININ BELİRLENMESİ VE
DEĞERLENDİRİLMESİ

Mehmet GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından
desteklenmiştir (FÜNAF-Proje No:451)

ELAĞİĞ - 2001

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM KAPLARDAN YEMEKLERE VE DİĞER YİYECEKLERE GEÇEN
ALÜMİNYUM MİKTARININ BELİRLENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

MEHMET GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)	(İmza)	(İmza)
Danışman	Üye	Üye
Doç.Dr. Mehmet YAMAN		

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Kurulu'nun .../.../..... tarihi ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ALÜMİNYUM KAPLARDAN YEMEKLERE VE DİĞER YİYECEKLERE
GEÇEN ALÜMİNYUM MİKTARININ BELİRLENMESİ VE
DEĞERLENDİRİLMESİ****Mehmet GÜNEŞ****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Ana Bilim Dalı****2001, Sayfa: 47**

Bu çalışmada, kullanılmış alüminyum kap, yeni alüminyum kap, borcam kap, teflon kap, alüminyum folyo kap, toprak kap, çelik kap, kalaylanmış bakır kap içerisinde farklı yemekler pişirilmiştir. Yemeklere geçen Al miktarı alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Yine aynı şekilde farklı kaplarda yoğurt mayalanmış, yoğurdun bir kısmı ekşimeye bırakılıp, daha sonra yoğurda geçen Al miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Kullanılmış alüminyum kapta pişen yemekte Al miktarının fazla olduğu gözlenmiştir. Borcam kapta pişen yemekte Al miktarının en az olduğu görülmüştür. Aynı şekilde salça kullanılan ikinci yemekte, yemeğe geçen Al miktarı artmıştır. Bunun sebebi olarak da salçanın asidik bir özellik taşımasıdır.

Yemekte olduğu gibi kullanılmış alüminyum kaplarda mayalanan yoğurtlarda da Al miktarının çok fazla olduğu görülmüştür. Ekşi yoğurtlarda bu miktar daha da artmıştır. En az Al miktarı ise cam kapta mayalanan yoğurtta gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyumun Tayini, Yoğurt ve Yemek Analizleri, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.

ABSTRACT**Master Thesis****DETERMINATION AND EVALUATION OF THE AMOUNT OF ALUMINIUM
CONTAINED IN THE MEAL AND OTHER FOODS COOKED IN THE
ALUMINIUM UTENSILS****Mehmet GÜNEŞ****Firat Universty****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****2001, Page: 47**

In this study, different Turkish meals were cooked in utensils made from old Al utensil, new aluminium utensil, clay utensil, aluminium folyo utensil, steel utensil, PTFE utensil, glass with boron utensil and tinned copper utensil. Then the Al concentrations in meals were determined by flame atomic absorption spectrometry.

Yoghurt was also fermented in different utensils, described above. In addition, yoghurt was made sour in described utensils and Al concentrations in all the yoghurt samples were determined by flame atomic absorption spectrometry.

The increased Al concentrations were found in the meals cooked in old aluminium utensils and this increase was high when tomato sour was used. This is attributed to the acidity of tomato sour. The less Al concentrations were found in the meals cooked in glass with boron utensils.

The increased Al concentrations were also found in the yoghurt samples fermented in old aluminium utensils. This increase was very high when the yoghurt was made sour. The less Al concentrations were found in the fermented yoghurt utensils.

Key Words: Aluminium Determination, Analysis of Meals and Yoghurt, Atomic Absorption Spectrometry.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya beni yönlendiren, çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve anlayışını esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Mehmet YAMAN' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün olanaklarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Misir AHMETZADE'ye teşekkür ederim.

Ayrıca yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım İsmail AKDENİZ'e ve Sezgin BAKIRDERE'ye teşekkür ederim.

Mehmet GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	IX
ÇİZELGELER	X
KISALTMALAR	XI
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1.Biyolojik Madde-Alüminyum İlişkisi	3
2.2.Alüminyum un Zehirleyici Etkisi	4
2.3.Çeşitli Örneklerde Alüminyum Tayini İçin Yapılan Çalışmalar.....	5
2.3.1. Zenginleştirme İle Yapılan Çalışmalar.....	5
2.3.2. Diğer Yöntemlerle Yapılan Çalışmalar.....	6
2.4. Eser Elementlerde Kirlenme ve Kayıplar.....	6
3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	8
3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması	8
3.2. Atomik Spektroskopi.....	8
3.3. Absorpsiyonun Esasları.....	9
3.4. Analiz Hattı Seçimi	11
3.5. Alevdeki Atomların Spektroskopik Davranışları	12
3.6. Alev Spektroskopisinin Türleri	12
3.7. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri	12
3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	13
3.8.1. Atomik Soğurum Ölçümü.....	13
3.9. Atomik Spektroskopisinin Düzenegi.....	14
3.9.1. Işık Kaynağı	15
3.9.2. Atomlaştırıcı.....	16
3.9.2.1. Alev	17

3.9.2.2. Sloted Tube Atom Trap (Atom Tutucu Delikli Tüp) - STAT.....	19
3.9.2.3. Alevde Atomlaşma Mekanizması ve Kimyasal Tepkimeler.....	21
3.9.2.4. Elektrotermal Atomlaştırıcılar.....	21
3.9.2.5. Grafit Atomlaştırıcı	22
3.9.3. Monokromatör ve Filtreler	24
3.9.4. Dedektör ve Göstergeler	24
3.10. Atomik Soğurum Spektroskopisinde Girişimler	25
3.10.1. Fiziksel Girişimler	26
3.10.2. Kimyasal Girişimler	26
3.10.3. İyonlaşma Girişimleri.....	27
3.10.4. Spektral Girişim	28
3.10.5. Zemin Girişimi	28
3.11. Analitik Teknikler	28
3.11.1. Çalışma Eğrisi	28
3.11.2. Standard İlave Yöntemi.....	29
3.11.3. Doğruluk.....	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
4.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	30
4.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler.....	30
4.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	30
4.4. Yemek Örneklerinin Pişirilmesi ve Çözünürleştirilmesi	31
4.5. Yoğurt Mayalanması ve Çözünürleştirilmesi	31
4.6. Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi	31
4.7. Girişim Çalışmaları	32
4.8. Yemek Analizleri	35
4.9. Yoğurt Analizleri.....	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
6. KAYNAKLAR	38
7. EKLER.....	40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Atomik Rezonans Hat Soğurumu	14
Şekil 3.2. Atomik Soğurum Spektrometresinin Düzenegi.....	14
Şekil 3.3. Oyuk Katot Lambası	15
Şekil 3.4. Atomik Soğurumda Kullanılan Başlıklar	19
Şekil 3.5. Sloted Tube Atom Troper (Atom Tutucu Delikli Tüp) - STAT	20
Şekil 3.6. Grafit Tüp	24
Şekil 3.7. Fotoçoğaltıcı Tüp.....	25
Şekil 4.1. Alüminyum İçin Kalibrasyon Grafiği	32
Şekil 4.2. 40 ppm'lik Al^{+3} Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda SO_4^{-2} Çözeltisi Eklendiğinde Oluşan Absorbans Grafiği	33
Şekil 4.3. 40 ppm'lik Al^{+3} Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Ca^{+2} Çözeltisi Eklendiğinde Oluşan Absorbans Grafiği	33
Şekil 4.4. 40 ppm'lik Al^{+3} Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Fe^{+2} Çözeltisi Eklendiğinde Oluşan Absorbans Grafiği	34
Şekil 4.5. 40 ppm'lik Al^{+3} Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Cl^- Çözeltisi Eklendiğinde Oluşan Absorbans Grafiği	34
Şekil 4.6. 40 ppm'lik Al^{+3} Çözeltisine Değişik Konsantrasyonlarda Mg^{+2} Çözeltisi Eklendiğinde Oluşan Absorbans Grafiği	35

TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. İnorganik Kaplardaki Safsızlıklar	7
Tablo 2.2. İnorganik Eser Analizlerde Kullanılan Kapların Özellikleri	7
Tablo 3.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması	9
Tablo 3.2. Bazı Elementlerin N_i / N_o Oranlarının Sıcaklıkta Değişimi	11
Tablo 3.3. AAS' de Kullanılan Bazı Alevlerin Sıcaklıkları ve Alev Hızları....	18
Tablo 3.4. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması	21
Tablo 4.1. Çeşitli Kaplarda Pişirilen Yemeklere Geçen Al Miktarı	36
Tablo 4.2. Çeşitli Kaplarda Mayalanan Yoğurtlardaki Al Miktarı	36



ÇİZELGELERİN LİSTESİSayfa No

Çizelge 3.1. Atomik Spektroskopinin Sınıflandırılması.....	8
Çizelge 3.2. Alevli AAS’ de Örneğin Atomlaştırıcıya Kadar İzlediği Yol.....	23



KISALTMA VE SEMBOLLER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
ATP ase	: Adenin Tirfosfat Enzimi
ETA	: Elektro Termal Atomlaşma
FAFS	: Alev Atomik Floresans Spektrometresi
FAES	: Alev Atomik Emisyon Spektrometresi
FAAS	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Fluor.	: Flurometri
gr	: Gram
MIBK	: İzobütil Metil Keton
μ gr	: Mikro gram
M	: Molar
ml	: Mililitre
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi
PAN	: 1-(2-Piridilazo)-2-naftol
Spek .	: Spektrometre
STAT	: Slotted Tube Atom Tropper (Çift Yarıklı Tüp)
XRF	: X ışını Floresans Spektrometresi
$\bar{X}$	: Ortalama
s	: Standart Sapma

1. GİRİŞ

Alüminyum diğer metallere oranla yeryüzü kabuğunda silisyum ve oksijenden sonra en çok bulunan metaldir. Alüminyum volkanik kayaların % 8,13'ünü teşkil eder. Oksijene karşı olan büyük ilgisi, bu elementi serbest halde tabiatta olmasını engeldir. Her ne kadar yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ise de aktif olan alüminyum rutubet ve havadan etkilenmez. alüminyum bu şekilde atmosferik korozyona karşı dayanıklılığı metalin yüzeyinde korozyona karşı dayanıklı bir oksit tabakasının teşekkül etmesindendir. Alüminyum metali bir çok asit çözeltilerinde çözünürse de nitrik asit ve diğer kuvvetli oksitleyicilerde çözünmez. Fakat sıcakta nitrik asit şiddetli olarak tesir eder.

Al çevre sularında eser miktarda bulunur. Örneğin deniz suyundaki konsantrasyonu 10 ngr/ml düzeyinde iken, nehir sularında Al konsantrasyonu 10 ngr/ml den birkaç µgr/ml 'ye kadar değişir. Daha yüksek konsantrasyonlar, suda yaşayan bitki ve hayvanlar için toksiktir. İnsanlarda yüksek konsantrasyonda Al, sürekli diyaliz makinesine bağlanan böbrek hastalarında kemik gelişiminin kusurlu olmasına (diyaliz asteodystrophy) ve bunamaya sebep olduğu belirtilmiştir. Alzheimer hastalığında da yüksek Al konsantrasyonunun rol aldığından şüphelenilmektedir. Özellikler ileri yaşlarda ortaya çıkan ve kesin bir tedavisi olmayan Alzheimer hastalığı günümüzde önemli bir hastalıktır. Beyin hücreleri yavaş ölür. Felç ve ölümle sonuçlanabilir. Bu hastalıkta en önemli rolü beyinde biriken Al atıklarının olduğu sanılıyor.

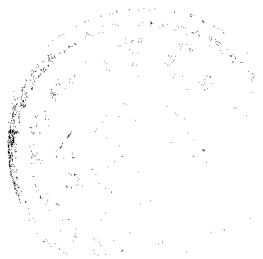
Ayrıca içme sularında müsaade edilen maksimum Al içeriği 0,2 µgr/ml 'dir. Alüminyum diyaliz sıvılarındaki ideal konsantrasyonu 10 ngr/ml'den küçük olmalıdır ve 30 ngr/ml 'yi aşmamalıdır. İnsan vücut sıvılarının Al içeriği yaklaşık 10 ngr/ml düzeyindedir.

Literatürde, alüminyum tayini için indüktif bağlantılı plazma optik emisyon spektrofotometresi (ICP-OES), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ETAAS), nötron aktivasyon analiz (NAA) gibi farklı enstrümental teknikleri içeren birkaç metot belirtilmiştir. NAA, Al analizleri için çok duyarlıdır. Fakat Al pikinin analiz boyunca Na^+ ve Cl^- iyonları tarafından maskelenmesi ile, fosfor ve silisyumun Al'a dönüşmesi ve ^{28}Al 'ın kısa yarı ömründen dolayı dezavantajlara sahiptir. (Weisel ve ark., 1984). ETA-ASS yüksek duyarlılığından dolayı günümüzde özellikle biyolojik örneklerde alüminyum tayini için tercih edilen bir tekniktir. Ancak örneklerin yüksek klor içeriklerinden doğan zorluklar ve toz parçacıklarından kirlenmeyle meydana gelen blank (kör) değerleri bu yöntemin dezavantajıdır (Gardiner ve ark., 1987). Bazı araştırmacılar ICP-OES'yi kullanarak 3 ngr/ml alüminyumunu tayin etmeyi başardılar (Muras ve ark., 1985). Ancak diğer bazı araştırmacılar bu yöntemin 20 ngr/ml'nin altındaki konsantrasyonlarda yeterli

olmadığını buldular (Koch ve ark., 1989; Garcia ve ark., 1990). Ayrıca yüksek Ca konsantrasyonu içeren örnekler ICP-OES’de ciddi spektral interferanslara neden olabilir ve bu problemin giderilmesi için iyi bir zemin düzeltici sistem gereklidir.

Bu çalışmada mutfakta kullanılan yemek kaplarında çeşitli yemekler pişirilmiş, pişirmeden önce ve sonra alınan örneklerde Al tayinleri yapılmış ve yemeğe geçen Al miktarı belirlenmiştir. Ayrıca bu kaplarda yoğurt mayalanmış ve yoğurda geçen Al miktarı belirlenmiştir.

Bu çalışmada örnekler önce fırında kül edilip gerekli işlemler yapıldıktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz yapılmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyolojik Madde – Alüminyum İlişkisi

Alüminyum yer kabuğunda en çok bulunan üçüncü element olmasına rağmen, bitki ve hayvan dokularında düşük konsantrasyonlardadır ve az biyolojik öneme sahiptir. İnsanların yediği çoğu sebzelerde 0,5-5,0 ppm arasında yüksek alüminyum konsantrasyonları belirtilmiştir. Son bir çalışmada, meyvelerin alüminyum içeriğinin bir alandan diğerine ve örnekten örneğe çok değiştiği gözlenmiştir. Elma, armut türü meyvelerde genellikle Al konsantrasyonu 0,1-0,2 ppm' den daha düşüktür. Fakat çilek, kiraz gibi yemişlerin zararsız ve kabuksuz yumuşak meyveleri ile sert çekirdekli meyvelerde çok daha yüksektir (2-4 ppm alüminyum, taze örnekler için).

Alüminyumun insan için gerekli olup olmadığına dair sonuçlar bulunamamıştır. Ancak çocuklarda ve yetişkinlerde olumsuz sonuçlar rapor edilmiştir. Kuzey Amerika'da bir normal yetişkinin yiyecek ve içeceklerden aldığı ortalama alüminyum, yiyeceklerde 28 günün üzerinde 36.4 mgr/gün olarak ve aynı periyot süresince günlük dışkılarda 41,9 mgr olarak bulmuşlardır (ortalama idrarla boşaltılan yalnız 0,05 mg/L'dir).

Tipton ve arkadaşları iki erişkin üzerinde (Biri erkek, biri dişi) 30 günlük bir periyotta çalışmışlar ve günlük ortalama alınan alüminyumun 22 mgr olduğunu, ortalama dışkı ile boşalan alüminyumun (sadece idrarla 1 mgr/gün) 45 mg/gün'den daha az olmadığını bulmuşlardır (Underwood, 1971).

Hayvan doku ve sıvıların alüminyum içeriği için veriler aşırı derecede uyumsuzdur. İnsan akciğerinde 20-60 ppm ve daha yüksek alüminyum olduğu ileri sürülmüştür. Ancak atmosferik toz bulutunun tenneffüsünden toplanmasıyla yaşlıların bu organında alüminyum düzeyi artmaktadır. Yapılan çalışmalarda insan dokularında alüminyum konsantrasyonunu tayin edilmiş ve yapılan analizlerde insan saçında alüminyum konsantrasyonu 1,2-9,2 ppm arasında değişti ve ortalama 4 ppm olduğu gözlenmiştir.

İnsan kan serumunun 536 örneği için ortalama 0,17 µgr/ml (0,09-0,5) alüminyum düzeyini tespit edilmiştir. Bütün insan kanı için bulunan ortalama 0,13 µgr/ml alüminyum düzeyine bu çok uymaktadır. Çitlik hayvanlarının ve diğer türlerinin kanında alüminyum konsantrasyonuna ilişkin çalışmaya rastlanmamıştır. İnek sütlerinin alüminyum içeriğinde aydan aya önemli değişimler olmaktadır. Normal diyet durumlarında 18 inneğin sütü için ortalama $0,7 \pm 0,9$ µgr/ml olarak bulunmuş ve ayrı bir çalışmada, 0,15'den 0,97 µgr/ml'ye değişen ortalama 0,5 µgr/ml olarak gözlenmiştir.

Bitkilerde, hayvanlarda ve mikroorganizmalarda alüminyumun icra ettiği hiçbir temel fonksiyon kesin olarak ispatlanmamıştır. Bitkilerin büyümesi üzerine alüminyumun önemli etkisi olduğu Hutchinson tarafından 1945'de yaptığı derlemede belirtilmiştir. Sonradan su kültür deneylerinde arpa hariç, yulaf ve çavdar tanelerinin birkaç çeşit bitki türlerinin gelişiminde alüminyumun uyarıcı etkisi rapor edilmiştir. Fareler için Al'u eksik olan diyet üretimi zor olmuştur. Hove ve arkadaşları deneylerden eğer fareler için alüminyum bir ihtiyaç ise, bu ihtiyaç günlük bir μgr ' dan daha az olabileceğini belirtmişlerdir. alüminyum hücre içindeki siksinik dehidrogenesis-siklokrom C sistemiyle ilgilidir ve bu metalin siklokromat C ve siksinik dehidrogenez arasındaki reaksiyonun katalizlediğini bilinmektedir. Ancak alüminyum bu reaksiyonla yaşayan canlı vücudundaki bir başka enzim sistemiyle ilgili olup olmadığı bilinmemektedir.

2.2. Alüminyumun Zehirleyici Etkisi

Son yıllarda alüminyumun çeşitli biyolojik fonksiyonları bozduğundan şüphelenilmesi nedeni ile biyolojik ve çevre örneklerinde eser düzeydeki alüminyumun tayinine büyük önem verilmektedir. Alzheimer hastalığı gibi çeşitli nörolojik hastalıklar ile bu hastalıkların dokularında bulunan yüksek alüminyum arasındaki potansiyel ilişki gıda, içme suyu, kronik böbrek hastalarında diyaliz sıvısında alınan alüminyuma dikkatleri çekmiştir. Bu nedenlerle Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) gıdalarla ilgili uzmanlar komitesi, erişkin bir kimsenin hastalık alabileceği alüminyumun 7.0 mg/kg olarak belirlemiştir.

Ülkemizde eskiden beri alüminyum kapların mutfakta kullanılması ve bugün hala kullanılıyor olması bu kaplardan yemeğe geçen alüminyum miktarının belirlenmesini gerektirmektedir. Alüminyumun bu tehlikeli etkileri nedeniyle daha önce laboratuvarımızda süt ve kola gibi içeceklerdeki alüminyum konsantrasyonları tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar uluslararası dergilerde yayınlanmıştır (Yaman, 1998).

Özellikle ileri yaşlarda ortaya çıkan ve kesin tedavisi olmayan Alzheimer hastalığı günümüzde önemli bir hastalıktır. Beyin hücreleri yavaş yavaş ölür ve insanı felce götürür. Ölüme de yol açabilir. Bu hastalıkta en önemli rolü alüminyum artıklarının beyinde birikerek biyolojik fonksiyonları bozması olduğu düşünülüyor.

Dünyada bu hastalığa uğramış milyonlarca kişi olduğu sanılıyor. Son zamanlarda ölümden sonra yapılan otopsilerde beyinlerinde aşırı miktarlarda alüminyuma rastlandığı belirtilmiştir. Sebep ise alüminyum artıklarının beyinde birikmesidir. Hastalığın gelişmesi üç

aşamada olur. Birinci safhada gözden kaçan küçük unutkanlık ve kelimeleri bulma zorlukları ile ortaya çıkar. Hastalar bu safhada günleri, yeni isim ve yüzleri aklında tutamıyor, yabancı bir ortama uyum sağlamakta eskiye oranla zorluk çeker. Örneğin alışveriş yapmak için girdiği marketten ne alacağını unutmak veya yanlış otobüse binme olayı gittikçe sıklaşır.

Alzheimer hastalığına yakalanmış bir insan, çekilen tomografisinde beyinin minik alüminyum tuzlarının meydana getirdiği taşlar ve geniş boşluklarla kaplı olduğu görülmüştür. Bu hastalarda normal sağlıklı insanların beyinlerine oranla 10 kat alüminyum biriktiği görülmüştür.

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

2.3. Çeşitli Örneklerde Alüminyum Tayini İçin Yapılan Çalışmalar

2.3.1. Zenginleştirme ile yapılan çalışmalar

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

Bond ve Nagaosa (1985), biyolojik örneklerde ve diğer örneklerde Al, Cu, Fe ve Mg'un 8-kinolin komplekslerini yüksek performans sıvı kromatografisi ile elektrokimyasal ve spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir.

Narayanan ve ark. (1989), kalsiyum glukonatadan alüminyum kelatlayıcı iyon değiştiricilerle zenginleştirerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir.

Pereira ve ark. (1987), biyolojik örneklerde, diyaliz sularında ve musluk suyunda iyon değiştirilmesi ile AAS ve ICP-AES ile alüminyum tayin etmişlerdir. Yine Pereiro ve ark (1990) diyaliz sularındaki alüminyumun reçineler üzerinde ön deriştirme, AAS ve ICP-AES ile tayin etmiştir.

Mohammed ve ark. (1992), nehir ve deniz suyundaki alüminyum immobilize edilmiş 8-Hidroksikinolinle zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir.

2.3.2. Diğer yöntemlerle yapılan çalışmalar

Anderson ve Reimert (1986), düzeltilmiş-Zeeman AAS ile insan doku ve vücut sıvılarında alüminyumunu tayin etmişlerdir.

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

Browne ve Drucell (1993), doğal sulardaki Al bileşiklerinin kimyasını araştırmışlardır.

Taylor (1988), biyolojik örneklerde alüminyumun ölçülmesi için referans materyaller üzerine çalışmıştır.

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

Nordahi ve ark. (1990), insan biyopsi ve mezarlık örneklerinde katı örnekleri tüp içine koyarak direkt ETAS ile alüminyumunu tayin etmişlerdir.

Michiel ve ark. (1990), beyin dokusunda alüminyum analizi için ETAS-AAS metodunu kullanmışlardır. Ayrıca Xu ve ark. Da (1992), ETAS ile insan beyin dokusunda alüminyumunu tayin etmişlerdir.

2.4. Eser Element Analizlerinde Kirlenme ve Kayıplar

Eser analizlerde bilhassa zenginleştirme tekniklerinin kullanımında karşılaşılan birçok problem arasında en önemlisi kirlenmeler ve kayıplardır. Kesin ve doğru analitik sonuçlar elde etmek için bunların kontrolü gereklidir (Adeloju and Bond, 1985; Mizuike, 1983). Kirlenme ve kayıpların önemli bir kaynağı olarak kullanılan kaplar gelir. Kullanılacak kap seçiminde kimyasal bileşim, kimyasal mukavemet, termal kararlılık, geçirgenlik, adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları ve fiyat göz önünde bulundurulmalıdır. Tablo 2.1'de inorganik kap örneklerindeki safsızlıklar verilmiştir (Mizuike, 1983).

Tablo 2.2'de inorganik eser analizlerde genellikle kullanılan kapların maksimum dayanma . sıcaklıkları ve kimyasal maddelere karşı dayanma güçleri verilmiştir (Mizuike, 1983).

Tablo 2.1. İnorganik Kaplardaki Safsızlıklar

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

Tablo 2.2. İnorganik Eser Analizlerde Kullanılan Kapların Özellikleri

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

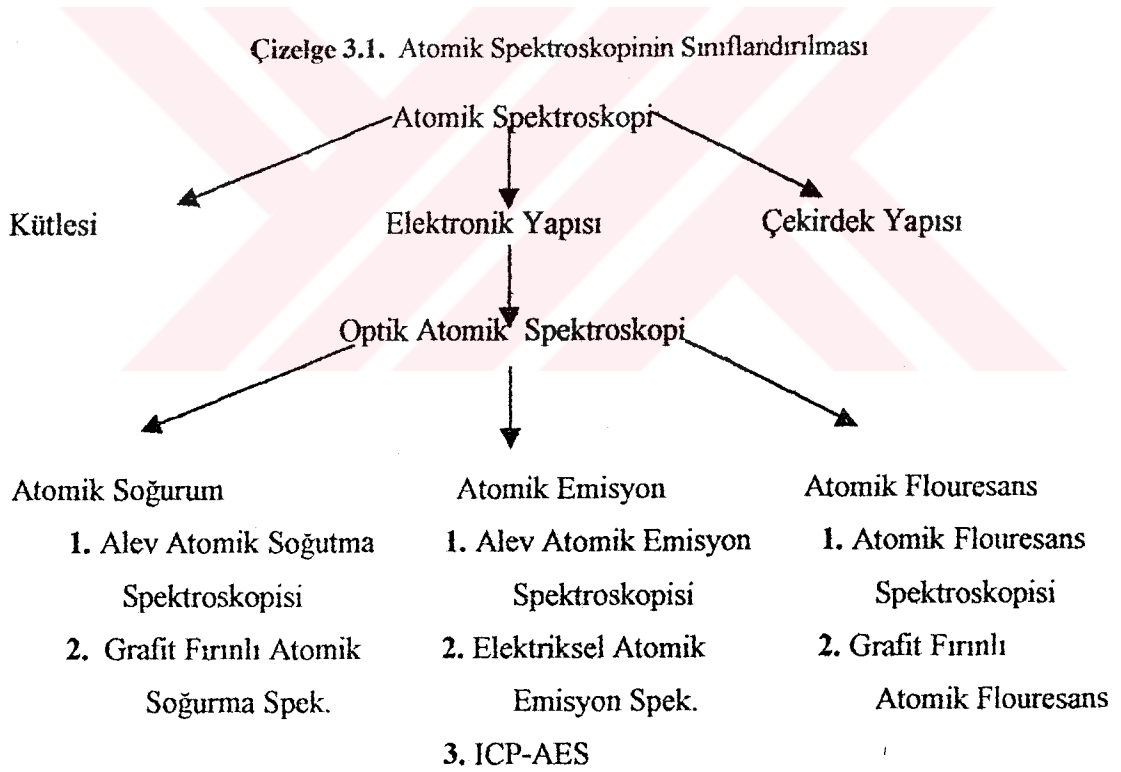
Bütün bunlar dikkate alınarak kullanılacak kapların seçiminden sonra kapların uygun temizleme reaktifleri ile yıkanması gerekir.

Kirlenme ve kayıpların önemli diğer bir kaynağı kullanılan reaktiflerden gelen kirliliklerdir.

3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayılım (Emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem “Spektroskopi” olarak tanımlanır (Güçer, 1986). Madde safken, elementlerde yapı taşları atom, bileşiklerde molekül olduğundan, Spektroskopiye de “Atomik” ve “Moleküler” olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Çizelge 3.1. de atomik spektroskopinin sınıflandırılması verilmiştir.



3.2. Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X ışını morötesi veya görünür bölge ışınının soğurma ve yayılımı ilkesine dayanır. Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlara ayrışmasıyla elde edilir. Bileşiği

oluşturan moleküller, bir işlemle bozularak atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristik olup birbirinden farklı dalga boylarında ve genişliği birkaç $\text{\AA}$ dur. Bu dalga boylarından her birine, atomun hattı denir.

Gaz içerisinde molekül ve kompleks iyonlarının bulunmadığı ortamda sadece atomlar bulunduğundan bağ dönme hareketleri olmadığından band spektrumu gözlenemez. Böylece hatlar bağıl olarak sadece az sayıdaki geçişlere karşılık gelir.

Tablo 3.1. Atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir (Skoog and West, 1975). Bu yöntemler hızlı, kolay, büyük duyarlık, geniş uygulanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arsında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir. Genellikle duyarlıkları ppm ile ppb arasındadır. Atomik spektroskopik yöntemde bir analiz çoğu kez birkaç dakikada tamamlanabilir .

Tablo 3.1. Atomik Spektral Metotların Sınıflandırılması

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon Kaynağı	Numunenin Verilişi
Ark spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektrod. konur.
Kıvılcım spektroskop.	Elektrik kıvılcımı	Kıvılcımdaki örnek	Örnek elektrod. konur.
Alev emisyon veya Atomik emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Atomik flouressans	Alev	Bozunma lambası	Örn. Çöz. aleve püs.
X ışınlan flouressans	Gerekmez	X ışınlan tüpü	Örn. x ışınlar. tut.
Soğurma Yöntemleri			
Alev soğurma veya Atomik soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
Alevsiz soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıt. yüz. püs.
X ışınları soğurma	Gerekmez	X ışınları tüpü	Örnek x ışın. tutulur

3.3. Absorpsiyonun Esasları

Atomik soğurum spektrumun ilk temel prensipleri 1860 gibi çok uzun yıllar önce saptanmıştır (Kurchhoff, 1860; Elwell, 1975). Daha sonra Walsh (1957), tarafından (Kahn, 1968'den) ilk olarak ortaya kondu ve 1955 yılından sonra geliştirilerek modern bir alet

haline getirildi. 1960 yılında ise ticari bir alet olarak piyasaya sürüldü. Bundan böyle laboratuvarlarda bir çok alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Çözeltilerdeki metallerin tayini için yaş metotların yerini almıştır. Atomik soğurma spektrometresi ile 60-70 kadar iz seviyedeki metallerin miktarı tayin edilebilmektedir (Thomshon and Reynolds, 1978).

Kuantum mekanik kuramına göre $h\nu$ enerjili foton, atom tarafından soğurulursa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronları uyarılır. Daha sonra yüksek enerjili düzeye geçer, geçiş için gerekli enerji (Kunç, 1986).

$$E_i - E_o = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

eşitliği ile verilmektedir.

E_i = Uyarılmış seviyedeki enerji

E_o = Temel seviyedeki enerjisi

h = Plank sabiti

ν = Fotonun frekansı

c = Işık hızı

λ = Fotonun dalga boyu

Soğurulan foton tek dalga boyundadır (monokromatik). Bu dalga boyu atomik hat olarak isimlendirilir. Soğurulan ışığın şiddeti Lambert-Beer yasasına göre,

$$I = I_o e^{-k_\nu l} \quad (2)$$

eşitliği ile verilmektedir.

I = Örnekten çıkan ışık şiddeti

I_o = Gelen ışık şiddeti

k_ν = ν frekanstaki soğurum katsayısı

l = Soğurum ortamının uzunluğu

(2) eşitliğinin her iki tarafın logaritmasını alıp düzenlersek,

$$A = \log I_o/I = 0,4343 k_\nu l \quad (3)$$

şeklini alır.

Burada A 'ya soğurum, k_ν frekansı ise; atom sayısına ait hat genişliğini belirleyen fiziksel olaylara (Doppler ve Lorenz genişlemesi gibi) ortamdaki atom sayısına ve hat osilatör kuvvetine bağlıdır.

3.4. Analiz Hattı Seçimi

Atomik soğurum spektrometresinde atom buharı elde etmek için alev, grafit fırın gibi atomlaştırıcılar kullanılmaktadır. Atomlaşma sıcaklığı 2000-3000 °C arasındadır. Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı atomların uyarılması söz konusu ise de, bu sıcaklık aralığında büyük oranda temel seviyede bulunur.

Herhangi bir i seviyesindeki uyarılmış atomların sayısı Boltzman eşitliği ile verilmektedir.

$$N_i = N_0 g_i / g_0 e^{-E_i/kT} \quad (4)$$

N_i = Uyarılmış seviyedeki atom sayısı

N_0 = Temel seviyedeki atom sayısı

g_i = i seviyedeki statistik ağırlık

g_0 = Temel seviyedeki statistik ağırlık

E_i = i seviyedeki uyarma enerjisi

k = Boltzman sabiti

(4) eşitliğinden görüldüğü gibi herhangi bir i seviyede uyarılmış atom sayısı, T 'ye ve E 'ye bağlıdır. Tablo 3.2. de bazı elementlerin N_i/N_0 oranlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir (Kunç, 1986).

Tablo 3.2. Bazı Elementlerin N_i/N_0 Oranlarının Sıcaklıkla Değişimi

	Hat ($\text{\AA}$)	G_i/g_0	$E_i(\text{eV})$	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs	8521	2	1,46	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Ca	4227	3	2,93	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Na	5891	2	2,11	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Zn	2139	3	5,80	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

3.5. Alevdeki Atomların Spektroskopik Davranışları

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

3.6. Alev Spektroskopisinin Türleri

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

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

3.7. Atomik Soğurum ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri

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

3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

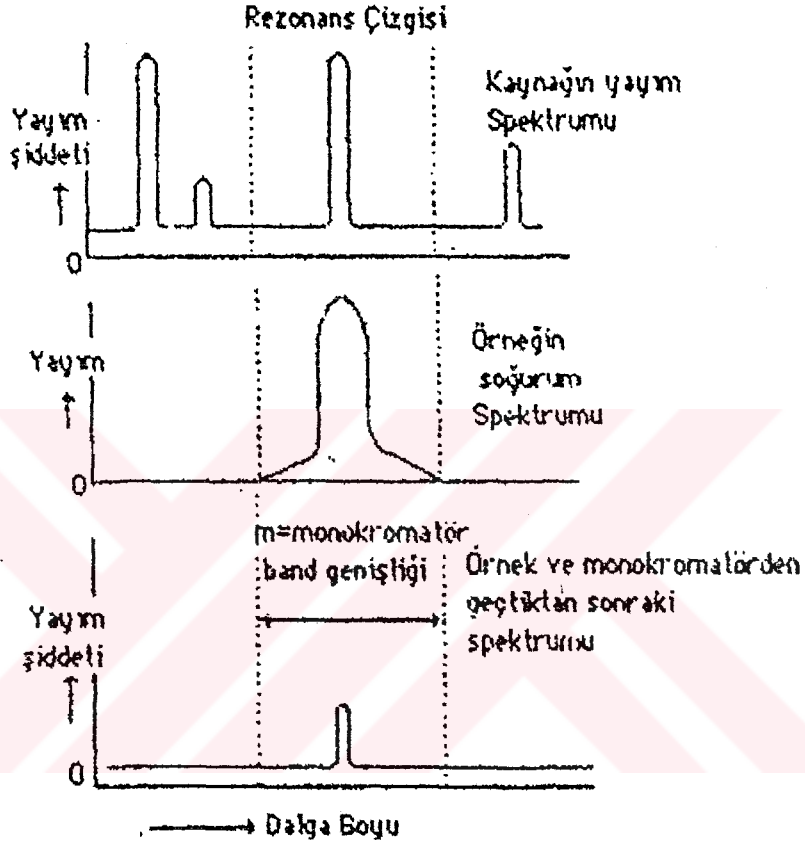
Atom buharı, tamamen karakteristik elektronik geçişlere karşılık gelen enerjili ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden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

3.8.1. Atomik Soğurum Ölçümü

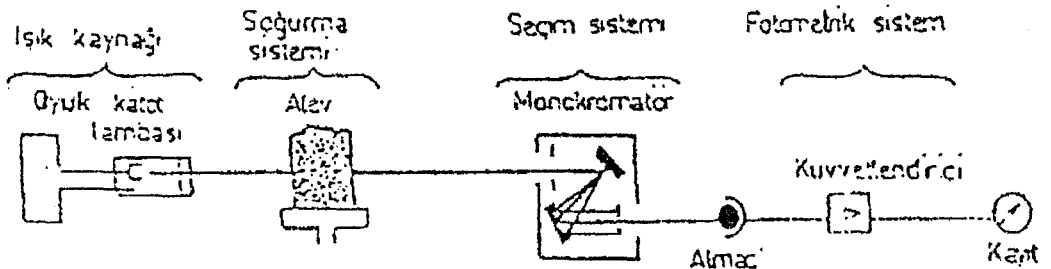
Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olduğundan dolayı, buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifikdir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olur. Beer yasasının sadece monokromatik ışınım için gerekli olduğunda soğurum doruğunun kaynağa göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiçbir monokromatör atomik soğurum hattı kadar (0.002-0.005 nm) dar ışını yayamaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışık kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kesri soğurulur ve bağıl soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlılığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanarak giderilir. Örnek olarak Na'un soğurum hattı 589.6 nm' dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerine dönmeleri ile karakteristik ışın yayarlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır. Yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Şekil 3.1.)

3.9. Atomik Spektroskopisinin Düzenegi

Atomik absorpsiyon (soğurum) ölçümleri için gerekli olan aletin kısımları Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Bunlar; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve filtreler, dedektör (alıcı) ve gösterge olmak üzere 5 ana kısımdan oluşur.



Şekil 3.1. Atom Rezonans Hat Soğurumu

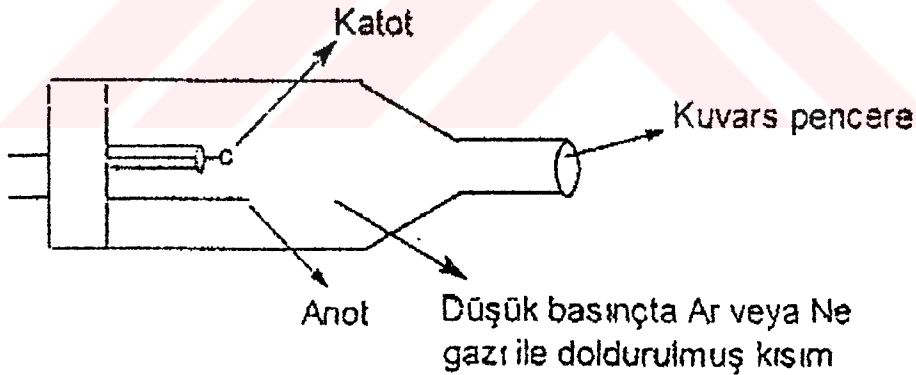


Şekil 3.2. Atomik Soğurum Spektrometresinin Düzenegi

3.9.1. Işık kaynağı

Atomik soğurum ölçümü için en yaygın kaynak, Jones ve Walsh (1960), tarafından bulunan oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, tungsten anot ve analiz edilecek elementten veya alaşımdan yapılmış katottan oluşur. Oyuk katot lambası analizi yapılacak elementin rezonans hattında ışın yayınlar. Oyuk katot lambalarının şekli silindir olup, (Şekil 3.3.) ön kısmı kuvars camdan yapılmaktadır. Bu kısma elle dokunulmamalıdır. Parmak izi kısmen ışığın saçılmasına neden olduğu gibi, elden geçen bir miktar tuz, kuvarstın dayanıklılığını azaltır.

Elektrotlar 1-2 mmHg basıncında He, Ne veya Ar gazı ile doldurulmuş cam tüp içerisine yerleştirilir. Bu asal gazların seçiminde dikkat edilen en önemli faktör asal gazın yayım çizgileriyle, ölçümü yapılacak elementin yayım çizgilerinin çakışmamasıdır. Diğer bir nokta da asal gaz ve elementin iyonlaşma potansiyelleridir. İyonlaşma potansiyeli yüksek olan elementler için iyonlaşma enerjisi argondan çok yüksek olan neon kullanılır. Elektrotlar arasına potansiyel uygulandığı zaman gaz iyonlaşır ve iyonlar elektrota doğru hareket ederek akım geçmesi sağlanır. Elektrotlar arasındaki gerilim farkı 300-400 Volt olup akım 1-50 mA arasında değişmektedir.



Şekil 3.3. Oyuk Katot Lambası

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

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği, çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot; alaşımlardan metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Tekli oyuk

katot lambalarına nazaran ekonomik olması ve zamandan kazanma gibi avantajları yanında, spektral girişimlerin olması dezavantajı çoklu oyuk katot lambalarını kullanımında bazı güçlüklerle neden olmaktadır. Güçer (1974), Fe, Cu, Co, Mn, Cr ve Ni altılı katot lambasının spektral interferans gösterdiğini saptamıştır.

Tipik atomik soğurum ölçümünde alev tarafından yayılan ışıma girişimlerinin giderilmesi gerekir. Spektral girişim denilen bu olayı, alev ile alıcı arasına monokromatör yerleştirilmesiyle önlenir. Bu işlem analiz için seçilen dalga boyuna karşılık gelen ışıma, diğerlerinden ayırır. Alev, ortamda bulunan atomların uyarılması sonucu yayılan ışımayı da içereceğinden, bunların kaynaktan gelen ışınlardan ayırt edilmesi gerekir. Bu işlem, kaynağın şiddetinin sabit frekansta modüle edilmesiyle sağlanır. Bu işleme modülasyon denir. Modülasyon işleminde, alıcı 2 tip sinyal alır. Birisi kaynaktan kesikli gelen diğeri alevden sürekli gelen sinyaldir. Bu sinyaller daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülür ve bağıl olarak basit elektronik sistemde sadece aç sinyali amplifiye edilir ve alevden gelen, sürekli aç sinyali çıkartılarak net ışık sinyali elde edilir.

Uçucu elementler için daha uzun ömürlü ve ışık şiddeti yüksek olan elektrotsuz boşalım lambaları kullanılmaktadır. Bu lambalar radyo frekansı veya mikro dalgalarla uyarılma ilkesine dayanır. Bu oyuk katot lambalarının diğerlerinden farkı, katot önünde oluşan atom bulutuna farklı bir kaynaktan yapılan ikincil bir boşalımdır. Böylece daha etkili bir uyarıma sağlanmakta ve ışık şiddeti arttırılmaktadır.

Işık kaynağının çalışma prensibi, anot ile katot arasında yüksek gerilim oluşturulduğunda anotta soygaz iyonlaşır,



(+) yüklü hale geçen soygaz katot tarafından çekilir ve katot yüzeyindeki metal atomlarına enerjisini verir. Böylece metal atomları son yörüngesindeki elektronları bir üst enerji seviyesine çıkarak uyarılmış hale gelir. Uyarılmış metal atomları üst enerji seviyesinden temel hale geçerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

3.9.2. Atomlaştırıcı

Atomlaştıncının en önemli işlevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bu olay, tüm atomik absorpsiyon olayında en önemli ve en kritik işlemdir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır; tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Atomlaştırıcı olarak, alev, elektrotermal atomlaştırıcılar, kuvars atomlaştırıcılar ve lazer ışını kullanılır.

3.9.2.1. Alev

Atomik absorpsiyon analizlerinde, örneklerin atomlaştırılması için alev ilk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957), tarafından kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en iyi bilinen ve kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Birçok element için uygun bir ortam ve atomlaşma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir, 230 nm' ye kadar self-absorpsiyonu yoktur ve ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, silisyum, bor gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturdıklarından refraktör elementlerdir. Bu refraktör elementler için Azotoksidül (N₂O)/asetilen alevi kullanılır. AAS de yanıcı ve yakıcı gaz alete iki kanaldan girer. Yanıcı ve yakıcı gazların akış hızları rotametre ile ölçülmektedir. Yakıcı gazın basıncı ise 2-3 atmosfer civarındadır. Analizi yapılacak çözelti, sisteme giren yanıcı ve yakıcı gazların oluşturdıkları basınç farkından yararlanarak plastik bir boruyla emdirilir ve sisleştiriciye gelir. Burada birkaç mikron çapında zerreciklere ayrılır ve karışım odasında gazlarla karışarak alev başına ulaşır. Yerçekiminin etkisiyle iri tanecikler sisleştiriciden dışarı atılır. Aleve çözeltinin %10-15'i ulaşır. Aleve ulaşan çözelti ilk önce çözücüsünü kaybeder, erir, buharlaşır ve analizi yapılacak elementin atomik buharı oluşur. Bu işlem alev başından 0.1-1 cm yüksekliğinde olmaktadır. Alev başından 1 cm yükseklikten sonra sıcaklık hızla düşmektedir. Alevin sıcaklığı ve atom buharının analiz ortamında kalma süresi, yanıcı ve yakıcı gaz cinslerine ve akış hızlarına bağlıdır (Kunç, 1986). Tablo 3.3. de AAS'de kullanılan bazı alevlerin sıcaklıkları ve alev hızları verilmiştir.

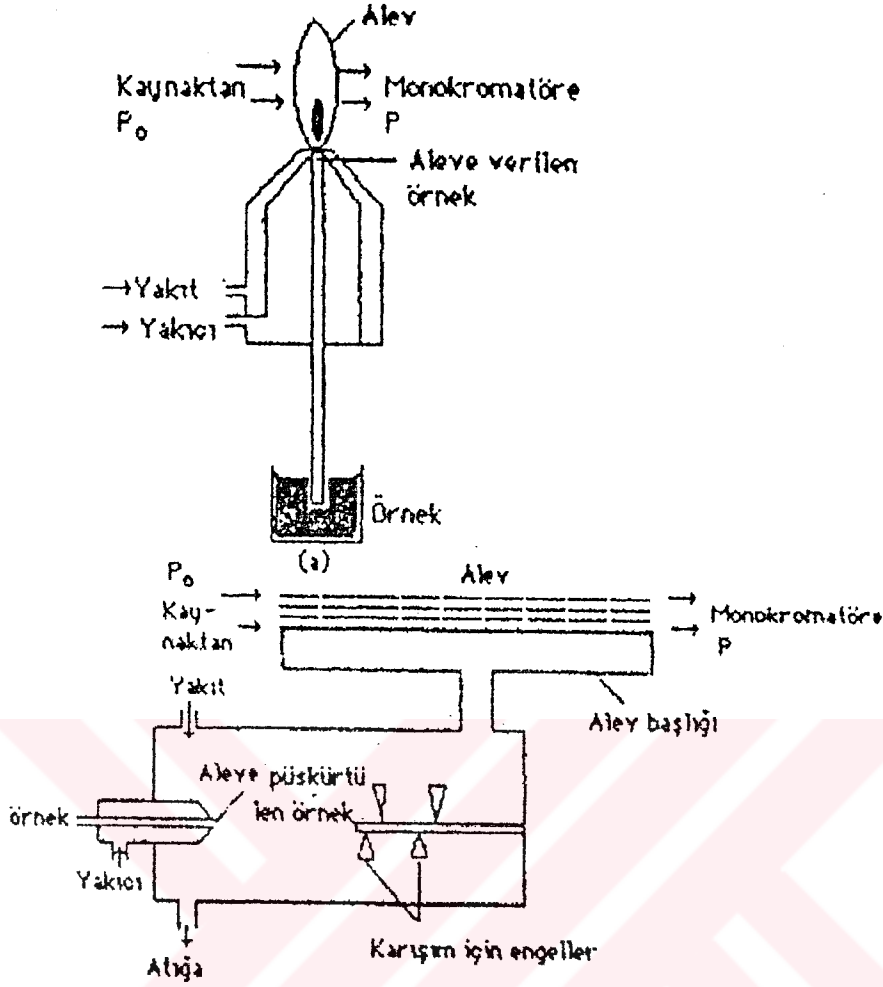
Tablo 3.3. AAS 'de Kullanılan Bazı Alevlerin Sıcaklıkları ve Alev Hızları

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (K)	Alev hızları (cm/s)
Asetilen	Hava	2400-2600	160
Asetilen	Azotoksidül	2880-3300	180
Hidrojen	Oksijen-Argon	2100	----
Hidrojen	Azotoksidül	2900	390
Hidrojen	Hava-Argon	2000	450
Oksijen	Propan	2800	380
Oksijen	Asetilen	3060	1130

3.9.2.1.1. Alev başı

AAS'de iki tür alev başı kullanılır. Birincisi olan toplam tüketimli sistemde, yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığın hemen altında analizi yapılacak çözeltiye karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir (Şekil 3.4.a).

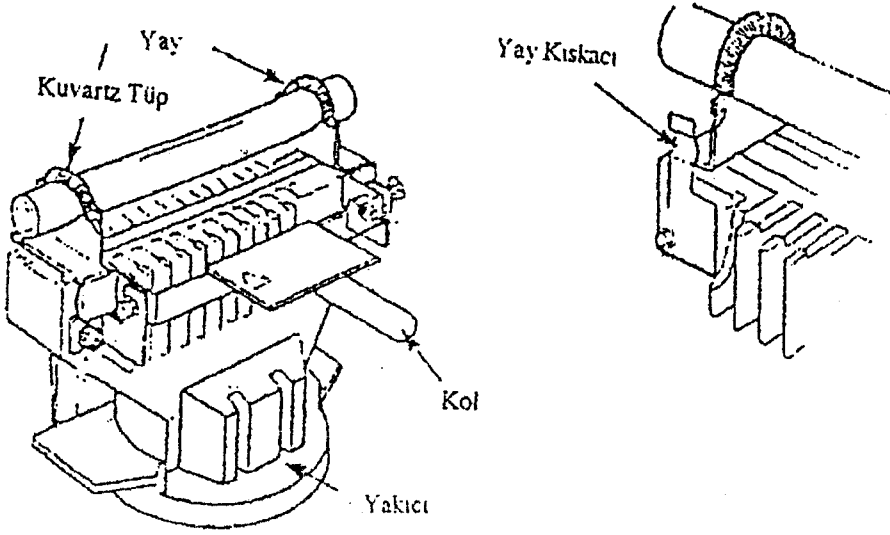
İkinci tür olan ön karıştırmalı sistemde ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi, karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve giden önce belli bir yol kat eder ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı akıtılır. Çözeltinin ancak %5-20'si aleve ulaşır (Şekil 3.4.b).



Şekil 3.4. Atomik Soğurumda Kullanılan Başlıklar a)Toplam Tüketim, b) Premix Başlık

3.9.2.2. Sloted Tube Atom Trap (Atom Tutucu Delikli Tüp) - STAT

Alevli atomlaştırıcılarda duyarlılığı geliştirmek için ekstraksiyon tekniği, platin halka tekniği ve hidrür oluşturma sistemi gibi değişik teknikleri kullanmak mümkündür. Bu tekniklerin yanı sıra çift yarıklı tüp olan STAT'ın kullanımı ile de duyarlılığın önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir (Brown ve diğ., 1985). Şekil 3.5. de gösterilen STAT aksesuarı kuvarstan yapılmış olup, 50 mm yarıklı bir tüptür.



Şekil 3.5. Sloted Tube Atom Traper (Atom Tutucu Delikli Tüp) - STAT

STAT'ın Çalışma Prensibi, tüpün altında bulunan yarı, direk olarak alevin üzerine gelecek şekilde element atomlarının tüp içinde tutularak alevde uzun süre kalması sağlanır. Tüpteki ikinci yarı alttaki yarığın üstüne açılmış durumdadır. Bu ikinci yarı nedeniyle duyarlılığın azalması düşünülebilir. Düşünülenin aksine, sonuçlarda, herhangi bir önemli duyarlılık kaybı söz konusu olmamaktadır. Bu ikinci yarı bir numuneden daha sonraki diğer numunenin etkilenmesini "memory effect" (hafıza etkisi) in azalmasını sağlar. Standart alev metodu ile alınan sonuçlarla, yarıklı tüp kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırıldığında duyarlılıkta belirgin bir artışın olduğu gözlenmiştir. Tablo 3,4, de alev AAS ile STAT arasındaki duyarlılık karşılaştırılması yapılmış ve duyarlılığın STAT ile 2-5 kat arttığı tespit edilmiştir (Canpolat, 1988).

STAT'ın avantajları:

- 1- Daha önceden yalnız GF-AAS ile tayin edilebilen analizlerde kullanılabilir. (Kanda Pb)
- 2- Numuneyi daha fazla seyreltmek mümkündür, bu yüzden daha az miktarda numune kullanılır. (Serumda Cu/Zn)
- 3- Numunenin daha fazla seyreltilmesi mümkün olabileceğinden, girişimlerin azaltılması sağlanır.
- 4- Hızlıdır-Saatte 300 numuneden fazla analiz yapılabilir.
- 5- Ucuzdur ve hızlı tarama metodudur. (İdrarda Pb/Cd/Cu).

Yaman (1998), insan idrarlarında Pb ve Cd'u aktif karbon ile zenginleştirdikten sonra STAT aksesuarlı FAAS'de analiz etmiştir.

Tablo 3.4. Alev AAS ve STAT Arasındaki Duyarlılık Karşılaştırılması

Element	Alev Çeşidi	STAT _a Duy,	Alev AAS Duy.	Gelişme
As	Ar/H ₂	0,06	0,30	x5,0
Se	Ar/H ₂	0,08	0,26	x3,3
Sn	Hava/H ₂	0,10	0,35	x3,5
Cd	Hava/C ₂ H ₂	0,004	0,010	x2,5
Cu	Hava/C ₂ H ₂	0,015	0,035	x2,3
Pb	Hava/C ₂ H ₂	0,03	0,10	x3,3
Zn	Hava/C ₂ H ₂	0,004	0,010	x2,5
Hg	Hava/C ₂ H ₂	0,50	2,30	x4,6
Pt	Hava/C ₂ H ₂	0,9	1,2	x1,3
Au	Hava/C ₂ H ₂	0,05	0,12	x2,4
Ag	Hava/C ₂ H ₂	0,011	0,030	x2,7
Tl	Hava/C ₂ H ₂	0,10	0,28	x2,8
Bi	Hava/C ₂ H ₂	0,08	0,23	x2,9
Sb	Hava/C ₂ H ₂	0,12	0,35	x2,9
Te	Hava/C ₂ H ₂	0,08	0,20	x2,5

a : Duyarlılık 0,0044 absorbans veren element (analyte) derişimidir,

3.9.2.3. Alevde atomlaşma mekanizması ve kimyasal tepkimeler

Atomlaşma, kimyasal bağların yüksek sıcaklıkta bozunarak serbest atomlar oluşturma olayıdır. Örnek çözelti sisleştirci vasıtasıyla uygun damlacıklar halinde alev bölgesine ulaşır. Örnek çözeltinin, ilk olarak çözücüsü uçar, katı hale geçer, erir ve atomik buhar haline geçer. Atomik buhar haline dönüşen element ışığı soğurur. Çizelge 3.2. de Alevli AAS'de örnek çözeltinin buharlaştırıcıya kadar izlediği yol gösterilmektedir.

3.9.2.4. Elektrotermal atomlaştırıcılar

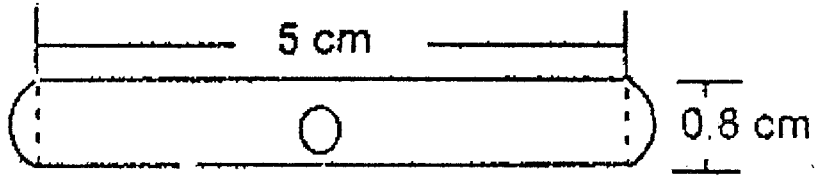
Atomik absorpsiyon spektrometresinde örneklerin atomlaştırılmasında alev en çok kullanılan ortam olmuştur. Ancak, daha iyi bir duyarlılık ve gözlenebilme sınırı elde etme

isteği, örneklerin daha ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniğinin temel sınırlamaları aleve karşı elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrotermal atomlaştırma için grafit fırınlar, karbon çubuk ve flamanlar, örnek kayıkçıkları ve metal flamanlar kullanılmaktadır.

3.9.2.4.1. Grafit atomlaştırıcı

Alevde oluşan analiz elementi atomlarının sayısı alev gazları ile seyreltiğinden oldukça azdır. Bu nedenle alevde yapılan analizler düşük derişimlerde yetersiz kalmaktadır. Örneğin kan, serum gibi oldukça viskoz olan örnekler sisleştiriciyi tıkadıkları için bu örnekleri seyreltmek veya çözmek gerekmektedir. Bu örneklerin konsantrasyonu azalmaktadır.

Grafit fırının çalışma prensibi oldukça basittir. Elektriksel olarak ısıtılan fırın sistemi atomik absorpsiyon spektrometresinin ışık yoluna yerleştirilir. Su ile soğutulan elektrotlardan gelen akım grafit tüpün rezistansının yüksek oluşu nedeniyle ısıya dönüşür ve tüp ısınır. Yüksek sıcaklıkta tüpün hava ile oksitlenmesini engellemek için grafit tüp sürekli argon gazı atmosferinde tutulur. Şekil 3.6. da gösterilen grafit tüpün orta kısmındaki delikten bir mikropipet yardımıyla 1-50 µl çözelti enjekte edilir. Daha sonra tutucu elektrotlar yardımı ile grafit çubuğa 500 A kadar gerilimler uygulanarak 2600 °C kadar sıcaklıklar elde edilebilir. Örneklerin analizinde uygulanan sıcaklık programları Kurutma Basamağı, Kületme Basamağı, Atomlaştırma Basamağı ve Temizleme Basamağı olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 3.6. Grafir Tüp, Örneğin Enjekte Edildiği Kısım

3.9.3. Monokromatör ve filtreler

Monokromatör, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzeneştir. Filtreler ise, belli dalga boyunda elektromagnetik dalgayı geçiren diğerlerini soğuran organik veya inorganik maddelerdir. Atomik soğurma aleti, ölçüm için seçilen hattın girişim yapan veya analiz duyarlılığını düşürebilen diğer hatlardan ayırabilecek yeterlikte olmalıdır. Görünür bölgede geniş aralıklarla yer alan sadece birkaç rezonans hattına, sahip olan alkali metallerin bir kısmı için cam filtre yeterlidir. Kolaylıkla değiştirilen, üst üste yerleştirilmiş filtrelerle sahip cihaz ticari olarak bulunmaktadır. Bu tür alet her element için ayrı bir filtre ve ışık kaynağı kullanılır.

3.9.4. Dedektör ve göstergeler

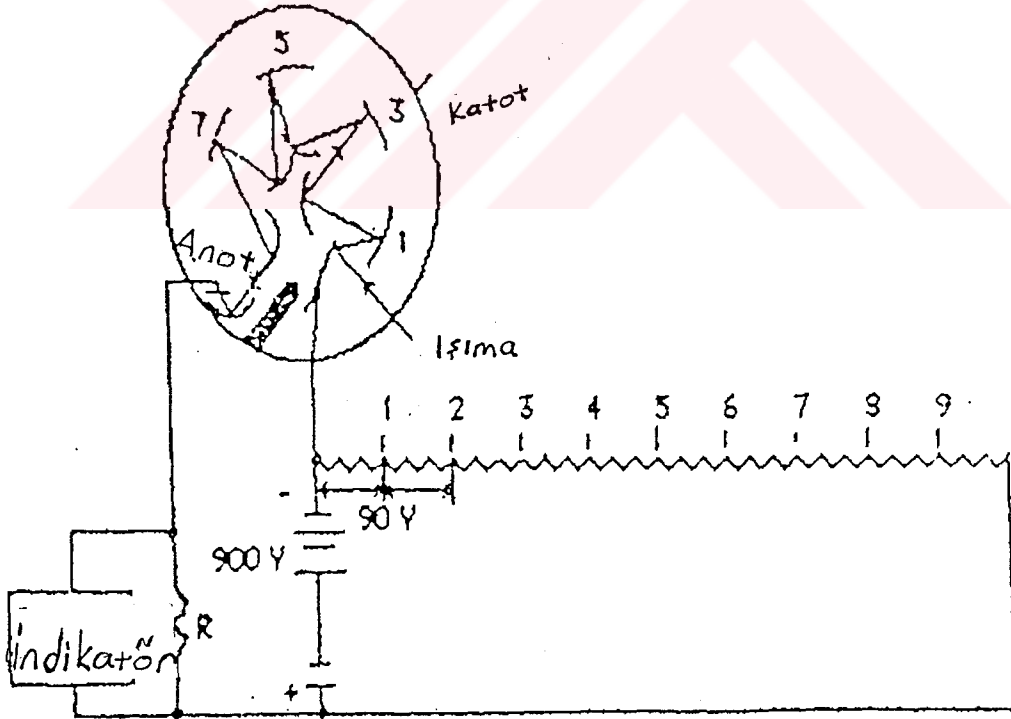
Işın enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara dedektör denir. Bir AAS için alıcı-gösterge bölümleri esas itibari ile morötesi ve görünür bölge çözelti spektrofotometreleri ile aynıdır. Genellikle ışın enerjisini ölçülebilir elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Düşük ışık gücünü ölçmek için fotoçoğaltıcı tüp alalede bir tüpten daha büyük avantaj sağlar. Şekil 3. 7. de böyle bir alet şematik olarak gösterilmiştir. Katot yüzeyi fototüpünküne çok benzer ve çıkan elektronlar ışığa maruz kalır. Tüpler aynı zamanda dinod denilen ilave elektrotlar da ihtiva eder. (Şekil 3.7 de 1'den 9'a kadar işaretli) dinod 1 katottan daha pozitif olan 90 voltta tutulur ve bunun bir sonucu olarak elektronlar ona doğru hızlandırılır. Dinoda çarpan her bir fotoelektron birkaç yeni elektronun yayılmasına neden olur. Bunlar dinod 1'den 90 volt daha pozitif olan dinod 2'ye hızlandırılır. Bundan başka yüzeye çarpan her elektron birkaç elektron daha çıkarır. Bu işlem zamanla 9 defa daha tekrar edilir. Foton başına 10^6 ile 10^7 elektron üretilmiş olur. Bu elektron bulutu en sonunda anotta toplanır. Çoğaltılmış olan akım bir R direncinden geçtikten sonra daha fazla

büyütölüp ölçülebilir. Fotoçoğaltıcı tüpler kuvvetli ışına maruz kalırlarsa zarar görürler. Bu nedenle bu cihazlar düşük ışık akımının ölçülmesinde kullanılır. Performanslarındaki belli değişmelerden kaçınmak için tüpler ışık geçirmeyen muhafazalarda saklanmalı ve kısa sürede olsa ışıkla teması önlenmelidir. İşaret ettiğimiz elektronik sistem kaynaktan modüle edilen enerji ile alevden sürekli gelen enerjiyi birbirinden ayıracak kapasitede olmalıdır. Soğurum veya geçirgenlik ölçümüne dayalı, hem sıfırlamayı hem de soğurumu doğrudan okuyan metreler kullanılır. Bazı cihazlar dijital okumalıdır.

3.10. Atomik Soğurum Spektrometresinde Girişimler

Analizlerde yanlışlığa sebep olan elementlerin tümü girişim (interferans) olarak tanımlanır. Girişimler nedenlerine göre fiziksel, kimyasal, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beşe ayrılır.



Şekil 3.7. Fotoçoğaltıcı Tüp

3.10.1. Fiziksel girişimler

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Örnek çözeltisinin viskozitesi, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisi ile aynı değil ise atom oluşum hızları farklılık gösterir. Genellikle alevli atomlaştırıcılarda gözlenen girişimlerin nedeni, analiz çözeltisinden ve standart çözeltiden oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olması dolayısıyla yanıcı ve yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. Matriks girişimleri önlemek için çözelti seyreltilir veya viskoz sıvılar için yüzey gerilimi azaltıcı saponin türü (örneğin, triton-x-100) maddeler eklenir. Bu eklenen maddeler standart çözeltilere de konmalıdır. Grafit atomlaştırıcıda, fiziksel girişim çözeltinin atomlaştırıcıya enjeksiyonu esnasında gözlenir. Kullanılan otomatik mikro pipet veya otomatik enjektörlerde bir miktar çözeltinin kalmasına neden olur. Saponin türü maddelerin eklenmesiyle bu etki ortadan kaldırılır.

3.10.2. Kimyasal girişim

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan anyon, katyon veya radikallerden biri veya birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor bileşikler oluşturmasıdır.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcaları, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler veya oksit radikalleri, hidroksitler veya hidroksit radikalleri, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişim sonucu olarak, 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler (lantanitler, alüminyum, silisyum ve bor v.b.).

Bir çok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa kimyasal girişimler kimyasal olarak giderilir. Bu yöntemlerden biri, girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak örnek matriksi ve standart çözelti birbiri-

benzetilir. İkinci yöntem, girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır. Üçüncü yöntem, tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler başlıca, uçucu bir bileşik oluşumu ve kararlı bir bileşik oluşumundan kaynaklanır.

Grafit fırının kületme basamağında organik matriksi parçalayabilmek için bazen yüksek sıcaklıklar kullanılabilir. Bu da analiz elementinin kaybına neden olur. Bu kayıplar kületme sıcaklığı uygulandığında örneğin veya matriks elemanları ve çözücüler nedeni ile uçucu bir bileşik haline gelmesinden kaynaklanır.

Uçucu element oluşumunu engellemek için çözücü olarak halojen asitler yerine oksitleyici asitler tercih edilir. Oluşan asitler kül etme basamağında madde kaybına neden olmayacağı gibi atomlaşma basamağının başlarında da kolayca parçalanabilirler.

Kül etme basamağındaki kayıpları engellemek için, örneğin daha zor atomlaşan, daha kararlı bir bileşiği oluşturularak ve matriks örnek elementinden daha uçucu bir hale getirilerek giderilir. Palladyum ve diğer platin grubu elementlerinin As, Te, Hg, TI, Pb ile daha kararlı bir yapı oluşturularak kül etme basamağındaki kayıpları azalttığı gösterilmiştir (Xiaon, 1984; Grobanski, 1985).

3.10.3. İyonlaşma girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin, alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. İyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise,



dengeğini, alevde aşırı miktarda elektron oluşturularak sola kaydırmaktadır. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır.

3.10.4. Spektral girişim

Spektral girişim, analiz elementinin hattının örnekte bulunan diğer elementin rezonans veya başka bir hattıyla çakışmasından kaynaklanır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenden dolayı spektral girişim olabilir. Eğer, katodu uygun olmayan element bileşiminden yapılmış çok elementli bir lamba kullanılırsa, incelenen elementle beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir veya yine çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa birden fazla elementin rezonans hattı alıcıya düşebilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

3.10.5. Zemin girişimi

Zemin soğurumunun iki önemli nedeni vardır. Birincisi katı ya da sıvı maddenin neden olduğu ışık saçılması, bundan dolayı meydana gelen soğurum. İkincisi, ışığın moleküller ve radikaller tarafından soğurulmasıdır. Zemin soğurumu alevle çalışıldığında ya az soğurum yapan alev bileşenleri seçilir veya D_2 (döteryum) lambası kullanılarak yok edilir (Kunç, 1986). Grafit fırınlı AAS'de daha fazla gözlenir ve alkali halojenür moleküllerinin soğurumu örnek verilebilir. Giderilmesi için, D_2 (döteryum) lambası Zecaman zemin düzeltici sistem, Smith-Hift yöntemi gibi yöntemler geliştirilmiştir.

3.11. Analitik Teknikler

AAS için hem çalışma eğrisi hem de standart ilave yöntemi uygulanır. Özellikle çözgen ekstraksiyonunda standart ilave yöntemi uygulanmalıdır (Güçer, 1978).

3.11.1. Çalışma eğrisi

Kuramsal olarak soğurum derişimle doğru orantılı olmalıdır. Bunun için deneysel çalışma eğrileri hazırlanmalıdır. Bundan başka ardarda okunarak alınan değerlerin ortalaması bulunarak çalışma eğrisi hazırlanır. Bir dizi standart çözeltilerin soğurum

edilmesinde çok sayıda kontrol edilemeyen değişkenler vardır. Dolayısıyla orijinal çalışma eğrisi değerlerinin zaman zaman tek bir standart çözelti soğurumu okunarak kontrol edilmelidir.

3.11.2. Standart ilave yöntemi

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

$$A_X = kC_X$$

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

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

$$C_X = C_S A_X / (A_T - A_X)$$

eşitliği elde edilir.

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

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

3.11.3. Doğruluk

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

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bu Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ATI UNICAM 929 Model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile birlikte tekli ATİ UNİCAM oyuk katot lambası kullanıldı.

Kullanılan diğer yardımcı malzemeler şunlardır:

- a-Santrüfuj (Hettich EBA III)
- b-Manyetik karıştırıcı (VELP SCIENTIFICA)
- c-Fırın
- d-Eletronik terazi (GEC AVERY)
- e-Değişik büyüklükte pipet,beher, erlen, mezür, balonjoje v.s. cam malzeme

4.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Alüminyum elementi için AAS 'de kullanılan ışının dalga boyu 309,3 nm, yarık aralığı 1.0 nm kullanılan akımın şiddeti 1 mA, alev tipi N₂O-Asetilendir

4.3. Standard Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan bütün çözeltiler analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında destile edilmiş su kullanıldı.

a-Standartların Hazırlanması

Alüminyum Stok Çözeltisi:AlCl₃ (Merck)'den 1000 ppm'lik alüminyum çözeltisi hazırlandı.

4.4. Yemek Örneklerinin Pişirilmesi ve Çözünürleştirilmesi

1. Yemek: 110 gr domates, 35 gr biber, 30 gr soğan, 5 gr tuz, 29 gr yağ, 1 yumurta alınıp 20 dakika farklı materyallerden yapılmış kaplarda (Kullanılmış alüminyum kap, yeni alüminyum kap, toprak kap, alüminyum folyo kap, çelik kap, teflon kaplanmış alüminyum kap, borcam kap ve kalaylanmış bakır kap) pişirilmeye bırakılmıştır.

2. Yemek: 110 gr domates, 35 gr biber, 30 gr soğan, 5 gr tuz, 29 gr yağ, 15 gr et, 9 gr domates salçası alınıp 45 dakika farklı materyallerden yapılmış kaplarda (Kullanılmış alüminyum kap, yeni alüminyum kap, toprak kap, alüminyum folyo kap, çelik kap, teflon kaplanmış alüminyum kap, borcam kap ve kalaylanmış bakır kap) pişirilmeye bırakılmıştır.

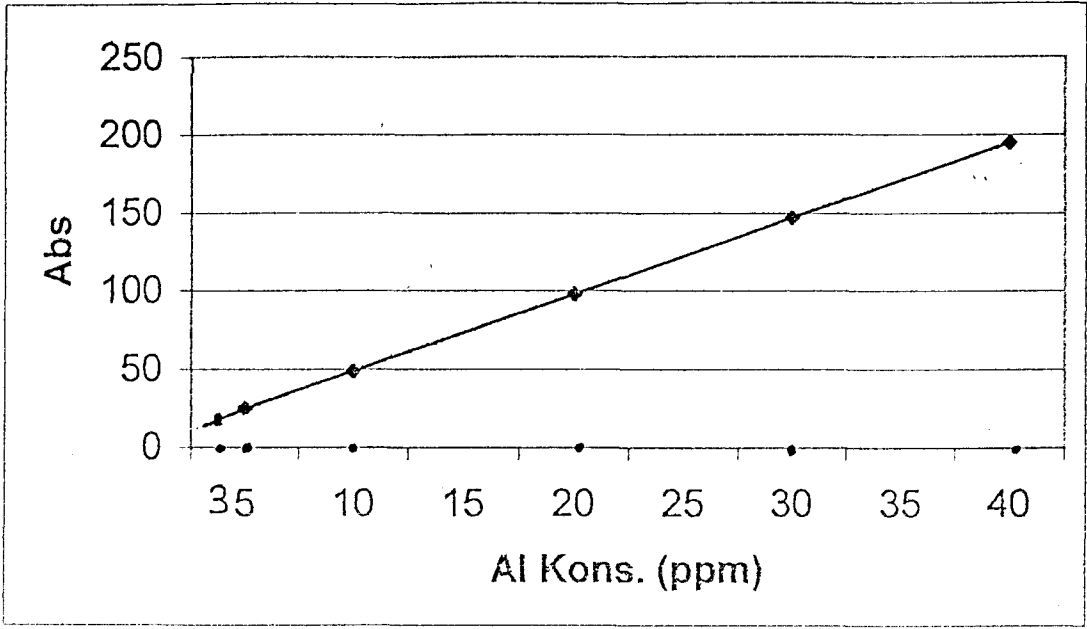
Sonra bu yemeklerden alınan örnekler pyrex cam beherlere alınarak etüvde 90 °C 'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra fırında 480 °C 'de 8 saat kül edilmeye bırakılmıştır. Elde edilen kül örneklerine derişik $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (2/1) asit karışımı eklendi. Yavaş yavaş ısıtma ile kurutulduktan sonra kalan kalıntıya 1.5 ml 1.5 M HNO_3 eklendi. İyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlendi. Elde edilen çözeltilerin FAAS 'de absorbensları ölçüldü.

4.5. Yoğurt Mayalanması ve Çözünürleştirilmesi

Farklı materyallerden yapılmış kaplarda (Kullanılmış alüminyum kap, yeni alüminyum kap, çelik kap ve cam beher) yoğurt mayalanmıştır. Sonra bir kısmı alınıp etüvde kurutulmuş, diğer kısmı 20 saat daha bekletilip ekşimesi sağlanmıştır. Yoğurt örnekleri pyrex cam beherlere alınarak etüvde 90 °C 'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulduktan sonra 480 °C 'de 8 saat kül edilmiştir. Elde edilen kül örneklerine derişik $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (2/1) asit karışımı eklendi. Yavaş yavaş ısıtma ile kurutulduktan sonra kalan kalıntıya 1.5 ml 1.5 M HNO_3 eklendi. İyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlendi. Elde edilen çözeltilerin FAAS 'de absorbensları ölçüldü.

4.6. Kalibrasyon Grafiklerinin Elde Edilmesi

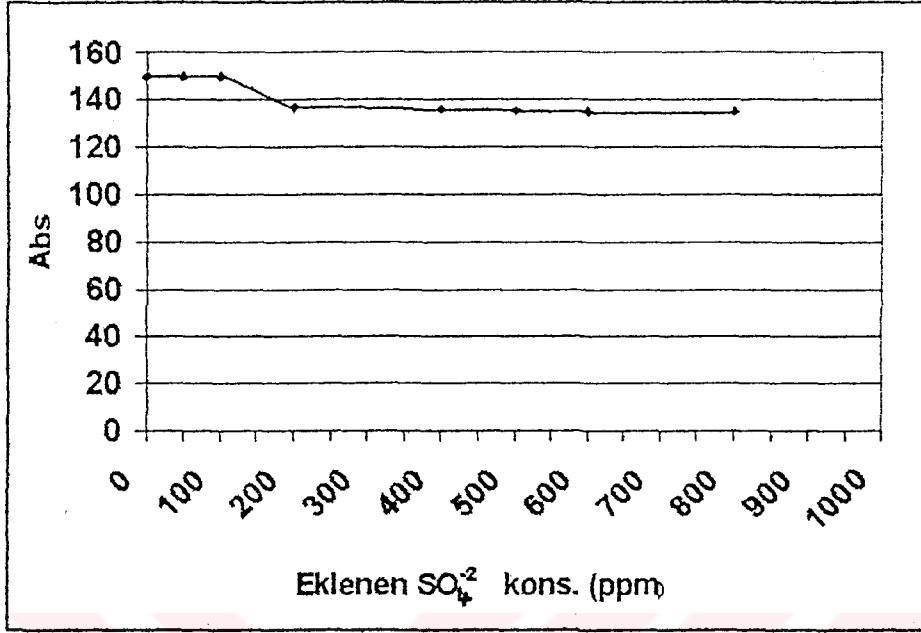
Hazırlanan 5, 10, 20, 30 ve 40 ppm 'lik standart Al çözeltileri AAS 'de okunmuş ve çözelti konsantrasyonuna karşı absorbens değerleri grafiğe geçirilmiştir (şekil 4.1.).



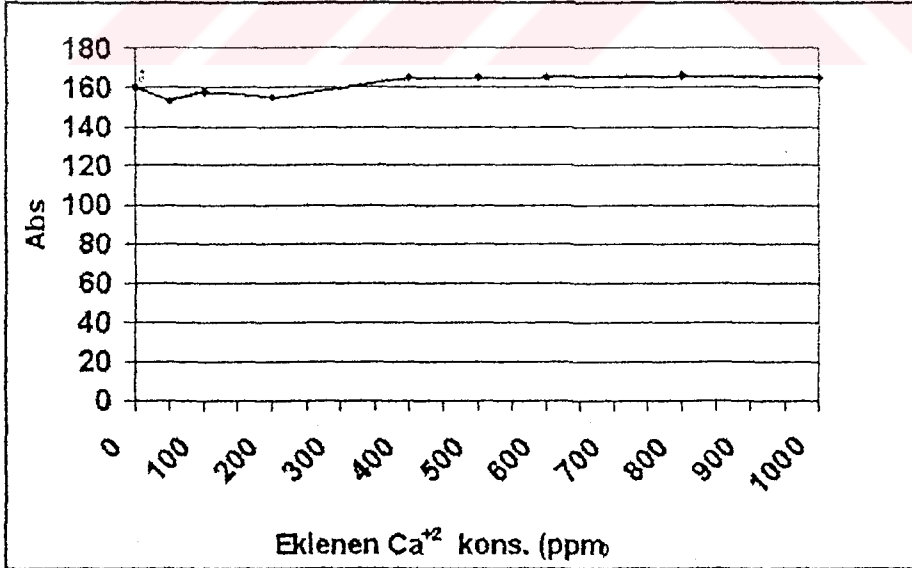
Şekil 4.1. Alüminyum İçin Kalibrasyon Grafiği

4.7. Girişim Çalışmaları

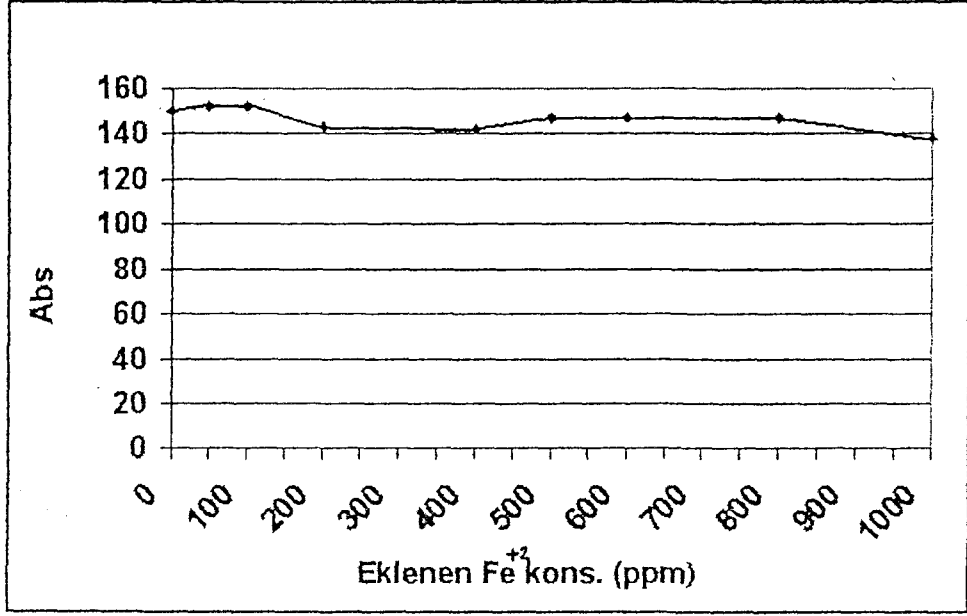
Bu amaçla 40 ppm'lik Al çözeltisine değişik derişimlerde SO_4^{-2} , Ca^{+2} ve Cl^- ve Fe^{+2} , Mg^{+2} çözeltisi eklenmiştir. FAAS'de Al için absorbans değerleri okunmuştur. Sonuçlar Şekil 4.2., 4.3., 4.4., 4.5.ve 4.6.'da verilmiştir.



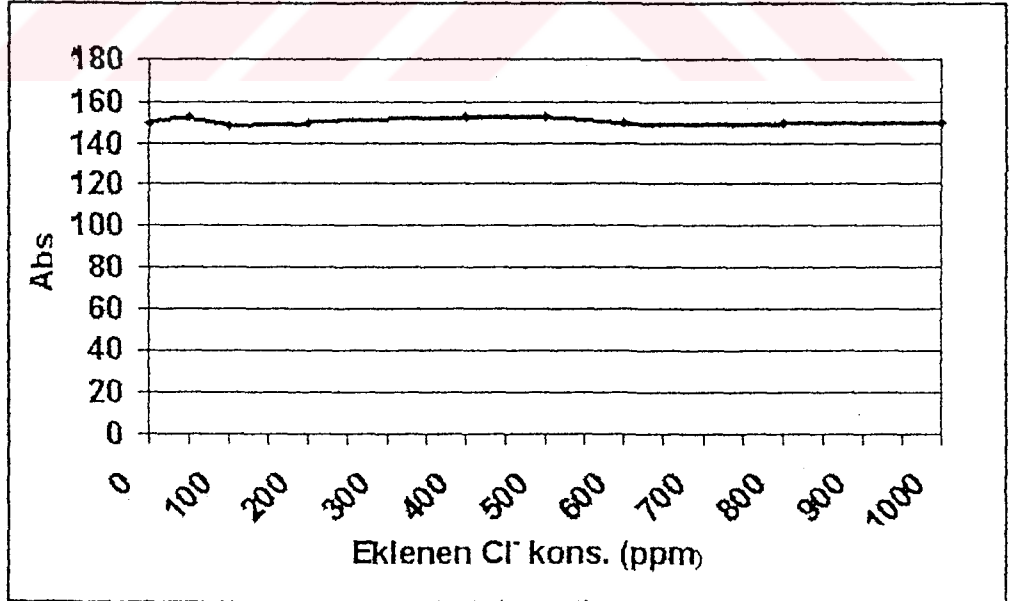
Şekil 4.2. 40 ppm'lik Al^{+3} çözeltisine değişik konsantrasyonlarda SO_4^{2-} çözeltisi eklendiğinde oluşan absorbans grafiği.



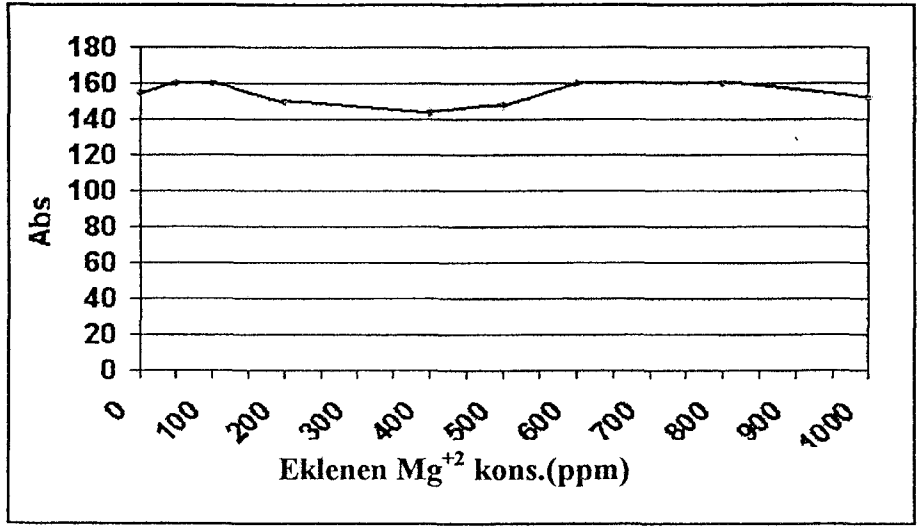
Şekil 4.3. 40 ppm'lik Al^{+3} çözeltisine değişik konsantrasyonlarda Ca^{+2} çözeltisi eklendiğinde oluşan absorbans grafiği



Şekil 4.4. 40 ppm'lik Al^{+3} çözeltisine değişik konsantrasyonlarda Fe^{+2} çözeltisi eklendiğinde oluşan absorbands grafiği



Şekil 4.5. 40 ppm'lik Al^{+3} çözeltisine değişik konsantrasyonlarda Cl^- çözeltisi eklendiğinde oluşan absorbands grafiği



Şekil 4.6. 40ppm'lik Al^{3+} çözeltisine değişik konsantrasyonlarda Mg^{+2} çözeltisi eklendiğinde oluşan absorbanş grafiği

4.8. Yemek Analizleri

Fırında kül edilen örneklere derişik $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (2/1) karışımı eklenerek karıştırıldı. Yavaş yavaş ısıtma ile kurutulduktan sonra elde edilen kalıntılara 1,5 ml 1.5 M HNO_3 eklenip FAAS'de absorbanş okundu. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen konsantrasyonlar Ek-1'dekine benzer şekilde kuru örnekte konsantrasyona dönüştürüldü. Sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çeşitli Kaplarda Pişirilen Yemeklere Geçen Alüminyum Miktarı (ppm).

Yemek Yapılan Kap Çeşidi	Birinci Yemeğe Geçen Alüminyum Miktarı	İkinci Yemeğe Geçen Alüminyum Miktarı
Kullanılmış Alüminyum Kap	11.0 ± 0.56	20.0 ± 1.14
Yeni Alüminyum Kap	3.5 ± 0.08	8.0 ± 0.18
Toprak Kap	4.0 ± 0.07	5.0 ± 0.17
Alüminyum Folyo Kap	2.5 ± 0.07	3.5 ± 0.14
Çelik Kap	2.0 ± 0.07	3.5 ± 0.1
Teflon Kaplanmış Alüminyum Kap	2.0 ± 0.08	4.0 ± 0.1
Borcam	1.1 ± 0.02	3.0 ± 0.12
Kalaylanmış Bakır Kap	1.1 ± 0.04	3.5 ± 0.1

4.9. Yoğurt Analizleri

Fırında kül edilen örneklerle derişik $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (2/1) karışımı eklendi ve yavaş yavaş ısıtıldıktan sonra elde edilen kalıntılara 1.5 ml 1.5 M HNO_3 eklendi. Tamamen karıştırılıp santrifüjlendi. Çözeltilerin FAAS’de okunan absorbanlar kalibrasyon grafiğı yardımı ile yoğurtta ppm olarak konsantrasyonuna dönüştürülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.2.’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Çeşitli Kaplarda Mayalanan Yoğurtlardaki Alüminyum Miktarı (ppm).

Yoğurt Mayalanan Kap Çeşidi	Ekşi Olmayan Yoğurt	Ekşi Yoğurt
Kullanılmış Alüminyum Kap	150.0 ± 2.8	2100.0 ± 120
Yeni Alüminyum Kap	65.0 ± 1.9	150.0 ± 8
Çelik Kap	3.0 ± 0.12	3.0 ± 0.07
Cam Beher	3.0 ± 0.12	3.0 ± 0.12

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada mutfakta kullanılan yemek kaplarında çeşitli yemekler pişirilerek, pişirilmeden önce ve sonra alınan örneklerde alüminyum tayinleri yapılmış ve alüminyum kaplardan yemeğe geçen alüminyum miktarı belirlenmiştir. Ayrıca bu kaplarda yoğurt mayalanarak yoğurda geçen alüminyum miktarı belirlenmiştir. Yemek kabı olarak kullanılmış alüminyum kaplar, yeni alüminyum kaplar, toprak kaplar, teflon kaplanmış alüminyum kap, borcam, çelik kaplar, alüminyum folyo kaplar, kalaylanmış bakır kaplar seçilmiştir.

1. Yemek olan melemen yemeğine en çok alüminyum kullanılmış alüminyum kaptan geçmiştir. Bu sonucun 2. yemekte aynı olduğu görülmüştür. Teflon kap, bor cam, kalaylanmış bakır kapta, çelik kapta pişen yemeklerde alüminyum miktarı en azdır. Bu durum 2. yemekte de görülmüştür. Dikkati çeken diğer bir husus ise 2. yemeklerdeki alüminyum fazlalığıdır. Bu olayın sebebi kullanılan salçadır. Çünkü salça asit özelliği taşımaktadır.

Kullanılmış alüminyum kapta, yeni alüminyum kapta, çelik kapta ve cam kapta yoğurt mayalanmıştır. Kullanılmış alüminyum kapta mayalanan yoğurtta alüminyum miktarının en çok olduğu gözlenmiştir. Ekşimeye bırakılan yoğurtta yine alüminyum miktarı en fazladır. Diğer dikkat çeken bir nokta ise yoğurt zamanla ekşidikçe yoğurttaki alüminyum miktarındaki artmadır.

Alüminyum oksijene karşı olan büyük ilgisi, bu elementin tabiatta serbest olmasına engeldir. Alüminyumun atmosferik korozyona karşı dayanıklılığı metalin yüzeyinde korozyona karşı dayanıklı bir oksit tabakasının oluşmasındandır. Fakat bu tabaka birçok asit çözeltisinde çözünür. Sıcakta bu çözünme daha şiddetli olur. Yemekler pişirilirken kullanılan salça, kullanılan tuz bu tabakayı yok eder. Kullanılmış alüminyum zamanla aşınır. Pürüzlü bir hal alır. Böylece kabın yüzeyi genişler. Yemekler yapılırken gerek kimyasal olaylar gerekse mekanik olaylar pürüzlü ve dolaysı ile yüzey alanı daha geniş olan kullanılmış alüminyum kabı daha çok etkiler. Yeni alüminyum kap da pürüz az olduğundan bu etkilenme en azdır. Bunun sonucu olarak kullanılmış alüminyum kapdan yemeğe daha çok alüminyum geçer.

Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Cl^{-1} , SO_4^{-2} elementleri ile yapılan çalışmalarda girişim gözlenmemiştir.

Sonuç olarak kullanılmış alüminyum kaplardan yemeklere büyük oranda Al geçmektedir. Aynı şekilde mayalanan yoğurda çok fazla Al geçmektedir. Bilindiği gibi Al canlılarda solunum düzensizliği, bitkinlik gibi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Ayrıca

6.KAYNAKLAR:

- Adeloju, S.B. and Bond, A.M., 1985, In Rluence Of Laboratory Environment On The Precision and Accuracy Of Trace Element Analysis, Anal. Chem., 57, 1728-1733
- Alkemade, J., Milatz, J.M.V., 1955, J. Opt. Soc. Am., 45, 583
- Andersen, J.R., and Reimert, S., (1986). Determination Of Aluminium İn Human Tissues and Body Fluids By Zeeman-Corrected Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, Vol 111, 657-660.
- Burba, P., Willmer, P.G., (1967). Multielement-Proconcentration For Atomic Spectroscopy By Soption Of Dithiocarbamate-Metal Complexes On Cellulose Collectors, Fresenius-Z. Anal. Chem., 5, 329, 539-545.
- Coutate, T.P., 1992, Food, The Chemistry Of Its Components, 2nd. ed. Royal Society Chemistry.
- Delves, H.T., (1981). "The Analysis Of Biological and Clinical Materials", Prog. Analyt. Atom. Spectros., Vol. 11, 67-80.
- Donald, R.Mc. et al., (1988). "Minerals", Animal Nutrition, Fourd Edition, New York.
- Dökmeci, İ., (1988). Toksikoloji, Nobel Kitapevi, 337, İstanbul.
- Güçer, Ş., (1975). "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisi", Spektroskopi Dergisi, Cilt-1.
- Güçer, Ş., (1976). "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya Ve Toksikolojideki Uygulamaları-I", Spektroskopi Dergisi, Cilt-I, Sayı-1, 1-11.
- Güçer, Ş., (1976). "Atomik Soğurma (Absorpsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya Ve Toksikolojideki Uygulamaları-I", Spektroskopi Dergisi, Cilt-Iı, Sayı-2, 65-68.
- Güçer, Ş., 1974, Aas'de Tekli ve Çoklu Katot Lambalarında Gözlenen Bazı İnterferansların İncelenmesi Ve Giderilme Çareleri. Doktora Tezi, Bornova.
- Güçer, Ş., 1986, Atomik Spektroskopinin Temel İlkeleri, Spektroskopi Kış Okulu, D.2, Malatya.
- Jones, P., Ebdon, L., and Williams, T., Determination Of Trace Amounts Of Aluminium By Ion Chramatography With Flourescence Detection, Analyst, Vol. 113, 641-643.
- Koch, K.R., Pougnet, M.A.B.A. and De Villiers, S., (1989). Analyst, 114, 911.

- Kunç, Ş., 1986, Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi İlke Enstrümantasyon ve Teknik, Spektroskopi Kış Okulu, D.3, Malatya.
- L'vov, B.V., 1961, *Spectrochimia Acta*, 17, 261.
- Massman, H., 1968, *Spectrochimia Acta*, 23 B, 215.
- Mohammad, B., Ure, A.M., Littlejohn, D., (1992). On-Line Preconcentration Of Aluminium With Immobilized 8-Hidroxyquinoline For Determination By Atomic Absorption Spectrometry, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 4, 347-350.
- Pereiro Garcia, M.R., Lopez Garcia, A., Diaz Garcia, M.E., and Sanz-Medel, A., (1990). *Anal. At. Spectrom.*, 5, 15.
- Skoog, D.A. and West, D.M., 1975, *Atomic Spectroscopy Rundame Metals Of Analytical Stoeppler Chemistry*, Thirt Edition, New York.
- Skoog, D.A., West, D.M., (1975). "Atomic Spectroscopy", *Fundametals Of Analytical Chemistry*, Third Edition, New York.
- Taylor, A., (1988). "Reference Materials For Measurement of Aluminium in Biological Samples", *Fressenius, Z. Anal. Chem.*, 6, 332, 616-619.
- Thomson, K.C. and Reynolds, R.S. 1978, *Atomic Absorption Fluarecence and Plane Emission Spectroscopy*, Second Edition. England.
- Walsh, A., Shelton, J.P., Russel, B.J., 1957, *Spectrochimia Acta*, B, 317.
- Yaman, M. , 1998, *Mikrochimica Acta*, 129, 115.

7. EKLER

EK -1

Alüminyum Folyo Kaplarda Pişen Melemen Yemeğinde Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Madde Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminde Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
21.1082	1.5	171	—	2.5
21.2883	1.5	166	—	2.4
21.1650	1.5	180	—	2.6
$\bar{X} = 2.5 \quad s = 0.07$				

EK -2

Yeni Alüminyum Kaplarda Pişen Melemen Yemeğinde alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminde Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
21.1730	1.5	124	2	3.6
21.1051	1.5	117	2	3.4
21.1801	1.5	125	2	3.6
$\bar{X} = 3.5 \quad s = 0.08$				

EK -3

Çelik Kaplarda Pişen Etli Yemeklerde Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminden Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
22.5141	1.5	132	2	3.6
22.2346	1.5	132	2	3.6
22.4117	1.5	120	2	3.3
$\bar{X} = 3.5 \quad s = 0.1$				

EK-4

Alüminyum Fulyo Kaplarda Pişen Etli Yemeklerde Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminde Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
21.4012	1.5	122	2	3.5
21.3966	1.5	115	2	3.3
21.2436	1.5	128	2	3.7
$\bar{X} = 3.5 \quad s = 0.14$				

EK -5

Yeni Alüminyum Kaplarda Mayalanan Yoğurtta Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminde Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
1.8	1.5	75	5	64
1.8	1.5	79	5	68
1.8	1.5	74	5	63
				$\bar{X} = 65 \quad s = 1.9$

EK –6

Cam Kaplarda Mayalanan Yoğurtta Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler
(Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminde Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
1.8	1.5	17	—	2.9
1.8	1.5	19	—	3.2
1.8	1.5	17	—	2.9
$\bar{X} = 3 \quad s = 0.12$				

EK -7

Cam Kaplarda Mayalanan Ekşi Yoğurtta Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı (gr)	Çözme İşleminden Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
1.8	1.5	17	—	2.9
1.8	1.5	17	—	2.9
1.8	1.5	19	—	3.2
$\bar{X} = 3 \quad s = 0.12$				

EK -8

Yeni Alüminyum Kaplarda Mayalanan Ekşi Yoğurtta Alüminyum Tayinine İlişkin Ayrıntılı Bilgiler (Kuru Ağırlık Esasına Göre).

Alınan Yemek Miktarı(gr)	Çözme İşleminde Sonraki Hacim(ml)	Okunan Alüminyum Absorbansı	Yapılan Seyreltme Miktarı	Kuru Yemeklerde Alüminyum Kons. (ppm)
1.8	1.5	40	20	138
1.8	1.5	47	20	161
1.8	1.5	44	20	151
$\bar{X} = 150 \quad s = 8$				

ÖZGEÇMİŞİM

1975 yılında Kars'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Adana'da yaptım. 1994 de Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimime başladım ve 1998 de adı geçen bölümden mezun oldum. 1999 yılında F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladım. 2000 yılından beri Elazığ / Maden' de öğretmenlik yapmaktayım.

Bilgilerinize arz ederim. Saygılarımla.

Mehmet GÜNEŞ

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ