

**SÜBSTİTÜE 2-AMİNOFENOL VE HİDROKSİ BENZALDEHİTTEN
TÜRETİLEN SCHİFF BAZI İLE ALÜMİNYUMUN SPEKTROFOTOMETRİK
TAYİNİ**

Yüksek Lisans Tezi

Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ

Eskişehir 2019

**SÜBSTİTÜE 2-AMİNOFENOL VE HİDROKSİ BENZALDEHİTTEN
TÜRETİLEN SCHİFF BAZI İLE ALÜMİNYUMUN SPEKTROFOTOMETRİK
TAYİNİ**

Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Mayıs 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1509F633 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ'in "Süstitüe 2-aminofenol ve Hidroksi Benzaldehitten Türetilen Schiff Bazı ile Alüminyumun Spektrofotometrik Tayini" başlıklı tezi 21/05/2019 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından değlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Unvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL
Üye	: Doç. Dr. Tufan GÜRAY
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

SÜBSTİTÜE 2-AMİNOFENOL VE HİDROKSİ BENZALDEHİTTEN TÜRETİLEN SCHİFF BAZI İLE ALÜMİNYUMUN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Mayıs 2019

Danışman: Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL

Bu tez kapsamında, alüminyum iyonunun eser miktarlarının spektrofotometrik tayini için; sentezlediğimiz ve yapı karakterizasyonu yaptığımız (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (8S4) ligandı kullanılarak hassas, seçiciliği yüksek ve görünür bölgede absorpsiyon yapan bir kompleks oluşturulmuş ve yeni bir UV-Görünür bölge spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Kompleksin optimum pH'ı 5 ve maksimum dalga boyu 407,00 nm'dir. Job metodu kullanılarak kompleks stokiometri belirlenmiş ve metal ligand oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Yöntem 0,135-1,079 $\mu\text{g ml}^{-1}$ konsantrasyon aralığında Lambert Beer kanununa uymaktadır. Kalibrasyon grafiği denklemi ve r^2 (korelasyon katsayısı) değeri sırasıyla $A=0,0492C$ ($\mu\text{g 10mL}^{-1}$) + 0,069 ve 0,9971'dir. Molar absorplama katsayısı ve Sandell hassasiyeti sırasıyla $1,78 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve $1,516 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$ 'dir. Gözlenebilme sınırı (LOD) $0,0076 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve tayin sınırı (LOQ) $0,0232 \mu\text{g ml}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin seçiciliği incelenmiş ve çok sayıda anyon ve katyonun bozucu etki göstermediği gözlenmiştir. Geliştirilen yöntem iki farklı yapay numunede, içme ve çeşme sularında alüminyum tayinine başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca UV-Görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak 8S4 ligandının solvatokromik davranışı da incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Schiff bazı, UV-Görünür bölge spektroskopisi, Soltokromik davranış, Spektrofotometrik tayin, Alüminyum tayini.

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE ALUMINUM WITH SCHIFF BASE DERIVED FROM 2-AMINOPHENOL AND HYDROXY BENZALDEHYDE

Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ

Department of Chemistry
Programme in Analytical Chemistry

Anadolu University, Graduate School of Science, May 2019

Supervisor: Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL

In this thesis; a sensitive, highly selective and visible region-absorbing complex has been formed by using synthesized and characterized (E)-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-4-methylphenol (8S4) ligand and a new UV-Vis (Visible region) spectrophotometric method was developed for the spectrophotometric determination of trace amounts of aluminum ion. Optimum pH of the complex is 5 and maximum wavelength is 407.00 nm. The complex stoichiometry was determined using the Job method and the metal ligand ratio was found to be 1:2. The method obeys Lambert Beer's law in the concentration range of 0.137-1.079 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The calibration graph equation and r^2 (correlation coefficient) values are $A = 0.0492C (\mu\text{g } 10\text{mL}^{-1}) + 0.069$ and 0.9971. The molar absorption coefficient and Sandell's sensitivity are $1.78 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and $1.516 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-1}$, respectively. The limit of detection (LOD) and the limit of quantitation (LOQ) were calculated as $0.0076 \mu\text{g mL}^{-1}$ and $0.0232 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectively. The selectivity of the method was examined and it was observed that many anions and cations did not interfere. The developed method was successfully applied to the determination of aluminum in two different artificial samples, drinking and tap water samples. In addition, the solvatochromic behavior of the 8S4 ligand was investigated by the UV-Visible spectrophotometer.

Keywords: Schiff base, UV-Visible region spectroscopy, Solvatochromic behavior, Spectrophotometric determination, Aluminum determination.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile destek olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında yardımcı olan, yol gösteren, cihaz ve kimyasal malzeme konusunda desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Tufan Güray'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar malzemeleri ve kullanılan kimyasalların temini konusunda proje kapsamında destekleyen BAP'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan, manevi desteğini ve bilgi paylaşımını esirgemeyen arkadaşım Dila ERCENGİZ'e teşekkürü bir borç bilirim ve maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşime ve aileme sonsuz teşekkürler ederim.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

21/05/2019

Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	ii
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Alüminyum	1
1.1.1. Alüminyum kullanım alanları	3
1.2. Alüminyum Tayin Yöntemleri	6
1.2.1. Spektrofotometrik tayin yöntemi	7
1.3. Schiff Bazı	16
1.3.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	18
1.3.2. Schiff bazlarının kullanım alanları	19
1.3.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	20
2. MATERYAL ve METOD	21
2.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.2. Materyal	22
2.2.1. Standart alüminyum(III) çözeltisi.....	22
2.2.2. (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol(8S4) çözeltisi.....	22
2.2.3. Yapay numune çözeltileri	22
2.2.4. Tampon çözeltilerin hazırlanması.....	22
2.2.5. Kullanılan diğer kimyasal maddeler	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
3.1. 8S4 Ligandının Sentez Yöntemi.....	23
3.1.1. 8S4 ligandının karakterizasyonu.....	24
3.2. Solvatokromizm.....	24
3.2.1. Çözücü polaritesinin 8S4 ligandına etkisi	25

3.2.2. Dalga boyu kayma değerlerinin hesaplanması	29
3.3. Kompleksin Oluşumu için Optimum Şartların Belirlenmesi.....	30
3.3.1. Ligandın optimum dalga boyunun ve pH ortamının belirlenmesi	30
3.3.2. Kompleksin optimum dalga boyunun ve pH ortamının belirlenmesi	31
3.3.3. Kompleks oluşum süresinin belirlenmesi	38
3.3.4. Ligand konsantrasyonunun kompleks oluşumuna etkisi	38
3.3.5. Sıcaklığın kompleks oluşumuna etkisi.....	39
3.4. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi.....	40
3.4.1. Job (İzomolar Seriler) metodu	40
3.5. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi ve Tayin Aralığının Belirlenmesi	41
3.5.1. Molar absorplama katsayısının belirlenmesi	42
3.5.2. Sandell hassasiyetinin belirlenmesi.....	42
3.5.3. LOD ve LOQ değerlerinin belirlenmesi	43
3.6. Bozucu Etki Yapan Türlerin İncelenmesi.....	43
3.7. Yöntemin Analitik Uygulamaları	43
3.7.1. Yapay karışımlarda alüminyum tayini	43
3.7.2. Standart ekleme yöntemiyle su numunelerinde alüminyum tayini	44
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	44
4.1. 8S4 ligandının karakterizasyonunun incelenmesi.....	44
4.2. 8S4 Ligandının Görünür Bölge Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi.....	47
4.3. UV-Görünür Bölge Spektrofotometrik Özelliklerin İncelenmesi.....	48
4.4. Yöntemin Analitik Uygulamalarının İncelenmesi.....	50
KAYNAKÇA.....	56
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Schiff bazının genel yapısı	17
Şekil 1.2. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon	18
Şekil 1.3. Schiff bazı oluşum mekanizması.....	19
Şekil 3.1. 8S4 ligandının oluşumuna ait reaksiyon	24
Şekil 3.2. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandları; Aseton (Kırmızı), Asetonitril (Lacivert), Diklorometan (Siyah), N,N-Dimetil Formamid (Pembe), Dimetil Sülfoksit (Turuncu), Etanol (Yeşil), Kloroform (Gri), Metanol (Mavi); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5}$ M (N,N-Dimetil Formamid, Etanol ve Metanol'de); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5}$ M (Aseton, Asetonitril, Diklorometan, Dimetil Sülfoksit ve Kloroform'da)	25
Şekil 3.3. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Aseton (Kırmızı); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5}$ M (Aseton'da)	26
Şekil 3.4. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Asetonitril (Lacivert); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril'de).....	26
Şekil 3.5. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Diklorometan (Siyah); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5}$ M (Diklorometan'da).....	27
Şekil 3.6. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; N,N-Dimetil Formamid (Pembe); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5}$ M (N,N-Dimetil Formamid'de).....	27
Şekil 3.7. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Dimetil Sülfoksit (Turuncu); $C_{8S4}=6 \times 10^{-6}$ M (Dimetil Sülfoksit'de)	28
Şekil 3.8. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Etanol (Yeşil); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5}$ M (Etanol'de)	28
Şekil 3.9. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Kloroform (Gri); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5}$ M (Kloroform'da).....	29
Şekil 3.10. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Metanol (Mavi); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5}$ M (Metanol'de)	29
Şekil 3.11. 8S4 ligandının farklı pH'larda UV-Görünür bölge spektrumu $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm (karşılaştırma standardı: su).....	31

- Şekil 3.20.** Absorpsiyon spektrumu, pH=9 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm 36
- Şekil 3.21.** Absorpsiyon spektrumu, pH=10 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm 36
- Şekil 3.22.** Absorpsiyon spektrumu, pH=11 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm 37
- Şekil 3.23.** Absorpsiyon spektrumu, pH=12 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm 37
- Şekil 3.24.** Kompleksin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim, $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_L=1 \times 10^{-4}$ M, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5 38
- Şekil 3.25.** Alüminyum ile 8S4 ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbansına ligand konsantrasyonunun etkisi $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-4}$ M'da sabit, $C_L: 5 \times 10^{-4}$ M, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5 39
- Şekil 3.26.** Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim, $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_L=7,5 \times 10^{-5}$ M, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5 40
- Şekil 3.27.** Job yöntemi ile 8S4-Alüminyum kompleks stokiyometrisinin tayini, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5 I- $C_L=C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-4}$ M, II- $C_L=C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-4}$ M 41

Şekil 4.1. 8S4 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	44
Şekil 4.2. 8S4 Ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu	45
Şekil 4.3. 8S4 Ligandının FT-IR Spekturumu.....	46
Şekil 4.4. 8S4 ligandı ile alüminyum oluşturduğu komplekse pH etkisi, $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{8\text{S4}}=2 \times 10^{-4} \text{ M}$, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1 \text{ cm}$	49
Şekil 4.5. Kalibrasyon grafiği, 407,00 nm, $l=1 \text{ cm}$, $\text{pH}=5$	50
Şekil 4.6. Standart ilave yöntemi ile Çeşme suyunda Al^{3+} tayini I-Standart ilave yöntemi ile oluşturulan grafik II-kalibrasyon grafiği	53
Şekil 4.7. Standart ilave yöntemi ile Çeşme suyunda Al^{3+} tayini I-Standart ilave yöntemi ile oluşturulan grafik II-kalibrasyon grafiği	54

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler	23
Tablo 3.1. Organik çözücülerin 20 °C'daki Dielektrik Sabitleri.....	30
Tablo 3.2. Job metodu ile kompleks stokiometrisinin tayini, 407,00 nm, l=1 cm, pH=5	40
Tablo 4.1. 8S4 Ligandına ait IR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})	46
Tablo 4.2. Sentezlenen maddelerinin elementel analiz sonuçları	47
Tablo 4.3. 8S4 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{max} , absorbans değerleri ve dalga boyu kayma oranları	47
Tablo 4.4. Kompleks bileşiğin farklı pH'lardaki absorbans değerleri (Karşılaştırma standardı: Ligand)	49
Tablo 4.5. Kalibrasyon grafiği verileri için istatistiksel hesaplamalar (n=5 ,Güven seviyesi %95, t=2,78).....	51
Tablo 4.6. Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri, $\Delta A_{\text{max}}=\pm 0,04$	52
Tablo 4.7. Yapay karışımda alüminyum tayini (n=5)	53
Tablo 4.8. Çeşme suyuna standart ilave yönteminin uygulanması	54
Tablo 4.9. İçme suyuna standart ilave yönteminin uygulanması	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

5-Br-PADAP	: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol
8S4	: (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol
8-HQ	: 8-hidroksikinolin
AdCSV	: Adsorptiv katodik sıyırma voltametrisi
Boya Süper Krom Garnet Y	: 5-sülfo-2',4',2-trihidroksiazobenzen
BDTAC	: Benzildimetiltetradecilamonyum klorür
Chrome Fast Pure Blue B	: 2'',6''-dichloro-4'-hydroxy-3,3'-dimethylfuchsin-5,5'-dicarbonic asidin disodyum tuzu, CI 43830
CPE	: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
CAS	: Krom Azurol S
CTAB	: Setiltrimetilamonyum bromür
C ₄ tmsim)(PF ₆)	: 1-bütül-3-trimetilsilimidazol heksaflorofosfat
DTAB	: N,N-dodesiltrimetilamonyum bromür
DMSO-d ₆	: Dötoro dimetil sülfoksit
DSAHP	: N,N-disalisiden-1,3-diamino-2-hidroksiopropan
DTBSF	: 3,5-ditertbütilsalikilfluoron
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FAAS	: Alev atomik absorpsiyon spektrometresi
GF-AAS	: Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
GTAAS	: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi
HQS	: 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HNPBH	: 2-hidroksinaftaldehitbenzoilhidrazon
HNMA	: N-((2-hidroksinaftalin-1-il) metilen) asetilhidrazit

ICP-AES	: İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
MSOPD	: N,N-bis(3-metilsalisilideniden)-orto-fenilen diamin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopi
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
OVAC	: N-o-vanillidin-2-amino-p-kresol
PONPE 7,5	: Polietilen glikol p-nonilfenil eter
PMBP	: 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolon
r^2	: Korelasyon katsayısı
tetrahidroksiazon 2S	: 2,2',3,4-Tetrahidroksi-3',5'-disülfoazobenzen
tetrahidroksazon SN	: 2,2',3,4-Tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis spektrofotometresi	: UV-Görünür bölge spektrofotometresi
XB	: Xylidyl Blue

1. GİRİŞ

1.1. Alüminyum

Alüminyum atom numarası 13 ve atom ağırlığı 26,981, sembolü Al olan metalik bir elemettir (Anke, 2004) fakat alüminyum doğada oksijene olan yüksek kimyasal afinitesinden dolayı metal olarak bulunmaz. Daha çok başta çeşitli saflık ve hidrasyon formları olan oksit, hidratlı oksit ve silikat formları (Ramachandraiah vd., 2010) olmak üzere alüminyum bileşikleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Bu formlarda, alüminyum, dünyanın kabuğundaki silisyum ve oksijenden sonra (Greenwood ve Earnshaw, 1997) en bol bulunan ikinci metalik elementtir. Yerkabuğunun %8'inin alüminyumdan oluştuğu tahmin edilmektedir (Totten ve MacKenzie, 2003).

Atomun çekirdeği 13 proton ve 14 nötron içerir (Dwight, 1999). Sadece bir doğal izotopu bulunan alüminyumun erime noktası 660,4 °C ve kaynama noktası 2467 °C'dir (Anke, 2004). Alüminyumun yoğunluğu 2,70 g mL⁻³'tür, bu da onu çok hafif bir metal yapar ve bu nedenle, özellikle diğer metallerle alaşımlandığında, uçak parçaları da dahil olmak üzere çeşitli ürünlerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda imalat tekniklerini basit hale getiren ve maliyeti düşük bir metaldir. Alüminyumun düşük sıcaklıklarda 3+ ve 0 olmak üzere iki değerliği vardır (Ramachandraiah vd., 2010). d veya f kabuklarında eşleşmemiş elektronlar bulunmadığından, bir geçiş elementi değildir. Bu nedenle Fe³⁺'dan oldukça farklı bir redoks davranışı gösterir. Al³⁺ iyonunun bağlanması öncelikle kovalent yerine elektrostatiktir, bu nedenle hem yük hem de boyut önemli parametrelerdir. İyonik yarıçapı 53,5 pm'dir, yarıçapı Fe³⁺ ve Mg²⁺'a en yakın olan metaldir ve yüksek bir yük/yarıçap oranına sahiptir (Anke, 2004). Alüminyum, küçük, sert Lewis bazları (OH⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, COO⁻, ROH ve RO⁻) ile koordine olmayı tercih eden ve multidentat ligand sisteminin bir parçası olarak aminleri bağlayabilen yüksek yük yoğunluğuna sahip küçük, sert bir metal iyonudur (Lewis asidi) (Bodor vd., 2002). Ayrıca multidentat amino-karboksilat ligandları ile kuvvetli bir şekilde kompleksleşme reaksiyonları verir. Tercih edilen koordinasyon numarası 6'dır ve oktahedral koordinasyon komplekslerini oluşturur (Anke, 2004).

Alüminyumun türevleri pH'a bağımlı olduğu için Al(H₂O)₆³⁺, pH 5 değerinin altında alüminyuma bağlanan ligandların yokluğunda baskındır. Çözelti daha az asidik haline geldikçe Al(H₂O)₆³⁺, Al(OH)₂²⁺ ve Al(OH)₂⁺'yı vermek üzere ardışık olarak deprotonasyona uğrar, bu da bir dizi OH kompleksine neden olur ve çözünürlük azalır. Bu yüzden, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃ ve Al(OH)₄⁻ sırasıyla, pH 5,5, 6, 6,2 ve 6,2'

nin üzerinde baskındır. Nötral çözeltiler, tetrahedral $Al(OH)_4^-$ 'nin oluşumu nedeniyle, bazik çözeltilerde yeniden çözülen $Al(OH)_3$ çökeltisini verir. Polinükleer türler de bileşimlerini zamana bağlı olarak oluşturabilir. Bu durum biyolojik sistemlerde nispeten düşük konsantrasyonlu Al^{3+} iyonu için geçerlidir (R. Bruce Martin, 1986, s.1798, Robert A. Yokel, 2004, s.637)

Alüminyum, feldispatlar ve mikalar dahil olmak üzere birçok yaygın magmatik mineralin önemli bir bileşenidir. Aynı zamanda kriyolit (Na_3AlF_6), spinel ($MgAl_2O_4$), granat ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$), beril ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) ve turkuaz ($Al_2(OH)_3PO_4H_2O/Cu$) gibi çok sayıda bilinen minerallerde de görülür. Korund (Al_2O_3) bilinen en zor maddelerden biridir ve bu nedenle aşındırıcı olarak kullanılır; birçok değerli taş, yakut (Cr), safir (Co), oryantal zümrüt Al_2O_3 'ün saf olmayan formlarıdır. Ticari olarak, en önemli mineral boksittir; $AlO_x(OH)_{3-2x}$ ($0 < x < 1$). Boksit, hem silikanın hem de alüminosilikatlardan çeşitli metallerin ayrıştırılması sonucunda tropikal ve subtropikal bölgelerde geniş bir alanda meydana gelir. (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

Alüminyum, adını alum olarak bilinen tedavi amaçlı kullanılan astringent ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)'den almıştır. Humphry Davy tarafından alüminyum metali izole edilememiş olsada "alumium" ve daha sonra "aluminum" adını önermiştir. Daha sonra 1925 yılında Amerikan Kimya Derneği (American Chemical Society, ACS) tarafından "aluminum" kullanılmaya karar verilmiştir (Greenwood and Earnshaw, 1997). Ancak, "aluminium" Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) tarafından tanınan resmi addır (Aronson, 2016).

Saf olmayan metal ilk olarak Danimarkalı bilim adamı H.C. Oersted tarafından $AlCl_3$ (alüminyum klorür) ile seyreltik potasyumun amalgam reaksiyonu kullanılarak izole edilmiştir. Bu yöntem 1827 yılında metalik potasyum kullanan H. Wöhler tarafından geliştirilmiştir, ancak ticari olarak başarılı olan ilk süreç 1854 yılında H. St.-C Deville tarafından sodyum kullanılarak geliştirilmiştir. Aynı yıl içinde hem kendisi hem de R. W. Bunsen bağımsız bir şekilde erimiş $NaAlCl_4$ 'ün elektrolizi ile metalik alüminyum elde etmişlerdir. 1870'lerde W. Von Siemens tarafından dinamunun geliştirilmesi ile birlikte ucuz elektrik gücünün ortaya çıkması ve 1886'da Fransa'da P.L.T Hérault ve ABD'de C.M. Hall tarafından kriyolit içinde çözülmüş alüminanın elektrolizi sonucunda dünya üretimi hızla yükselmiştir. (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

1.1.1. Alüminyum kullanım alanları

Dünyadaki alüminyumun bolluğu ve mevcudiyeti nedeniyle, bu elementi içeren araştırmalar, günlük yaşamı etkileyen uygulamalar için her zaman önem taşımaktadır. Alüminyum kimyasının çok yönlülüğü nedeniyle, gelecekte her türlü uygulamada gelişen kullanımını arttıracaktır. Örneğin, asidik birikimin etkisiyle toprağın asitleştirilmesi ya da tarımın yoğun kullanımı ve insanın alüminyumunu günlük yaşamda kullanması gibi doğadaki insan yapımı değişiklikler, biyosferde bolluğunu artırmaktadır. (Exley,2001) Alüminyum kimyası üç büyük çalışma alanından oluşmaktadır. Bunlar; kataliz, malzeme sentezi ve biyolojik çalışma alanlarıdır (Atwood ve Yearwood,2000).

Alüminyum katalizörleri, Friedel-Crafts açılması (Gopalakrishnan vd.,2005), Alder-ene reaksiyonları ve polimerizasyon reaksiyonları gibi birçok Lewis asit katalizli reaksiyonlar için etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca 1990'lardan bu yana asimetric kataliz için etkili bir temel olarak kullanılmıştır. Alüminyum katalizörler, α -amino ve α -hidroksi fosfonik asitleri oluşturmak için iminlerin ve aldehitlerin hidrofosfonasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Nitekim, alüminyum bileşikleri uzun zamandır etkili Lewis asit katalizörleri ve yardımcı katalizörler olarak kullanılmaktadır. Shibasaki, Feng ve Yamamoto ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalar, dikkatlice ligand seçiminin, yüksek verime ek olarak çok yüksek bir seçicilik derecesi ile fosfonasyon reaksiyonları yapabilen çok etkili bir katalizöre yol açabileceğini göstermiştir. Bu durum katalizör miktarının azaltılması gibi optimizasyonlar olmasına rağmen ana grup elementlerinin geçiş metallerine potansiyel alternatifler olarak kullanımını daha da pekiştirmektedir (Wilkins ve Melen, 2016).

Alüminyumun bir diğer çalışma alanı olan malzeme kimyasında bazı avantajlara sahip bir element olduğu için oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu avantajlı özellikler hafiflik, termal iletkenlik, elektrikselsel iletkenlik, yüzey işlemlerine uygunluk, korozyon direnci, alüminyum alaşımlarının çeşitliliği, yarı ürün çeşitliliği, ekstrüde ve döküm yarı mamullerin fonksiyonel avantajları, alüminyumun oluşturulabildiği kolaylık ve geri dönüşüm kolaylığı olarak sıralanabilir (Vargel, 2004). Ayrıca kırılmaya eğilimli olmaması ve bu nedenle özel şekillerin tasarımına olanak sağlaması gibi birçok avantajlara sahiptir (Mazzolani,2008). Yapısal mühendislikte kullanımını oldukça yeni olmasına rağmen alüminyum ve alaşımları, avantajları nedeniyle reaksiyon kazanı, borular, makineler ve kimyasal piller (Wang vd., 2017) gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Abdallah, 2004).

Alüminyum ve alaşımları, havacılık, ileri nükleer reaktör, yüzey kaplama, metal/hava pilleri (Egan vd., 2013) gibi birçok mühendislik uygulamasında ve bilimsel teknolojilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, alüminyum-alkali çözelti sistemleri, alüminyumun anot olarak kullanıldığı metal/hava pillerinin geliştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu aküler elektrikli araçlar için güç kaynağı olarak kullanılabilir. Akü performansı, alüminyum anotların elektrokimyasal ve korozyon özellikleri ile belirlenir. Sonuç olarak, alüminyumun batarya özellikleri üzerinde bir ithalat etkisi vardır (Pyun ve Moon, 2000).

Alüminyumun biyolojik çalışma alanı, daha çok alüminyumun insana maruziyetini temsil etmektedir ve günümüzde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Temel olarak topraktaki alüminyumun kısmen çözünmesine neden olan asit yağmurları nedeniyle, doğal sularda ve biyolojik sistemlerde bir artış gözlenmektedir. Ticari alüminyum tuzları genellikle su arıtma tesislerinde topaklaştırıcı olarak kullanıldığı için musluk ve içme sularında yüksek alüminyum seviyeleri de bulunabilir. Ayrıca, bu metalin birçok endüstriyel uygulaması, yani otomobil üretimi, ambalaj malzemeleri, elektrikli ekipman ve metal alaşımlarının ve inşaat yapı malzemelerinin üretimi nedeniyle insanlar bu toksik metal ile doğrudan temas halindedir (Dominguez-Renedoavd., 2019).

Alüminyum tıpta, eczacılıkta, gıda teknolojisinde (84- Vasanthan ve Joshi, 2018) ve kozmetikte (Vasanthan ve Joshi, 2018) yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle anti asit ilaçlarda, deodorantlarda, alüminyum fosfat içeren tarım ilaçlarında ve bazı diş macunlarında alüminyum kullanılmaktadır (Yavuz, Vaizoğlu ve Güler, 2013). Aynı zamanda mutfak eşyaları ve yiyecek hazırlama ile ilgili diğer cihazlar dahil olmak üzere günlük nesnelere yapmak için popüler bir metaldir. Ayrıca çevreden genel olarak sınırlı olmasına rağmen, bazı maruz kalma durumlarında vardır. Alüminyum ile kontamine olmuş total parenteral beslenme ile tedavi edilen hastalarda alüminyumun toksik etkileri görülmüştür; insan serum albümini (Sanz-Medel vd., 2002) ve yapay anne sütü yerine kullanılan bazı intravenöz uygulamalarda yüksek konsantrasyonlarda alüminyum tespit edilmiştir (Aronson, 2016).

Vücuttaki alüminyumun anormal konsantrasyonu Amyotrofik Lateral Skleroz (ALS), Alzheimer (Zatta vd., 2002), Parkinson hastalığı (Zatta vd., 2002), vitamin D'ye bağlı kemik yumuşatma, demir anemisi, bozulmuş karaciğer (Xu vd., 2017) ve akciğer fonksiyonu, fibroz, kronik böbrek yetmezliği, vb. gibi birçok hastalığa neden olabilir (Rana vd., 2017). Al^{3+} 'nın bazı hastalıklarla alaka düzeyi ile ilgili belirsizlikler olsa da,

Al^{3+} 'nın nörotoksik bir ajan olduğuna ve bu bağlamda ek çalışmaya değer olduğuna şüphe yoktur. Al^{3+} 'nın insan hastalıklarındaki rolü açıkça Al^{3+} 'nın koordinasyon kimyasında ortaya çıkmıştır. Al^{3+} şelasyonu ve insan bozuklukları arasındaki ilişkiye yönelik çalışmalar, asit yağmuru nedeniyle çevresel Al^{3+} mevcudiyetinin büyük ölçüde arttığı iddiasıyla çoğalmıştır (Nelson, 1996).

Örneğin böbrek yetmezliği olan hastalar, insan vücudu için toksik olan aşırı Al^{3+} birikimi ile sonuçlanan emilmiş alüminyum boşaltamaz. Bunun dışında, yüksek bir alüminyum konsantrasyonu balıkları, algleri olumsuz etkileyebilir ve ekin üretimini de azaltabilir. Bu çevresel kaygılar, alüminyumun eser miktarının tanınmasını ve değerlendirilmesini daha da önemli hale getirmektedir. Bununla birlikte, Al^{3+} 'nın zayıf bağlanma ve güçlü hidrasyon kabiliyeti, tayinini zorlu bir hale getirmektedir. Al^{3+} sert bir asit olduğundan ve sert bazlarla etkili bir şekilde bağlanabildiğinden, N ve O gibi sabit elementleri içeren ligandlarla koordinasyon gösterebilir. Bu nedenle, Schiff bazları Al^{3+} tayini için kullanılan en iyi ligandlardır. Bununla birlikte, doğrudan spektroskopik analiz eksikliği de tayini için bir sebeptir. (Rana vd., 2017)

Örneğin Feibo Xu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada mitokondriyal enerji metabolizması bozukluğunun, $AlCl_3$ tedavisi sıçanda karaciğer fonksiyon bozukluğuna katkıda bulunduğunu varsaymışlardır. Hipotezi doğrulamak için, kırk adet erkek Wistar sıçanı rastgele ayrılmış ve oral olarak içme suyunda 120 gün boyunca $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$, 128 mg kg^{-1} vücut ağırlığı $AlCl_3$ 'e oral yolla maruz bırakılmıştır. Elde edilen veriler $AlCl_3$ maruziyetinin mitokondriyal enerji metabolizmasını bozduğunu ve karaciğer enzimlerinde ve histopatolojik lezyonlarda bir artışa neden olduğunu göstermiştir. $AlCl_3$ maruziyetinin mitokondriyal oksidatif stresi artırdığını ve bunun da mitokondriyal enerji metabolizması bozukluğuna ve karaciğer fonksiyon bozukluğuna katkıda bulunabileceğini bulmuşlardır (Xu vd., 2017).

Ambreen Mirza ve arkadaşları diğer bir çalışmada ailesel Alzheimer hastalığı tanısı konan 12 donörün beyin dokusundaki alüminyumun ilk ölçüm ölçümlerini yapmışlardır. Alüminyumun konsantrasyonları son derece yüksek olarak ölçülmüştür, örneğin 12 kişiden 5'inde $10 \mu\text{g g}^{-1}$ doku kuru ağırlığının üzerinde değerler elde edilmiştir. Genel olarak, bilinen alüminyum kaynaklı ensefalopati vakaları hariç, konsantrasyonlar daha önceki tüm beyin alüminyum ölçümlerinden daha yüksek çıkmıştır. Kantitatif analizlerimizi, araştırılan her beyin tüm loblarında alüminyumun görselleştirilmesi için yeni bir alüminyum seçici floresan mikroskopi yöntemini kullanarak desteklenmiştir.

Ailesel Alzheimer hastalığı beyin dokusunda benzersiz nicel veriler ve alüminyumun çarpıcı görüntüleri bu yıkıcı hastalıkta alüminyumun rolünü ortaya çıkarmaktadır (Mirza, A., King, A., Troakes ve C. ve Exley, C., 2017).

Bu nedenlerden dolayı alüminyumun eser miktarlarının görünür bölgede tayin edilebileceği doğruluğu ve hassasiyeti yüksek, kolay ve ucuz metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Schiff bazlarının metallerin tayininde başarıyla kullanılması sebebiyle, çalışmamızda alüminyum tayini için 8S4 ligandı kullanılarak UV-Görünür bölge spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

1.2. Alüminyum Tayin Yöntemleri

Günümüzde, iz metal tayini için doğruluk ve iyi hassasiyet, düşük maliyet ve basit işlem gibi avantajları nedeniyle daha çok spektrofotometrik yöntemler uygulanmıştır. Eser miktarda alüminyumun tayini için literatürde UV-Görünür bölge spektroskopisi dışında pek çok tayin yöntemi ve reaktif önerilmiştir. Alüminyum iyonunun tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Kalogria vd., 2014), atomik absorpsiyon (Nguyen vd., 2004), atomik floresans (Hydes ve Liss, 1976), X-ışını floresansı (Pedrozo-Penafiela vd., 2019), voltametri (Qiong vd., 2006), kolorimetri (Wang vd., 2014), polarografi (Ritchie, Posner Ian ve Ritchie, 1980), elektrotermal atomik absorpsiyon (Portugal vd., 2011) veya indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) (Coedo vd., 2007) gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bunların yanı sıra alüminyumun spektrofotometrik tayini için çeşitli organik reaktifler de kullanılmıştır. Bu amaçla, yaygın olarak kullanılan reaktiflerin bazıları alüminon (Frink ve Peech, 1962), ksilenol portakalı (Pritchard, 1967), stilbazol (Wetlesen ve Omang, 1961), klorofosfonazo I (Ying-Quan, Lin ve Jun-Yi, 1983), metiltimol mavisi (Murakami ve Yoshino, 1982), Eriokrom Siyanin R (Tehrani, Ghasemi ve Baharifard, 2013), kromazurol S (Molina-Diaz vd., 1993), pirokatekol menekşe (Narin, Tüzen ve Soylak, 2004), 8-hidroksikinolin (Claassen ve Bastings, 1967) ve alizarin (Chamsaz , Zavar ve Hosseini, 2000)'dir (Shokrollahi vd., 2008).

Bu yöntemlerin ve organik reaktiflerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Bunların çoğu yüksek hassasiyetli yöntemler olmasına rağmen, ön işlem basamakları, özel ve pahalı enstrümanları, büyük hacimli numune çözeltisini ve uzun bir analiz süresini gerektirmektedir (Güray vd., 2005).

Grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (GF-AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), doğal sularda toplam alüminyumunu belirlemek için referans yöntemler kabul edilir. Bununla birlikte, her iki yöntem de ciddi matriks girişimlerinden etkilenmektedir. Ayrıca, GF-AAS veya ICP-AES için ekipman çok daha pahalıdır ve alüminyumun doğru belirlenmesi büyük bir uzmanlık gerektirir. C, ICP-AES ve ²⁷Al-NMR (²⁷Al-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) yöntemleri ile karşılaştırıldığında, elektrogravimetri ve kolorimetrik yöntemler genellikle orta seçicilik, duyarlılık ve hıza sahiptir, ancak polarografi ve voltametrik yöntemlerde tekrarlanabilir veriler elde etmek için bazı sabit pH'ların güçlü tamponlanması gereklidir. Sulu çözeltilerdeki elektrotta alüminyumun azaltılması zor olduğundan, geleneksel voltametri ile kolayca tayin edilemez (Shokrollahi vd., 2008). Termo gravimetrik yöntemler, büyük ölçüde, ayrışma ve oksidasyon reaksiyonları ve buharlaşma, süblimasyon ve desorpsiyon gibi fiziksel süreçlerle sınırlıdır (Guray vd., 2005).

Alüminyum tayininde kullanılan reaktifler arasında alüminon, ksilenol portakalı, stilbazo, klorofosfonazo I ve metiltimol mavisi yüksek hassasiyete sahip değildir. Eriokrom Siyanin R, yüksek hassasiyete sahip olmasına rağmen, sert pH ve sıcaklık kontrolü gerektirir. Ek olarak, kromazurol S ve pirokatekol menekşe gibi reaktifler için, seçiciliği ve yöntemlerin hassasiyetini arttırmak için bazı yüzey aktif maddelerin kullanılması gerekir. Ayrıca, 8-hidroksikinolin ve alizarin gibi reaktiflerin kullanılması, ekstraksiyon gibi bazı ayırma teknikleri gerektirir. Bununla birlikte, Eriokrom Siyanin R'ye dayanan yöntemin bazı problemleri, çevre örneklerinde yaygın olarak bulunan Fe (III), Mn (II) ve F⁻'nin ciddi girişimleridir ve hassasiyeti, düşük iyon konsantrasyonlarını belirlemeye yetecek kadar yüksek değildir (Shokrollahi vd., 2008).

1.2.1. Spektrofotometrik tayin yöntemi

Çeşitli organik reaktiflerin kullanımına dayanan ve UV-Görünür bölge spektrofotometrik yöntemle alüminyumun tayini, uzun yıllardan beri kullanılan ve literatürde yaygın yayılıma sahip bir konudur. Ancak diğer tüm metallerin tayininde olduğu gibi oluşturulan kompleksin görünür bölgede absorpsiyon vermesi, tayin aralığının geniş olması, ligandın sudaki çözünürlüğünün yüksek olması, bozucu etki yaratan iyonların çökmesi nedeniyle asidik bölgede kompleks oluşturması ve seçiciliğinin iyi olması gibi özelliklere sahip ligandın bulunması gerekmektedir. Bu çalışmada metal tayininde daha önce denenmemiş bir ligand kullanılarak herhangi bir ön işlem

uygulanmadan hassas, seçiciliği yüksek ve basit bir doğrudan UV-Görünür bölge spektrofotometrik yöntemle alüminyumun tayini gerçekleştirilmiştir.

Alüminyum iyonunun tayininde UV-Görünür bölge spektrofotometresinin kullanıldığı pek çok çalışma yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan Bölüm 1.2.'de belirtilen yöntem ve organik reaktiflerin kullanıldığı bazı çalışmalara ait referans özetler aşağıda verilmiştir:

Alüminyum ve indiyum iyonlarının spektrofotometrik tayini için, 2,2',3,4-Tetrahidroksi-3',5'-disülfoazobenzen (tetrahidroksiazon 2S) kullanılarak hassas ve seçici bir yöntem geliştirilmiştir. Alüminyum ve indiyum ile tetrahidroksiazon 2S oluşan komplekslerin optimum pH'ı 5 ve absorbansı; sırasıyla alüminyum ve indiyum için, 500 nm ve 495 nm'dir. Yöntem alüminyumun 0.05-1.6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve indiyumun 0.06-2.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında Beer yasasına uymaktadır. Molar absorblama katsayısı alüminyum için $6.42 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve indiyum için $7.70 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Komplekslerin metal:ligand oranı optimum koşullarda 1:1'dir. Alkali ve alkali toprak elementleri, halojenler, tiyoüre, askorbik asit, Cd (II), Pb (II), Mn (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Cr (III), Bi (III), La (III), Si (IV) bu yönteme bozucu etki yapmaz. Yöntem, çelik, alaşımlar, atık su, nehir suları, kaynak suyu ve yeraltı sularındaki eser miktarda alüminyumun doğrudan spektrofotometrik tayinine uygulanabilir. Yöntem ayrıca yapay karışımda indiyum tayinine başarıyla uygulanmıştır. (A.A. Huseyinli vd., 2009)

Bu çalışmada çeşitli gerçek numunelerde alüminyum tayini için son derece hassas ve seçici doğrudan spektrofotometrik yöntem önerilmiştir. 5-Bromo-2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit-p-hidroksibenzoik hidrazon, 3.0-7.0 pH aralığında 390 nm'de λ_{maks} olan sulu dimetil formamidte sarı renkli çözünür kompleks oluşturan Al (III) ile reaksiyona girer. Yöntem alüminyumun 0.053-0.755 $\mu\text{g mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında Beer yasasına uyar. Molar absorblama katsayısı $2.66 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir ve Sandell hassasiyeti $0.00104 \mu\text{g cm}^{-2}$ 'dir. $0.42281 \mu\text{g mL}^{-1}$ alüminyumun on tayini için yöntemin standart sapması 0.0075'tir. Deneysel verilerin kalibrasyon denkleminin r^2 değeri 0.9999'dur. Farklı iyonların etkisi üzerine yapılan çalışmalar, F^- hariç hemen hemen tüm anyon ve katyonların 50 kat fazlasının etkilemediğini göstermiştir. Ni (II), Fe (III), Cu (II) ve Ti (IV)'ün bozucu etkisi uygun maskeleye ajanları kullanılarak engellenmiştir. Silikat mineralleri, endüstriyel çamurlar, toprak örnekleri bitki özleri, saç, çay ve su örneklerinde alüminyum tayini için doğrudan yöntem uygulanmıştır. (Saritha ve Reddy, 2014)

Alüminyum hızlı bir şekilde tayin etmek için seçiciliği yüksek, non-ekstraktif spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Yeni bir spektrofotometrik reaktif ($\lambda_{\max}=412$ nm) olan 2-hidroksinaftaldehitbenzoilhidrazon (HNPBH), %50 N,N-dimetilformamid (DMF) ortamında ve hafif asidik bir çözelti ($1,5 \times 10^{-5}$ - $1,25 \times 10^{-4}$ molL⁻¹ H₂SO₄) içerisinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon anlıktır ve absorbans, 24 saat boyunca stabil kalmıştır. Sistem 0-2% bağıl standart sapmasına ve 1 µg L⁻¹ LOD değerine sahiptir ve 0,01-2,0 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında Beer yasasına uymaktadır. Ortalama molar absorplama katsayısı ve Sandell hassasiyeti sırasıyla $2,21 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ ve 6 ng cm⁻² olarak bulunmuştur. Kompleksin stokiometrik bileşimi 2:3'tür. 50'den fazla kation, anyon ve kompleks ajanlar (tartrat, oksalat, sitrat, etilendiamintetraasetik asit (EDTA), DMG, 1.10 fenantrolin, oksin, fosfat, tiyo-üre, SCN⁻) arasındaki etkileşimler 1 mgL⁻¹ Al³⁺'da incelenmiştir. Yöntem, bazı onaylanmış referans malzemelere (alaşım ve çelikler), çevresel sulara (iç ve yüzey), biyolojik numunelere (insan kanı, idrar ve safra taşı), topraklara, farmasötik örneklere ve karmaşık sentetik karışımlara başarıyla uygulanmıştır. Yöntem, yüksek hassasiyet ve doğruluğa sahiptir (0,5 mgL⁻¹ için $s=\pm 0,01$) (Ahmed vd., 2010).

Morin ile alüminyum tayini için doğrudan spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Morin, alüminyum ile %50 etanolik ortamda (0.0001-0.0015 M H₂SO₄) reaksiyona girerek 421 nm'de maksimum absorbansı olan koyu sarı bir kompleks bileşik verir. Molar absorbtivite katsayısı ve Sandell hassasiyeti sırasıyla $5,3 \times 10^3$ Lmol⁻¹cm⁻¹ ve 5 ng cm⁻² olarak bulunmuştur. Reaksiyon anlıktır ve absorbans, 48 saat boyunca stabil kalmıştır. Sistem 10 ng mL⁻¹ ile 5.0 µg mL⁻¹ konsantrasyon aralığında Beer yasasına uyar ve kompleksin stokiometrik bileşimi, 2:3'tür (alüminyum:morin). 50'den fazla kation, anyon ve kompleks yapıcı maddenin etkileşimi, 0.1 µg mL⁻¹ alüminyumda çalışılmıştır. Metot, bazı sertifikalı referans malzeme numunelerine (alaşım ve çelikler), çevre sularına (iç ve yüzey), biyolojik numunelere (insan kanı, idrar ve safra taşı), topraklara ve karmaşık sentetik karışımlara başarıyla uygulanmıştır (Ahmed ve Hossan, 1995).

Musluk ve atık su numunesinde iz ve ultra eser miktarda Al³⁺ iyonunun tayini için basit ve doğru bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Al³⁺ iyonunun katyonik sürfaktan spektrofotometrik tayini için N,N-dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) varlığında Eriokrom Siyanin R kullanılması gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin molar absorblama katsayısı $1,19 \times 10^5$ Lmol⁻¹cm⁻¹ iken, 4-400 ng mL⁻¹ Al³⁺ iyonu konsantrasyon aralığında 0.14 ng mL⁻¹ LOD değeri ile Beer yasasına uymaktadır.

Spektrofotometrik yöntemin duyarlılığı üzerine yüzey aktif madde, pH ve ligand miktarının türü ve miktarı optimize edilmiştir. Yöntem, gerçek örneklerde Al^{3+} iyonu tayini için başarıyla uygulanmıştır (Shokrollahi vd., 2008).

Alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile belirlenmesinden önce eser miktardaki alüminyumun ön konsantrasyonu için bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi geliştirilmiştir. CPE metodu, Al^{3+} 'nın Xylidyl Blue (XB) ile kompleksine dayanır ve daha sonra noniyonik yüzey aktif madde Triton X-114 içinde tutulur. Örnek çözeltinin pH'ı, XB ve Triton X-114 konsantrasyonu, dengeleme sıcaklığı ve zamanı gibi CPE etkinliğini etkileyen ana faktörler detaylı olarak incelenmiştir. Optimum koşullar altında, Al^{3+} için bu yöntemin gözlenebilirlik sınırı, $1,43 \mu g L^{-1}$ 'dir ve $100 \mu g L^{-1}$ Al^{3+} 'nin belirlenmesinde bağıl standart sapma %2,7'dir. Önerilen yöntem, mineral su numunelerindeki eser miktarda alüminyumun tatmin edici sonuçlarla belirlenmesi için uygulanmıştır. Ayrıca, önerilen yöntem sertifikalı referans materyallerine uygulanmıştır (Ulusoy vd., 2011).

Bu makalede, alüminyumun sıvı-sıvı ekstraksiyonu için yeni bir ortam olarak kullanılan 1-bütül-3-trimetilsilimidazol heksaflorofosfat (C_4tmsim)(PF_6) içinde 3,5-ditertbütilsalikilfluoron (DTBSF) ile diyaliz konsantrelerinde alüminyumun tayini için yüksek hassasiyete ve seçiciliğe sahip ekstraksiyon spektrofotometrik bir metot açıklanmıştır. Optimum koşullar altında, DTBSF nötr bir Al-DTBSF kompleksi oluşturmak için Al^{3+} ile reaksiyona girer, kompleks daha sonra (C_4tmsim)(PF_6) fazına ekstrakte edilir, kompleksin iyonik sıvı içinde $542 nm$ 'de absorpsiyonu ölçülmüştür ve Al^{3+} belirlemek için kullanılmıştır. Kompleksin molar absorblama katsayısı ve LOD değerleri sırasıyla $3,52 \times 10^6 L mol^{-1} cm^{-1}$ ve $0,06 g L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kompleksin $542 nm$ 'deki absorpsiyonu $250 mL$ sulu çözelti içindeki $3 g Al^{3+}$ konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Bozucu etki çalışması, alüminyumun belirlenmesinde diyaliz konsantresi örneklerinde bulunan hemen hemen tüm pozitif ve negatif iyonların girişimlerinden bağımsız olduğunu göstermektedir. Diyaliz konsantrelerindeki alüminyum tayini, mevcut yöntem ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (GTAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar tatmin edici bir şekilde karşılaştırılabilir olduğu için önerilen yöntemin iyonik sıvı sistem ile uygulanabilirliği de araştırılmıştır. Ayrıca Al-DTBSF kompleksinin oluşumu ve ekstraksiyonu için sentez ve koşullar da araştırılmıştır (Zaijun vd., 2007).

ICP-AES'de elektrotermal buharlaştırma yoluyla 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolon (PMBP) kullanılarak, alüminyum tayini için bir yöntem geliştirilmiştir.

Eser miktardaki alüminyum, 1000 °C'lik bir sıcaklıkta buharlaştırılmış ve alüminyum kompleksinin buharlaşma davranışı detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Optimum koşullar altında, alüminyumun LOD değeri 0,6 ng mL⁻¹'dir ve 0,1 µg mL⁻¹ alüminyum için bağıl standart sapma %4,7 (n=8) olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem, pirinç unu referans malzemelerindeki iz alüminyumun belirlenmesine uygulanmış ve sonuçların, referans değerleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Wu vd., 2001).

Boya Süper Krom Garnet Y (5-sülfo-2',4',2-trihidroksiazobenzen) kullanılarak toryum bileşiklerinde alüminyum izlerinin osilografik polarografi ile belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Toryum asetat ile maskelenmiş ve 35 iyondan sadece Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ve V⁵⁺'nin bozucu etki yaptığı tespit edilmiştir. Birçok ağır metalin çıkarılması için hızlı bir cıva-katod elektrolizinden sonra, yöntem alüminyum için oldukça seçicidir. LOD değeri 1 µg'dır. Toryumun gramı başına alüminyumun bağıl standart sapması, 400 ppm'lik bir alüminyum konsantrasyonunda ±%3 ve 10 ppm' de ±%7'dir. Çeşitli toryum bileşiklerinde elde edilen sonuçlar, 8-kinolinol kullanan polarografik yöntem ile spektrofotometrik yöntem arasında iyi bir uyum göstermiştir (Florence, 1962).

Alüminyum-kupferron kompleksinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi, alüminyum ve kupferronun 0,4 mol L⁻¹ (NH₄)₂SO₄ çözeltisinde kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Çözelti 60 saniye boyunca karıştırılırken, 90,95 V (vs. SCE) biriktirme potansiyeli uygulanmıştır. Potansiyel negatif yönde taranarak cevap eğrisi kaydedilmiş ve 11,18 V (vs. SCE) tepe akımı kaydedilmiştir. Bu kompleks asılı cıva damla elektrodunda (HMDE) emilir ve hassas bir tepe akımı oluşturur. Tepe akımı ve alüminyum konsantrasyonu, 4,0x10⁻⁸-2,0x10⁻⁹ g mL⁻¹ aralığında doğrusal olarak elde edilmiştir. Bağıl standart sapma (10 µg L⁻¹'de) %3,0 ve LOD değeri 8x10⁻¹⁰ g mL⁻¹'dir. Bazı iyonların bozucu etkisi incelenmiştir. Bu yöntem, gıdalardaki ve sudaki iz alüminyumun belirlenmesinde kullanılmıştır. (Qiong vd., 2006)

Nil Mavi A'nın sülfürik asit ortamında potasyum bromat ile oksidasyonu üzerindeki katalitik etkisine dayanarak gıda örneklerinde eser miktarda alüminyumun belirlenmesi için basit ve hassas bir kinetik spektrofotometri yöntemi geliştirilmiştir. Absorbans, sabit zaman metoduyla 595,5 nm'de ölçülmüştür. Reaktiflerin konsantrasyonları, sıcaklık ve bozucu etki ile ilgili çalışma koşullarının optimizasyonu da araştırılmıştır. Kalibrasyon grafiği, 0,07–0,9 µg mL⁻¹ alüminyum konsantrasyon aralığında doğrusaldır ve iyi bir hassasiyet ve doğruluk sağlar ve gözlenebilirlik sınırı 0,034 µg mL⁻¹'e inmiştir. Standart 0,4 µg mL⁻¹ alüminyum çözeltisi için bağıl standart

sapma %1,73'tür (n = 10). Önerilen yöntem, herhangi bir ön-konsantrasyon ve ayırma basamağı olmaksızın ultra eser seviyesinde alüminyumun tayini için oldukça hassas, seçici ve nispeten hızlı olduğunu kanıtlamıştır. Yöntem, gıda numunelerinde (pirinç, çay ve patates) alüminyum tayinine uygulanmıştır. Gerçek örneklerin analitik sonuçları standart yöntemle uyum içindedir (Abbasi vd., 2009).

Bu çalışmada heksametilen tetramin-hidroklorik asit tamponu ortamı içinde hidrojen peroksit tarafından galloyanın Al^{3+} katalizli oksidasyonuna dayanılarak Al^{3+} için bir katalitik katalizör yöntemi önerilmiştir. Kalibrasyon grafiği 0–200 ng mL⁻¹ aralığında doğrusaldır ve gözlenebilir sınıırı 1,2 ng mL⁻¹'dir. Cr (VI), Cu²⁺ ve Fe³⁺ dışında çoğu yabancı iyonlar tayini etkilemez. Cr (VI)'nın bozucu etkisi Cr (III)'a indirgenmesi ile, Cu²⁺ ve Fe³⁺'nin bozucu etkisi ise ditizon-karbon tetraklorür ve kupferron-kloroform çözeltisi ile ekstraksiyon yoluyla ortadan kaldırılmıştır. Yöntem insan saçı, Çin çayı ve su örneklerinde alüminyum tayininde kullanılmıştır. Geri kazanımlar sırasıyla %98,6–101,5 ve bağıl standart sapmalar %0,8–1,5 olarak hesaplanmıştır (He ve Wang, 2000).

Feigl, alüminyumun kuvvetli bir asidik ortamda Chrome Fast Pure Blue B (2'',6''-dichloro-4'-hydroxy-3,3'-dimethylfuchsin-5,5'-dicarbonic asidin disodyum tuzu, CI 43830) ile tayini için hassas ve seçici bir yöntemi tarif eder. Spektrofotometrik tayinler için pembe renkli kompleks sağlam bir şekilde stabilize edilemediği için, çeşitli pH değerlerinde araştırmalar yapılmıştır. Neredeyse nötr aralıkta, yeterince stabil olan ancak Feigl tarafından belirtilen hassasiyete yakın olmayan bir mor kompleks ortaya çıkmaktadır. Fazla boya çıkarıldıktan sonra LOD değeri 5 µg mL⁻¹'dir. Renkli komplekslerin absorbanlarının, yüzey aktif maddelerin varlığından çeşitli şekillerde etkilenebileceği bilinmektedir. Batokromik ve hipsokromik etkilerin yanı sıra, molar absorbanı da önemli ölçüde arttırabilirler. Bu çalışmada kimyasal olarak henüz anlaşılmayan ve ayrıca metal iyonlarının koordinasyon davranışının misel oluşumuyla değişebileceği prosesler incelenmiştir. Kalitatif testler, alüminyum ile Chrome fast Pure Blue B'nin arasındaki reaksiyonun hassasiyetinin az miktarda setiltrimetilamonyumbromit ilave edilerek önemli ölçüde arttırılabileceğini ve spektrofotometrik tayinler için de yeterli bir stabilite elde edildiğini göstermiştir (Martire ve Hainberger, 1985).

Alüminyum tayini için bir bulutlanma noktası ön konsantrasyonu ve akış enjeksiyonu (FI) analiz metodu geliştirilmiştir. İlk sulu çözeltideki analit, katyonik yüzey aktif madde benzildimetiltetradesilamonyum klorür (BDTAC) varlığında Krom Azurol S

ile kompleks haline getirilmiştir. Üçlü kompleksin (Al(III)-CAS-BDTAC) spektroskopik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ön konsantrasyon aşaması noniyonik yüzey aktif madde polietilen glikol p-nonilfenil eter (PONPE 7,5) ile gerçekleştirilmiştir. Zenginleştirilmiş analit çözeltisi, bir HPLC pompası kullanılarak FI sistemine enjekte edilmiştir. Birleştirilmiş metodun analitik performansını etkileyen kimyasal değişkenler çalışılmış ve optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntem, daha önce parenteral solüsyonlarda eser miktarda alüminyum tayinine başarıyla uygulanmıştır. Optimum deney koşulları altında, %50'lik bir ön konsantrasyon faktörü için %99,9'luk bir ekstraksiyon elde edilmiştir. LOD değeri $1,12 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon grafiği, en az iki adet büyüklükte alüminyum konsantrasyonu üzerinde doğrusaldır. İlaç kontrol süreçleri için gerekenleri tam olarak karşılayan geliştirilmiş birleşik metod, parenteral beslenmedeki alüminyum konsantrasyonunun izlenmesi için uygundur (Sombra vd., 2001).

Eş zamanlı spektrofotometrik tayinlerinin bir önceki adımı olarak ultra eser miktarlarındaki berilyum ve alüminyumun ön-konsantrasyonu için yeni bir misel kullanılarak ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Krom Azurol S (CAS), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve Triton X-114, sırasıyla kompleksleşme maddesi, ekstraksiyon için katyonik yüzey aktif madde ve eş-ekstraksiyon maddesi olarak kullanılmıştır. Optimum ekstraksiyon ve reaksiyon koşulları incelenmiş ve yöntemin analitik özellikleri (örneğin, gözlenebilme sınırı, doğrusal aralık, ön konsantrasyon ve iyileştirme faktörleri) belirlenmiştir. 5-40 ng mL⁻¹ berilyum ve 3-100 ng mL⁻¹ alüminyum aralığında doğrusallık sağlanmıştır. Yöntemin LOD değeri, berilyum ve alüminyum için sırasıyla 0.98 ve 0.52 ng mL⁻¹'dir. Bazı anyonların ve katyonların girişim etkisi de test edilmiştir. Metot su örneklerinde eş zamanlı berilyum tayinine uygulanmıştır (Bahram vd., 2007).

Diyet ve/veya tıbbi amaçlar için tüketilen bitki örneklerinde adsorptiv katodik sıyırma voltametri (AdCSV) ile toplam alüminyum tayini için hızlı ve hassas yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Al(III)-8-hidroksikinolin (Al-8HQ) kompleksi, 30 s biriktirme süresi boyunca, Ag-AgCl elektrotuna karşı 0,300 V'da asılı bir cıva bırakma elektrodunda (HMDE) adsorbe edilmiştir. Destekleyici elektrolit olarak 0.024 mol L⁻¹ amonyak-amonyum asetat tamponu (pH 6,80) ve alüminyum için ligand olarak 7,43 mg L⁻¹ 8-hidroksikinolin (8-HQ) içeren bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. $8,54 \times 10^{-8}$ ile $2,35 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında LOD değeri $8,54 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ 'dir ve $8,54 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

alüminyum çözeltisi için bağıl standart sapma (n=3) değeri %1,86 olarak bulunmuştur. Yeşil çay, carqueja, cascara sagrada ve sinamekideki g kuru çay içindeki μg alüminyum iyonu miktarı sırasıyla $502,5 \pm 14,1$, $195,6 \pm 21,0$, $309,1 \pm 11,7$, $205,6 \pm 16,1$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu FAAS ile değerlendirilmiştir ve tüm sonuçlar benzerdir. AdCSV'nin, gerçek gıda örneklerinde alüminyumun 8-HQ kompleksi olarak belirlenmesinde etkili bir şekilde uygulanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. (Santos vd., 2014)

Alüminyumun tayini için hassas ve seçici bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, alüminyum ve N-((2-hidroksinaftalin-1-il) metilen) asetilhidrazit (HNMA) arasında bir kompleks oluşumu üzerine kuruludur. Kompleksin floresansı, 385 nm'de uyarma ile 450 nm'lik bir emisyon dalga boyunda izlenmiştir. Optimum kompleks oluşumu, pH 6,0'da Tris tamponunda meydana gelmiştir. Optimum koşullar altında, doğrusal kalibrasyon grafikleri 50-800 ppb konsantrasyon aralığında elde edilmiştir. LOD değeri 9,2 ppb (ng mL^{-1}) olarak hesaplanmıştır. 200 ppb'lik bir alüminyum standardı için yöntemin maksimum bağıl standart sapması (Relative standard deviation, RSD, BSS) %2,5 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada sürfaktanların etkisi ve diğer iyonlardan gelen girişimler incelenmiştir. Metot su örneklerinde alüminyum iyonlarının tayininde başarıyla uygulanmıştır (Al-Kindy vd., 2015).

N,N-disalisiden-1,3-diamino-2-hidroksipropan (DSAHP) ile alüminyum arasındaki kompleks oluşumuna dayanan alüminyum tayini için bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. En uygun pH, çözücü ortamı, kompleks oluşum süresi, Schiff bazı konsantrasyonu ve sıcaklığı belirlenmiştir. Uyarma ve emisyon dalga boyları, sırasıyla, Al-DSAHP kompleksinin, % 50 dioksan-%50 su ortamında pH 3,0 ve 6,0'da maksimum floresans yoğunluğu 270 ve 437 nm'dir. Bu koşullar altında, üç farklı lineer sınırdaki kalibrasyon grafikleri elde edilmiş ve 0–10,0 μM konsantrasyon aralığında alüminyumun tayin edilebildiği ve gözlenebilir sınırının $0,27 \text{ ng mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Al-DSAHP kompleksinin stokiometrisi de optimum koşullar altında spektrofotometrik olarak belirlenmiştir ve Al-DSAHP molar oranı 1:2 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemle hemodiyaliz solüsyonlarında alüminyum tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar benzer şekilde karşılaştırılmıştır ve %95 güven aralığında İngiliz Farmakopesi'nde açıklanan yöntem kullanılarak benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem, alüminyumun rutin tayini için hızlı bir şekilde kullanılabilir, daha az reaktif gerektirir, hassas, güvenilir ve tekrarlanabilir (Gündüz vd., 2005).

Alüminyumun eser miktarının belirlenmesi için basit, kullanımı kolay ve seçici bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yeni bir Schiff bazı, N-o-vanillidin-2-amino-p-kresol (OVAC) sentezlenmiş ve onun alüminyum ile floresan aktivitesi araştırılmıştır. Bu kompleksleşme reaksiyonuna dayanarak, asetik asit-sodyum asetat kullanılarak pH 4,0'te tamponlanan örneklerde alüminyum tayini için bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Al^{3+} ve N-o-vanillidin-2-amino-p-kresol arasındaki kompleksleşme reaksiyonu çok hızlıdır, oda sıcaklığında sadece 20 dakikada kompleksleşme tamamen gerçekleşmiştir. Uyarma ve emisyon dalga boyları, OVAC-Al kompleksinin, %50 etanol-%50 su ortamı içinde pH 4,0'da maksimum floresans yoğunluğu 423,0 ve 553,0 nm olarak ölçülmüştür. Florür iyonlarından gelen girişim, Be^{2+} ilavesiyle en aza indirilmiştir. Diğer iyonların, doğal sularda bulunabilecek konsantrasyonlara müdahale etmediği bulunmuştur. Bu koşullar altında kalibrasyon grafiği $1000 \mu g L^{-1}$ 'e kadar doğrusaldır ($r=0,999$). Al^{3+} 'nin tayini için LOD değerinin (3σ) $0,19 \mu g L^{-1}$ olduğu ve ultra saf suda hazırlanan $3 ng mL^{-1}$ Al^{3+} 'nin çoklu tayini için kesinliğin %0,29 olduğu bulunmuştur ($n=16$). Schiff baz ligandı doğal sularda alüminyumun eser miktarını belirlemek için kullanılabilir. Çevre sertifikalı referans malzemelerin analizi sertifikalı değerlerle iyi bir uyum göstermiştir. Prosedürün, kalibrasyon veya standart ekleme metodu kullanılarak hem tatlı suya hem de tuzlu su çözeltilerine (deniz suyu dahil) eşit derecede uygulanabilir olduğu bulunmuştur (Kara, Fisher ve Hill, 2007).

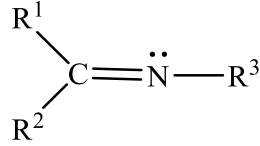
İnsan biyolojik sıvılarında, diyaliz çözeltilerinde ve musluk suyunda alüminyum tayin etmek için 8-hidroksikinolin kullanılarak basit, hızlı ve hassas bir floresans yöntemi geliştirilmiştir. Toluene ile ekstraksiyonu yapılmış kompleksin (uyarma dalga boyu, 380 nm; emisyon dalga boyu, 504 nm) floresans yoğunluğu oda sıcaklığında 48 saat boyunca değişmeden kalmaktadır. Floresans yoğunluğu, $0,7-1 \mu g L^{-1}$ gözlenebilir sınırları ile $2-1000 \mu g L^{-1}$ aralığında alüminyum konsantrasyonunun doğrusal bir fonksiyonudur. Normalde biyolojik sıvılarda bulunan diğer iyonların büyük bir kısmı alüminyum saptamasına bozucu etki yapmaz. Geliştirilen yöntem, uzun süreli diyaliz geçiren hastaların serum örneklerinde ve diyaliz solüsyonlarında, referans deneklerin serum ve idrarında alüminyumun tayininde başarıyla kullanılmıştır. Bu florimetrik işlemle ölçülen alüminyum konsantrasyonları, Zeeman GF-AAS ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. r^2 değeri 0,98 olarak elde edilmiştir. Önerilen yöntem, sulu veya biyolojik sıvılardaki alüminyumun doğru bir şekilde belirlenmesi için klinik laboratuvarlarda rutin analizler için kullanılabilir (Buratti vd., 2006).

Su numunelerindeki ve diyalizdeki eser miktardaki alüminyum miktarlarının tayini için, kompleksleştirme ajanı olarak 8-hidroksikinolin ve bir taşıyıcı element olarak Co (II) kullanılmıştır. Birlikte çökeltme işleminden sonra spektrofotometri ile UV konsantrelerinin belirlenmesi için bir ayırma-ön-konsantrasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem, Co/8-HQ ile Al^{3+} birlikte çökeltme işleminin ardından bir selüloz nitrat membran filtresi üzerinde çökelti içeren çözeltinin filtrelenmesine dayanmaktadır. Daha sonra, zar filtresi ile birlikte çökelti konsantre nitrik asit içinde çözülür. Son çözeltinin metal içeriği, Erio Krom Siyanin-R standart yöntemiyle UV-Görünür bölge spektrofotometrisi ile belirlenmiştir. Örnek çözeltinin pH'sı, taşıyıcı eleman ve reaktif miktarı, bekleme süresi, çökeltme için numune hacmi ve çeşitli iyonların etkileri dahil olmak üzere birçok parametre incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 50 olarak hesaplanmıştır ve gözlenebilir sınıırı $0,2 \mu g L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu standart referans materyali (CRM-TMDW-500) ile test edilmiştir ve eklenmiştir. Al^{3+} tayini deniz suyu, nehir suyu, musluk suyu ve hemodiyaliz sıvıları örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Geri kazanımlar $>95\%$ ve bağıl standart sapma saptaması $\% 6$ 'dan daha az olarak bulunmuştur (Bulut vd., 2010).

Bu çalışmada hassas bir kromojenik reaktif, N,N-bis(3-metilsalisilideniden)-orto-fenilen diamin (MSOPD) sentezlenmiştir ve nikelin spektrofotometrik tayininde kullanılmıştır. pH 8'de, MSOPD, 1:1 kompleksi oluşturmak üzere oda sıcaklığında nikel iyonu ile reaksiyona girebilir. Molar absorplama katsayısı, 430 nm'de $9,5 \times 10^4 L mol^{-1} cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Sistem nikelin $1,36 \times 10^{-8} M$ LOD değerine sahip ve $0-1,0 \times 10^{-5} M$ konsantrasyon aralığında Beer yasasına uyar. $3,41 \times 10^{-6} M$ nikel ölçümü için bağıl standart sapma $\% 1,3$ 'tür (n=10). Bazı doğal gıda örneklerinde eser miktarda nikelin belirlenmesi için yöntem başarıyla uygulanmıştır (Fakhari, Khorrami ve Naeimi, 2005).

1.3. Schiff Bazı

Schiff bazları azometin($>C=N$) grubu içeren bileşiklerdir ve $R-N=C-R'$ genel yapısına sahiptir, burada R ve R' aril, alkil, sikloalkil veya heterosiklik gruplardır. Bunlar çeşitli şekillerde süstitüe edilebilir ve aniller, iminler veya azometinler olarak adlandırılırlar (Kostova ve Saso, 2013). Ayrıca hazırlanma kolaylığı nedeniyle "ayrıcalıklı ligandlar" olarak kabul edilir, çünkü bunlar esas olarak aldehitler ve primer aminler arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanırlar (Abd-Elzaher vd., 2016). Schiff bazları aşağıdaki Şekil 1.1'de gösterilen genel yapıya (Ay, 2016) sahiptir:



Şekil 1.1. Schiff bazının genel yapısı

Primer aminlerin karbonil bileşikleri (aldehitler ve ketonlar) ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünler ilk olarak 1864'te Nobel ödüllü Alman kimyager Hugo Schiff (1834-1915) tarafından sentezlenmiştir ve elde edilen ürünler Schiff bazları olarak anılmıştır (Kostova ve Saso, 2013). Ayrıca 1933 yılında ilk kez Pfeiffer ve arkadaşları tarafından Schiff bazları ligant olarak kullanılmıştır ve Schiff bazlarını sentezleyerek bu ligantların metal komplekslerini de sentezleyebilmişlerdir (Karaca, 2018).

Farklı amin tiplerinin ve karbonil bileşiklerinin varlığı, Schiff bazlarının farklı yapısal özelliklere sahip sentezini mümkün kılmıştır. Ligandların bağlanma yeteneği, koordinasyon alanı olarak hareket eden atomların doğasına, elektronegatifliklerine ve sterik faktörlere bağlıdır. Azot atomunda tek elektron çifti bulunması nedeniyle, çift bağın elektron veren karakteri ve azotun düşük elektronegatifliği, azometin(-C=N-) grubunun N atomu iyi verici bir bölge olarak işlev görmesine sebep olur. Şelatların oluşumu, özellikle 5 ve 6 halkalı komplekslere ekstra kararlılık kazandırır. Bu nedenle, -C=N bağına yakın değiştirilebilir hidrojen atomlu bir işlevsel grubun varlığı ek kararlılık faktörü olacaktır (Kostova ve Saso, 2013).

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazı (8S4 ligandı) ile yapılan ilk çalışmalardan biri Hubert Mimoun ve arkadaşları tarafından 1986 yılında, bahsi geçen Schiff bazı ve türevleri kullanılarak Vanadyum(V) alkilperoksi kompleksleri oluşturulmuş ve fizikokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir (Mimoun vd., 1986).

Elena Labisbal ve arkadaşları tarafından 1994 yılında, zayıf asidik grupları taşıyan Schiff bazlarının çözeltileri içindeki metal anotların elektrokimyasal oksidasyonu yoluyla metal komplekslerinin hazırlanması üzerine devam niteliğinde bir çalışma yapılmıştır (Labisbal vd., 1995).

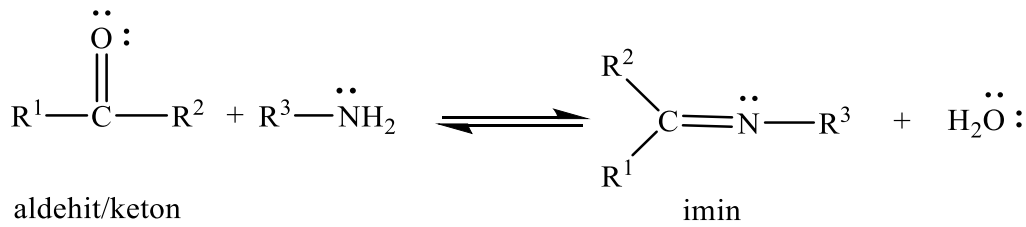
Diğer bir çalışma ise M. Rodriguez ve arkadaşları tarafından 2007 yılında, benzilaseton ve süstitüe anilinlerden oluşturulan salisilaldehit ve enaminonlardan türetilmiş bir seri ariliminler için ketoenamin ve enolimin arasındaki totomerik denge,

çözelti içerisinde ¹H-NMR ve UV-Görünür bölge spektroskopisi ile, katı halde IR ve X-Işını kırınımı ile analizleri yapılmıştır (Rodríguez vd., 2007).

Son olarak Yunus Bekdemir ve Kürşat Efil tarafından 2014 yılında, 8S4 ligandında içinde bulunduğu bazı imin türevleri, hızlı ve çevre dostu bir yöntem kullanılarak aromatik aldehitlerin ve aromatik aminlerin β-etoksietanol varlığında çözücü kullanılmadan mikrodalga ısıtma ile sentezlenmiştir (Bekdemir ve Efil, 2014).

1.3.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

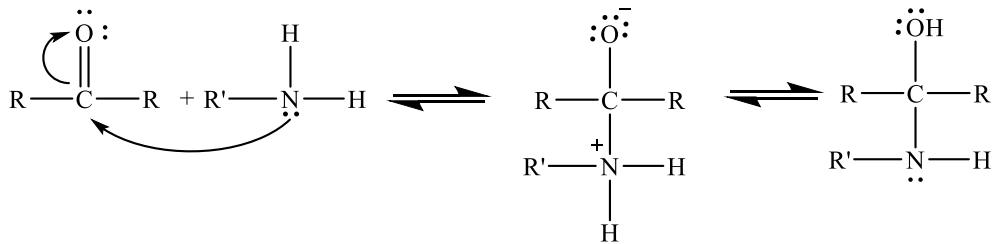
Genellikle Schiff bazları bir aldehit veya ketonun bir birincil amin ile kondenzasyonu sonucunda oluşturulur. Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon Şekil 1.2’de verilmiştir (Ay, 2016):



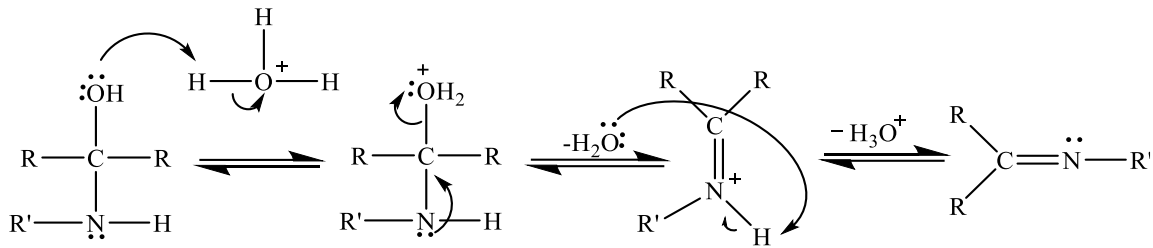
Şekil 1.2. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon

Schiff bazlarına ait oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta, asit katalizli nükleofilik amin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılır, sonra azot atomunun deprotonasyonu ile kararsız ara ürün olan kabinolamin oluşur. İkinci basamakta ise, karbinolamin üzerindeki hidroksil grubu protonlanır ve iyi ayrılan bir gruba dönüşür. Daha sonra karbinol amin su kaybederek azot atomu üzerinde pozitif yük oluşur ve oktetini tamamlanmış kararlı rezonans yapıda bir çift bağ oluşturarak Schiff bazına dönüşür (Wade, 2013). Schiff bazına ait genel oluşum mekanizması Şekil 1.3’te verilmiştir (R.J. Fessenden, J.S. Fessenden ve Logue, 2001).

1.Basamak: katılma



2.Basamak: ayrılma



Schiff bazı oluşum mekanizması pH'a bağımlı bir reaksiyondur. Reaksiyonun toplam hızı pH 4-pH 5 aralığında en yüksek olur. En uygun pH bu iki değer arasındaki pH'tır. Asitliğin yükselmesi durumunda ikinci basamak daha hızlı, birinci basamak ise daha yavaş gerçekleşir. Asitliğin azalması durumunda ise birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş gerçekleşir. En uygun pH'ta aminin bir kısmı protonlanır ancak nükleofilik katılma tepkimesinin gerçekleşebilmesi için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Diğer bir yandan ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asitte vardır (J. Fessenden, S. Fessenden ve Logue, 2001).

R, bir alkil veya bir aril grubu olabilir. Aril bulduran Schiff bazları, esasen daha kararlı ve daha kolay sentezlenirken, alkil bulduranlar nispeten kararsızdır. Alifatik aldehytlerin Schiff bazları nispeten kararsız ve kolayca polimerize edilebilir. Etkili konjugasyona sahip olan aromatik aldehytler daha stabildir. Aldehytlerden veya ketonlardan oluşturulan Schiff bazları, tersine çevrilebilir bir reaksiyon olup, genellikle asit veya baz katalizi altında veya ısıtıldığında gerçekleşir (Hossain vd., 2018).

1.3.2. Schiff bazlarının kullanım alanları

Schiff bazlarının çok önemli bir organik bileşik sınıfı olduğu bilinmektedir ve moleküllerindeki imin azot atomunun varlığı nedeniyle Schiff baz metal komplekslerini oluşturmak için metal ile koordine olabilirler. Ayrıca, N, O ve N, N ve benzeri gibi iki veya çoklu koordinasyon atomu, bidentat veya polidentat Schiff bazı bileşikleri oluşturan farklı organik reaksiyonlar içinde bulunabilir. Bu tür bileşikler geçiş metali ve nadir toprak metal iyonları için kenetleme fonksiyonuna sahiptir ve bu nedenle Schiff bazı metal kompleksleri çok kararlı komplekslerden oluşan bir gruptur.

Schiff bazı metal kompleksleri, birçok mükemmel özelliğinden dolayı geniş uygulamalara sahiptir. Biyoloji (Antony, Arun ve Manickama, 2019), tıp (Anush vd., 2018), analitik kimya (Dong vd., 2019) ve kataliz (Zoubi ve Ko, 2016) dışında , ayrıca

foto-fizik alanında, organik güneş hücrelerinde fotovoltaiik materyaller olarak kullanılan fotoaktiviteleri, organik veya inorganik analitler için floresan sensörü (Ruo,Guang-Qi ve Xiao-Hong, 2017), organik ışık yayan diyotlar (Vengoechea-Gómez vd., 2018) ve doğrusal olmayan optik materyaller için yayıcı materyaller ve bunun gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Schiff bazı metal komplekslerinin fotoaktivitesi, molekül yapısındaki daha büyük konjuge aromatik sistemden elde edilir ve bu nedenle iyi kromoforlar olarak Schiff baz ligandları, yakın ultraviyole görünür bölge aralığında daha iyi sönümleme katsayılarına sahiptir. Schiff bazı nadir toprak kompleksleri için, Schiff bazı ligandları ışığa duyarlı fonksiyona sahiptirler ve uyarma enerjisinin etkili bir şekilde emilmesini sağlayabilirler ve daha sonra nadir toprak iyonlarının ürettiği etkili bir enerji transferi üretirler (Gao, Zhang ve Li, 2018).

Schiff bazlarının bir diğer kullanım alanı ise asidik ortamda alüminyum korozyonunu azaltmak için kullanımıdır. Bazı araştırmalar, moleküllerdeki bir -CN- grubunun varlığı nedeniyle Schiff bazının inhibisyon veriminin, karşılık gelen aminler ve aldehitlerden çok daha büyük olduğunu ortaya koymaktadır (Ashassi-Sorkhabi vd., 2006). Ayrıca Schiff bazları pigmentler ve boyalar, katalizörler, organik sentezdeki ara maddeler ve polimer stabilizatörleri olarak da kullanılırlar (Abd-Elzaher vd., 2016).

Son olarak Schiff bazlarındaki C=N imin bağı birçok biyolojik aktivitede önemli bir rol oynamaktadır (Abd-Elzaher vd., 2016). -C=N- imin bağındaki elektrofilik karbon ve nükleofilik azot, farklı nükleofiller ve elektrofillerle mükemmel bağlanma olanakları sağlar, böylece hedeflenmiş hastalıkları, enzimleri veya DNA replikasyonunu inhibe eder (Hameed vd., 2016). Çok sayıda Schiff bazının kompleksleşme reaksiyonlarında ligand olarak kullanılması nedeniyle antitümör, anti-bakteriyel, mantar öldürücü ve antikanserojen (Kurt, 2018) özellikler de dahil olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Abd-Elzaher vd., 2016). Azol halka sistemi ve fenol türevi içeren heterosiklik Schiff bazları, antioksidan, anti-inflamatuar ve antipiretik uygulamalar gibi geniş bir biyolojik uygulama alanına sahiptir (Kurt, 2018).

1.3.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff bazı metal kompleksleri modern koordinasyon kimyasının geliştirilmesinde önemli bir rol oynadıkları gibi, aynı zamanda inorganik biyokimya, kataliz ve optik materyallerin geliştirilmesine de katkı sağlamışlardır. Metal iyonlarının N, O ve S

atomları ile Schiff bazlarının organik kısımlarından etkileşimi son yıllarda oldukça dikkat çeken bir konudur (Kostova ve Saso, 2013).

İmin azot atomunun, metal iyonlarına doğru bir Lewis bazı (elektron donörü) olarak hareket edebilmesine rağmen, metal iyonu, molekülün diğer elektron veren gruplarıyla koordine edildiğinde, stabil beş veya altı üyeli bir şelat halka oluşturacak şekilde tipik olarak kararlı bir koordinasyon sağlanır. Bu durum genellikle azometin bağı, halka heteroatomları veya moleküler yapıda yan zincirler gibi diğer elektron veren grupların/atomların yakınında bulunduğu gerçekleşir. Dolayısıyla, azometin bağı, üstün ve bazı durumlarda seçici metal iyon koordinasyon özelliklerine sahip Schiff baz ligandlarının tasarımında büyük esneklik sağlar. Sonuç olarak, birçok Schiff bazı metal tayini için analitik reaktifler olarak analitik kimyada kullanılmaktadır (Hameed vd., 2016).

Schiff bazlarının, tüm d-blok metalleriyle ve lantanitlerle kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Bu bileşikler ve bunların metal kompleksleri, çeşitli biyolojik sistemler, polimerler, boyalar ve tıbbi ve farmasötik alanlarda katalizörler olarak kullanılırlar. Azometin türevlerinde, C=N bağlanması biyolojik aktivite için çok önemlidir, birkaç azometinin olağanüstü antioksidan, antiviral, antibakteriyel, antifungal, antikanser ve diüretik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Kostova ve Saso, 2013). Bunlar arasında, sülfonamid Schiff bazları ve metal kompleksleri, çeşitli biyolojik özelliklerinden dolayı tıbbi kimyada benzersiz bir yere sahiptir. Örneğin, çeşitli sülfonamidler kullanılarak türetilmiş Schiff bazlarının metal kompleksleri antibakteriyel ve antifungal özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Hameed vd., 2016).

Heterosiklik bileşiklere sahip Schiff bazı metal komplekslerinin, ayrıca çok işlevli grupların varlığından dolayı potansiyel ilaçlar olarak uygulamaları da bulunur. Örneğin geniş N ve S şelatlayıcı ligand aralığının olması nedeniyle tiyazoller büyük bir farmakolojik aktiviteye sahiptir. Tiyazoller, tıbbi kimyada çok önemli yapı taşlarıdır ve antikanser ilaç dasatinib, antiviral klinik aday TMC435350 ve anti-diyabetik ilaç aday MB06322, sayısız doğal üründe (örn. Epsilon) ve biyolojik olarak önemli bileşiklerde bulunmaktadır (Abd-Elzaher vd., 2016)

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

¹H ve ¹³C NMR deneyleri, dötoro dimetil sülfoksitte (DMSO-d₆) Agilent 400 MHz NMR Spektrometresi kullanılarak yapılmıştır ve LECO-932 CHNS-O analizörü

kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) spektrumları KBr yöntemi kullanılarak Perkin Elmer FT-IR (100) Spektrometresi ile alınmıştır. UV-Görünür bölge spektrofotometrik ölçümler, 1,00 cm kuvars hücre kullanılarak Shimadzu UV-3150 UV-Görünür bölge spektrofotometre ile yapılmıştır. Yöntemin analitik pH ölçümleri için Mettler Toledo Inlab Expert Pro-ISM pH elektrodu kullanılmıştır.

2.2. Materyal

2.2.1. Standart alüminyum(III) çözeltisi

250 mL 1×10^{-3} M standart alüminyum çözeltisi hazırlanırken 0,094 g ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) alüminyum nitrat nonahidrat tuzu bir miktar saf su içinde çözülüp daha sonra ölçülü balonda 250 mL'ye tamamlanmıştır.

2.2.2. (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol(8S4) çözeltisi

250 mL 1×10^{-3} M (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (8S4) çözeltisi hazırlanırken 0,057 g Schiff bazı önce bir miktar metanol içinde çözülüp daha sonra metanol ile ölçülü balonda 250 mL'ye tamamlanmıştır.

2.2.3. Yapay numune çözeltileri

İki farklı yapay karışım hazırlanmıştır. I. Yapay karışım için 0,1349 mg Al^{3+} , 5 mg Co^{2+} , 10 mg Ag^+ ve II. Yapay karışım için ise 0,1349 mg Al^{3+} , 0,1 mg Mg^{2+} , 0,25 mg Sr^{2+} alınarak ölçülü balonda pH 5 tampon çözeltisi ile ayrı ayrı 25 mL'ye tamamlanmıştır.

2.2.4. Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH 1 ve pH 2 tampon çözeltileri 0,1 ve 0,01 M hidroklorik asit çözeltisi ile hazırlanmıştır. pH 3- pH 6 çözeltileri 0,1 M asetik asit ve 0,1 M amonyak çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. pH 7- pH 12 tampon çözeltileri 0,1 M soydum tetraborat dekahidrat, 0,1 M hidroklorik asit ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2.5. Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Metodun geliştirilmesi, optimum koşulların araştırılması, bozucu etkilerin giderilmesinde ve solvatokromik çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1'de verilmiştir.

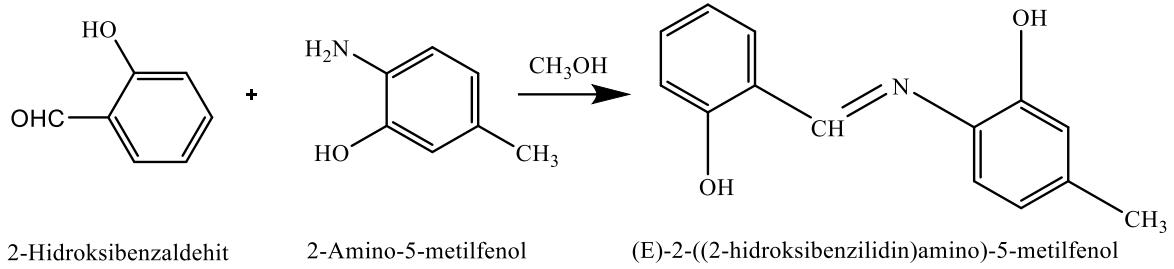
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal maddenin adı	Firma	Saflık derecesi %
Alüminyum nitrat nonahidrat	Fluka	98
Sodyum(meta)arsenit	Fluka	≥99
Potasyum permanganat	Sigma Aldrich (SA)	≥99
Sodyum tetra borat deka hidrat	SA	99,5
Potasyum bromür	SA	99,5
Mangan (II) sülfat mono hidrat	SA	99-100
Potasyum tiyosiyanat	Merck	≥99
Kadmiyum nitrat tetrahidrat	SA	98
Nikel(II) nitrat heksahidrat	SA	98
Kobalt(II) asetat tetrahidrat	SA	≥99
Demir(III) nitrat nonahidrat	SA	≥99,95
Krom(III) nitrat nonahidrat	SA	90,0
Çinko nitrat heksahidrat	SA	≥98
Bakır(II) nitrat trihidrat	Merck	≥99,5
Civa(I) nitrat dihidrat	SA	≥99,99
Stronsiyum Nitrat	Carlo Erba	99,5
Bizmut(III) nitrat pentahidrat	SA	98
Kurşun(II) asetat trihidrat	SA	≥99,99
Kalay(II) klorür dihidrat	SA	≥98
Magnezyum klorür heksahidrat	SA	≥99,0
Gümüş nitrat	SA	≥99,0
Potasyum tiyosiyanat	SA	≥99,0
Potasyum iyodür	SA	≥99,0
Potasyum klorür	SA	≥99
Potasyum bromür	SA	≥99
Sodyum florür	SA	≥99
Etilendiamin tetra asetik asit	SA	≥99
Üre	SA	98
Tiyüre	SA	≥99,0
Asetik asit	SA	≥99,0
Amonyak	SA	≥99,98
Hidroklorik asit	SA	37
Aseton	SA	≥99,9
Metanol	J.T.Baker	99,5
Diklorometan	Merck	≥99,0
Asetonitril	J.T.Baker	≥99,5
N,N-Dimetil Formamid	SA	≥99,8
Dimetil Sülfoksit	SA	99,9
Etanol	J.T.Baker	99,5
Kloroform	SA	≥99,0

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. 8S4 Ligandının Sentez Yöntemi

0,01 mol (1,221 g) 2-hidroksibenzaldehit ve 0,01 mol (1,231 g) 2-amino-5-metilfenol bileşikleri ayrı kaplarda tartılarak 5-10 mL metil alkolde manyetik karıştırıcıda ısıtılarak çözülür. İki çözelti yavaş yavaş karıştırılır. 30-90 dakika süresi içerisinde çökerek ürün oluşumu gerçekleşir. Şekil 3.1’de verilen genel reaksiyon gereğince 8S4 ligandının sentezi gerçekleştirilmiştir:



Şekil 3.1. 8S4 ligandının oluşumuna ait reaksiyon

3.1.1. 8S4 ligandının karakterizasyonu

Sentezlenen 8S4 ligandının karakterizasyonu için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu DMSO- d_6 ' da Agilent 400 MHz NMR Spektrometresi kullanılarak ve FT-IR spektrumları KBr yöntemi kullanılarak Perkin Elmer FT-IR (100) Spektrometresi ile alınmıştır. LECO-932 CHNS-O analizörü kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. NMR spektrumlarının alınması için yaklaşık 10 mg 8S4 ligandı NMR tüpüne alınıp üzerine dötero çözücü DMSO- d_6 ilave edilerek çözülmüştür ve karşılaştırma standardı tetrametilsilan (TMS) kullanılarak cihaza verilmiştir. FT-IR spektrumu için yaklaşık 1 mg 8S4 ligandı üzerine spektroskopik potasyum bromür (KBr) ilave edilip havanda iyice ezilerek homojen bir katı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra havası çekilen preste birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınmıştır. Elementel analiz için yaklaşık 2 mg 8S4 ligandı kapsül içine yerleştirilip cihazın örnek yükleme kısmına koyularak numune içindeki karbon, hidrojen ve azot miktarları tayin edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları, FT-IR Spektrumu ve sentezlenen 8S4 ligandının elementel analiz sonuçları ve yorumları Bölüm 4.1'de verilmiştir.

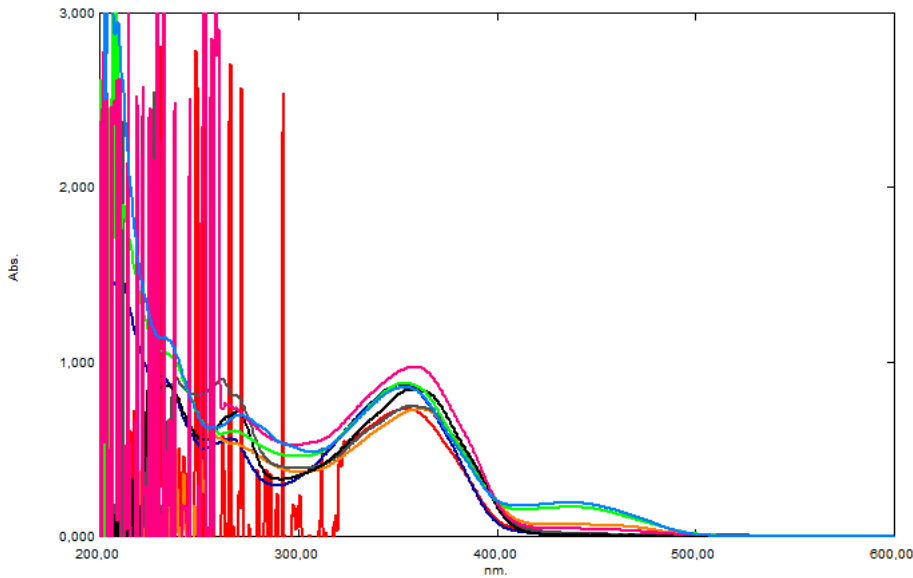
3.2. Solvatokromizm

Solvatokromizm terimi, çözelti ortamının polaritesindeki bir değişikliği takiben UV-Görünür bölge absorpsiyon bandının yoğunluğunu tanımlamak için kullanılır. Absorpsiyon spektrumları farklı polariteye sahip çözücülerde ölçüldüğü zaman, çözücünün yapısına bağlı olarak sadece pozisyonun değil, absorpsiyon bandının yoğunluğunun ve şeklinin de değişebileceği bulunmuştur (Nigam ve Rutan, 2001). Bu çalışmada süstitüe 2-aminofenol ile süstitüe hidroksi benzaldehit kondenzasyonundan elde edilen 8S4 ligandının polar protik, polar aprotik ve apolar çözücülerde solvatokromik davranış gösterip göstermediği belirlenecektir.

3.2.1. Çözücü polaritesinin 8S4 ligandına etkisi

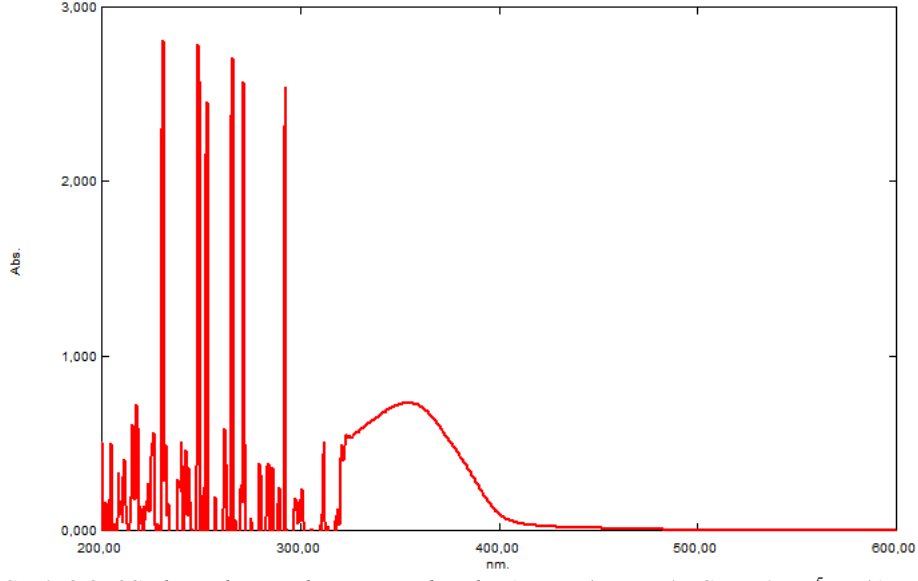
UV-Görünür bölge spektrofotometresi ile çözücü polaritesinin sentezlenen 8S4 ligandına etkisini karakterize etmek için 0,454 mg 8S4 ligandı alınarak bir miktar çözücü ile çözülmüş ve ölçülü balonda 25 mL'ye tamamlanmıştır. Konsantrasyonu 8×10^{-5} M olan çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra absorbansı 1,000'in üzerinde olan spektrumların çözeltileri 6×10^{-5} M'a seyreltilerek tekrar spektrumları alınmış ve dalga boyları kaydedilmiştir. Sonuç olarak 8×10^{-5} M 8S4 ligandı N,N-Dimetil Formamid, Etanol ve Metanol çözücü ortamında ve 6×10^{-5} M 8S4 ligandı Aseton, Asetonitril, Diklorometan, Dimetil Sülfoksit ve Kloroform çözücü ortamında 200,00-600,00 nm aralığında UV-Görünür bölge spektrofotometresi ile spektrumları alınmış, absorbans ve dalga boyu değerleri kaydedilmiştir. Farklı çözücülerdeki en yüksek absorbansa sahip dalga boyları arasındaki farktan çözücü polaritesinin 8S4 ligandına etkisi incelenmiştir.

8S4 ligandına ait farklı çözücülerde alınan UV-Görünür bölge spektrumları Şekil 3.2'de toplu bir şekilde verilmiştir.

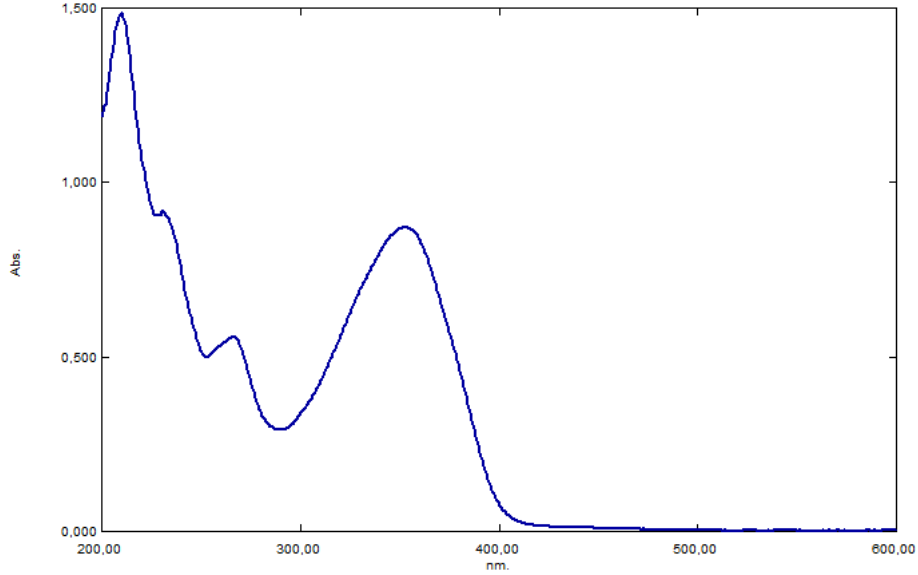


Şekil 3.2. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandları; Aseton (Kırmızı), Asetonitril (Lacivert), Diklorometan (Siyah), N,N-Dimetil Formamid (Pembe), Dimetil Sülfoksit (Turuncu), Etanol (Yeşil), Kloroform (Gri), Metanol (Mavi); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5}$ M (N,N-Dimetil Formamid, Etanol ve Metanol'de); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5}$ M (Aseton, Asetonitril, Diklorometan, Dimetil Sülfoksit ve Kloroform'da)

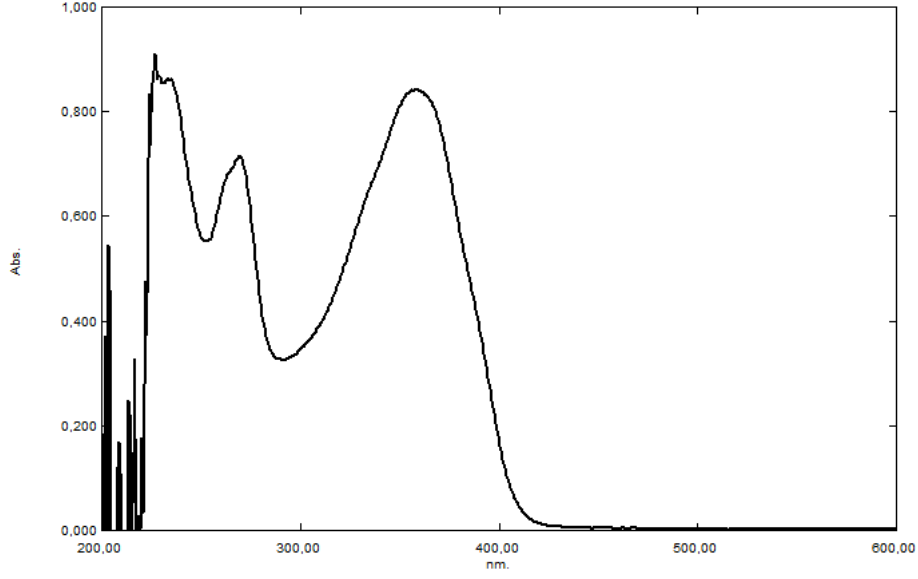
8S4 ligandının her bir çözücü ortamına ait UV-Görünür bölge spektrumları ayrı ayrı Şekil 3.3-Şekil 3.10'da verilmiştir.



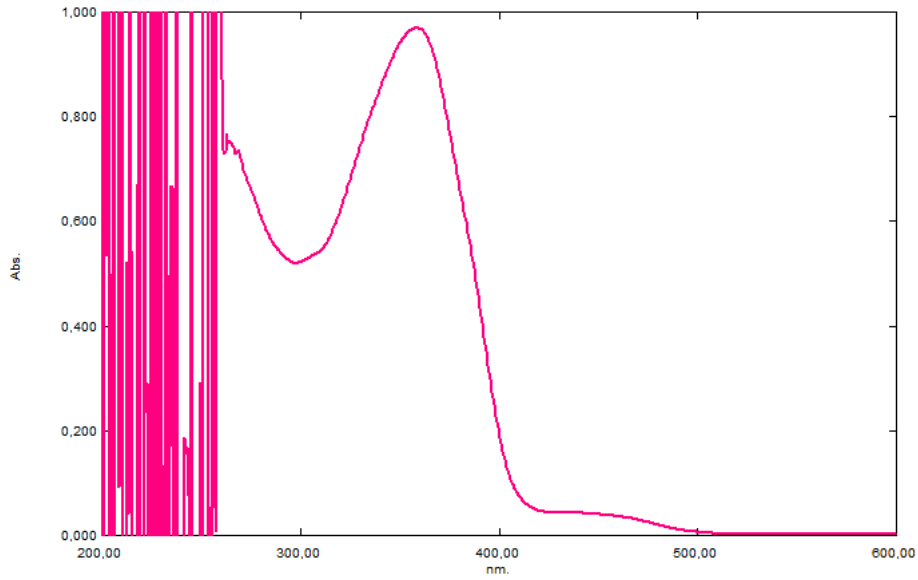
Şekil 3.3. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Aseton (Kırmızı); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5} M$ (Aseton' da)



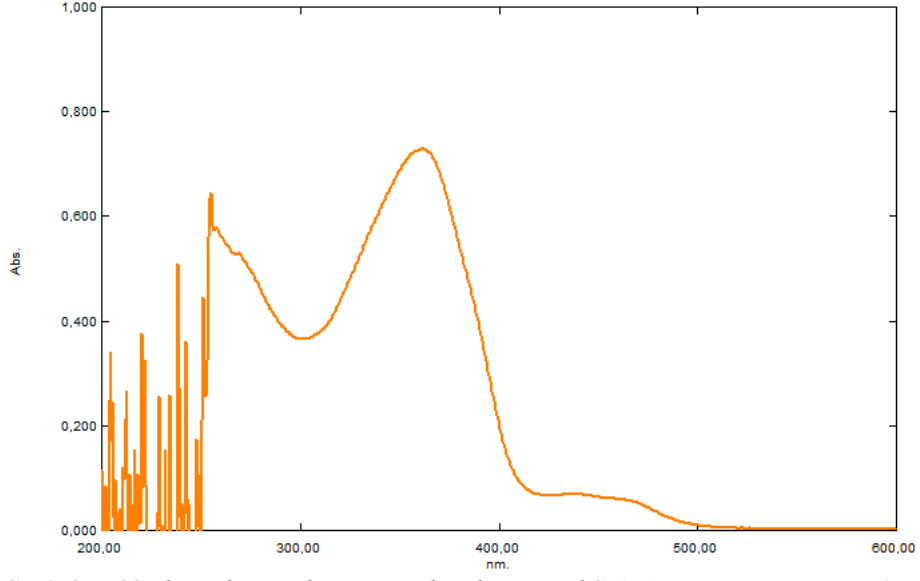
Şekil 3.4. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Asetonitril (Lacivert); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5} M$ (Asetonitril'de)



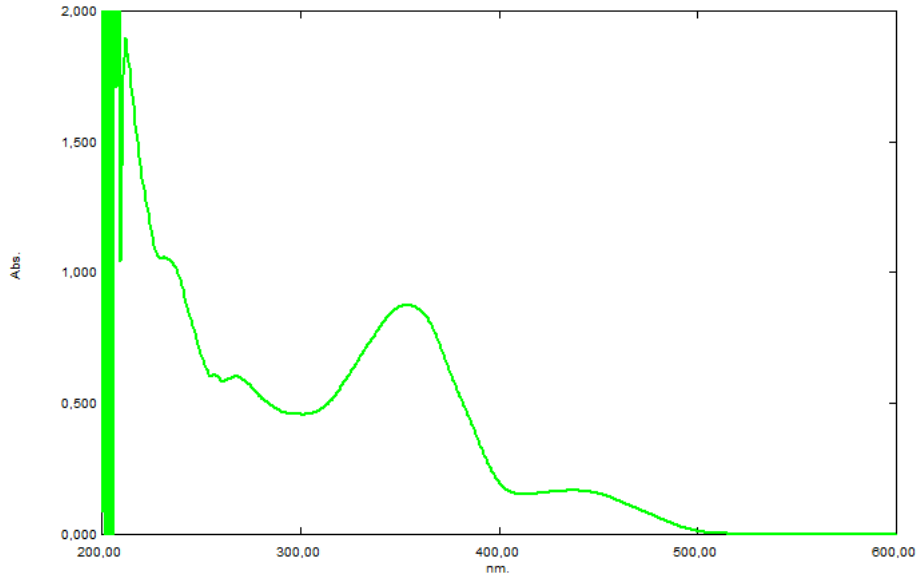
Şekil 3.5. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Diklorometan (Siyah); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5} M$ (Diklorometan'da)



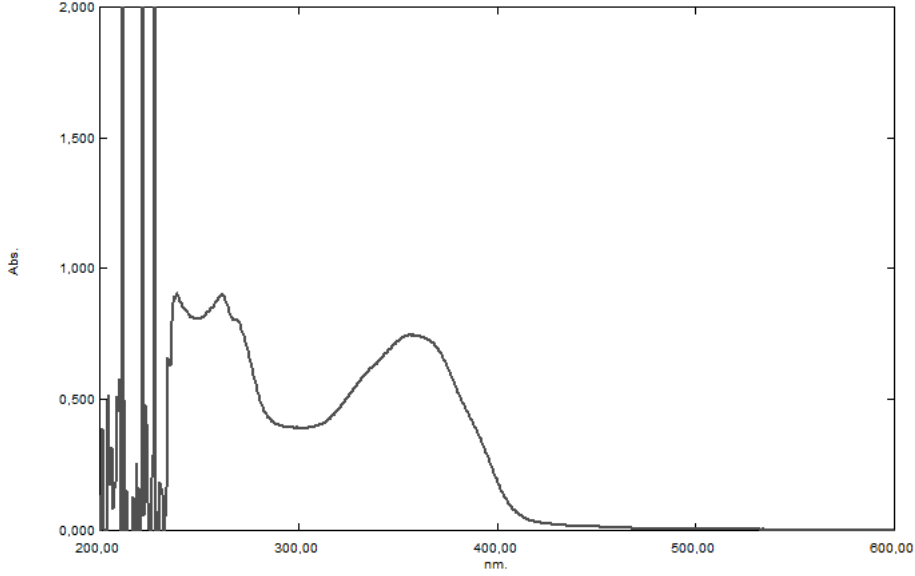
Şekil 3.6. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; N,N-Dimetil Formamid (Pembe); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5} M$ (N,N-Dimetil Formamid'de)



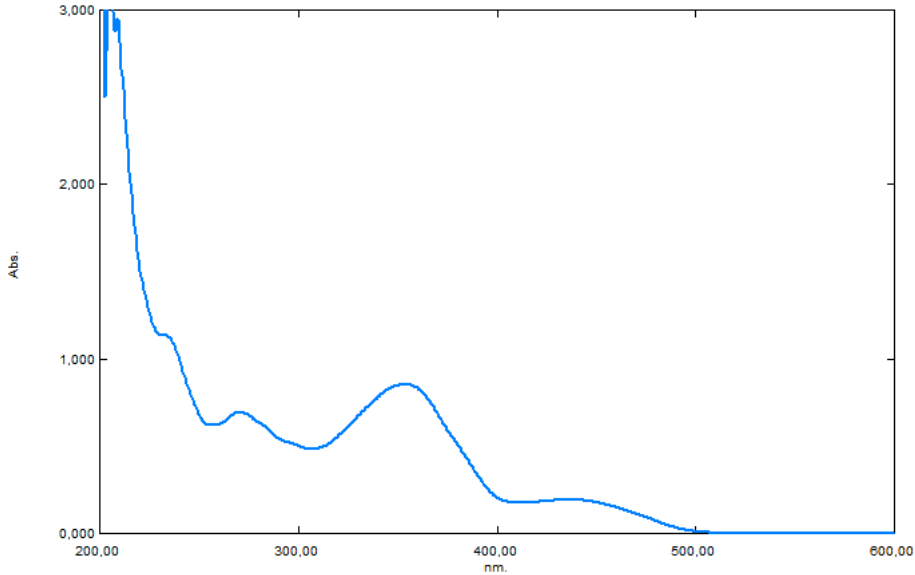
Şekil 3.7. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Dimetil Sülfoksit (Turuncu); $C_{8S4}=6 \times 10^{-6}$ M (Dimetil Sülfoksit'de)



Şekil 3.8. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Etanol (Yeşil); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5}$ M (Etanol'de)



Şekil 3.9. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Kloroform (Gri); $C_{8S4}=6 \times 10^{-5} M$ (Kloroform 'da)



Şekil 3.10. 8S4 ligandı için absorpsiyon bandı; Metanol (Mavi); $C_{8S4}=8 \times 10^{-5} M$ (Metanol 'de)

Şekil 3.3-Şekil 3x10³'de verilen spektrumların dalga boyu kayma oranları Bölüm 4.2'de ayrıntılı bir şekilde verilmiş ve yorumlanmıştır.

3.2.2. Dalga boyu kayma değerlerinin hesaplanması

Eşitlik 1 kullanılarak polar protik, polar aprotik ve apolar çözücülerdeki dalga boyu kayma değerleri hesaplanmıştır.

$$\Delta\lambda_{\max.} = \lambda_{\max(\text{polar})} - \lambda_{\max(\text{apolar})} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte $\Delta\lambda_{\max.}$, dalga boyu kayma değeridir ve polaritesi yüksek çözücü ortamında 8S4 ligandının maksimum dalga boyundan daha düşük polariteye sahip çözücü

ortamında 8S4 ligandının maksimum dalga boyu çıkarılarak bulunur. λ_{\max} , maksimum dalga boyudur. Örneğin; 230,00-239,00 nm bant aralığında en yüksek polariteye sahip çözücü ortamı asetonitrilde maksimum dalga boyu 230,50 nm’de gelirken, daha düşük polariteye sahip çözücü ortamı diklorometanda maksimum dalga boyu 235,00 nm olarak kaydedilmiştir. Bu durumda diklorometanın, asetonitrile göre -4,5 nm kayma gösterdiği hesaplanabilir.

$$\Delta\lambda_{\max.} = \lambda_{\max(\text{asetonitril})} - \lambda_{\max(\text{diklorometan})}$$

$$\Delta\lambda_{\max.} = 230,50 - 235,00 = -4,5 \text{ nm}$$

Kullanılan organik çözücülerin dielektrik sabitleri (Smallwood, I.M., 1996), 8S4 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{\max} değerleri ve dalga boyu kayma oranları sırasıyla Tablo 3.1 ve Bölüm 4.2’de özetlenmiştir.

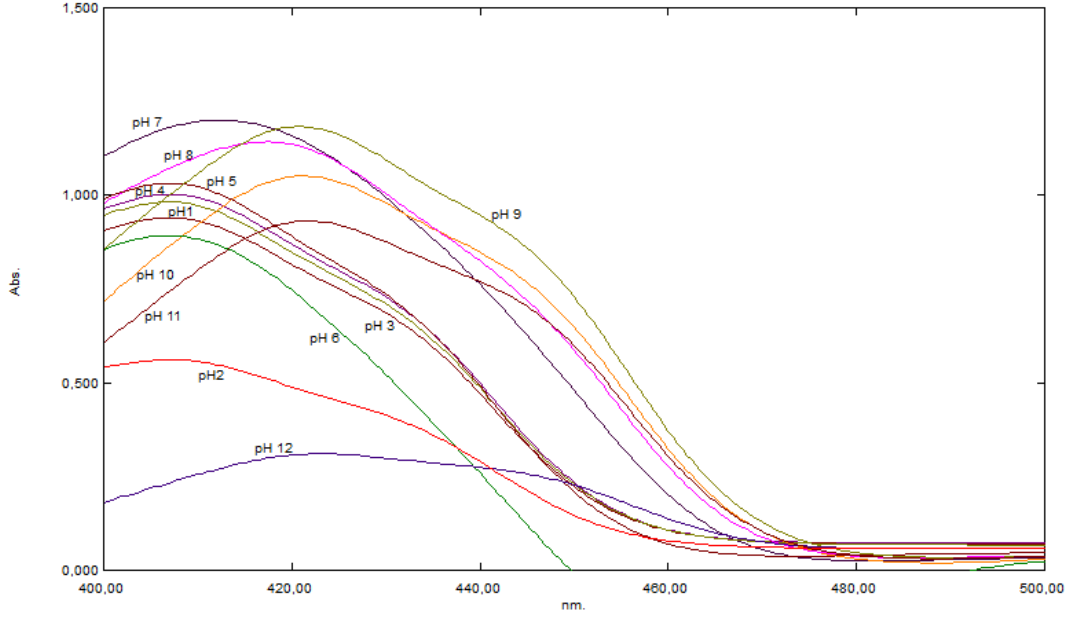
Tablo 3.1. Organik çözücülerin 20 °C’deki Dielektrik Sabitleri

Çözücünün adı	Dielektrik Sabiti
Dimetil Sülfoksit	46,6
Asetonitril	37,5
N,N-Dimetil Formamid	36,7
Metanol	32,6
Etanol	22,4
Aseton	20,6
Diklorometan	9,1
Kloroform	4,8

3.3. Kompleksin Oluşumu için Optimum Şartların Belirlenmesi

3.3.1. Ligandın optimum dalga boyunun ve pH ortamının belirlenmesi

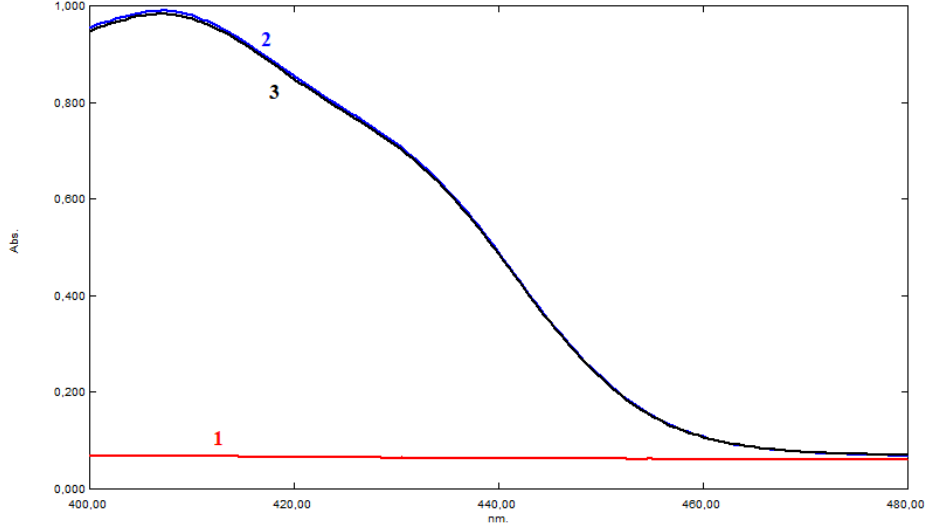
8S4 ligandının absorbansının pH’a ve dalga boyuna bağlılığı incelenmiştir. pH 1’ den pH 12’ye kadar tampon çözeltiler hazırlanmıştır ve bu çözeltiler 8S4 ligandına ilave edildikten sonra absorbansları ölçülmüştür. Absorbansın en yüksek olduğu dalga boyundaki pH değeri tespit edilmiştir. 1×10^{-3} M 8S4 ligandından 2 mL alınıp 0,1 M HCl ile pH 1’e ayarlama yapılarak 10 mL’ye tamamlanmıştır. Aynı şekilde 0,01 M HCl çözeltisi ve pH tamponları (3-12) kullanılarak bir seri çözelti hazırlanmıştır. Spektrofotometrede bu çözeltilerin karşılaştırma standardı olarak su kullanılmıştır. Ligandın suya karşı hazırlanan çözeltilerin 400-600 nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır. Ligandın farklı pH’lardaki UV-görünür spektrumları Şekil 3.11’de verilmiştir.



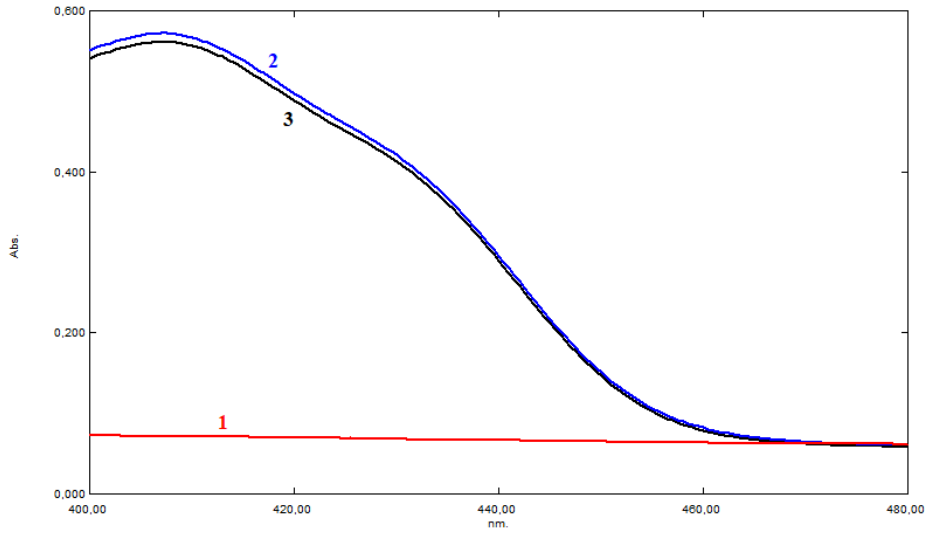
Şekil 3.11. 8S4 ligandının farklı pH'larda UV-Görünür bölge spektrumu $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$ (karşılaştırma standardı: su)

3.3.2. Kompleksin optimum dalga boyunun ve pH ortamının belirlenmesi

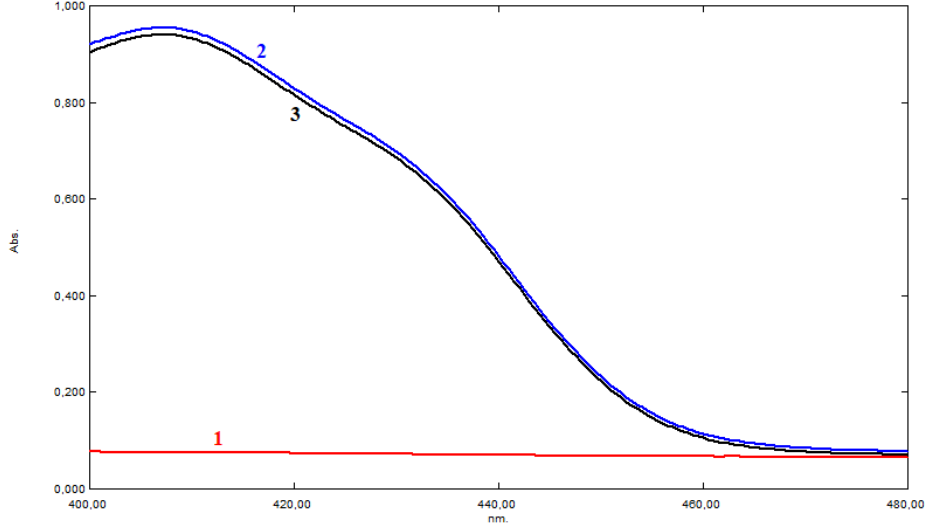
8S4 ligandının Al^{3+} iyonu ile oluşturduğu kompleks bileşiğin absorbansının pH' a ve dalga boyuna bağlılığı incelenmiştir. pH 1'den pH 12'ye kadar tampon çözeltiler hazırlanmıştır ve bu çözeltiler kompleks bileşiğe ilave edildikten sonra absorbansları ölçülmüştür. Bunun için 10 mL'lik ölçülü balona $1 \times 10^{-3} M$ 'lık alüminyum çözeltilisinden 0,5 mL ilave edilmiştir. Üzerine 2 mL $1 \times 10^{-3} M$ 8S4 ligandı eklenip 0,1 M HCl ile pH 1'e ayarlanarak 10 mL'ye tamamlanmıştır. Karşılaştırma standardı olarak su ve ligand kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Ligand karşılaştırma standardı hazırlanırken 2 mL ligand çözeltisi ve bir seri tampon çözeltisi ilavesi yapılarak hazırlanmıştır. Ligandın suya karşı, kompleks çözeltisinin suya karşı ve kompleks çözeltisinin ligand karşılaştırma standardına karşı hazırlanan çözeltilerin 400nm-600nm dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır. 8S4 ligandının ve Al^{3+} iyonu ile farklı pH değerlerinde oluşturduğu kompleksin UV-Görünür bölge spektrumları Şekil 3.12-Şekil 3.23'te verilmiştir.



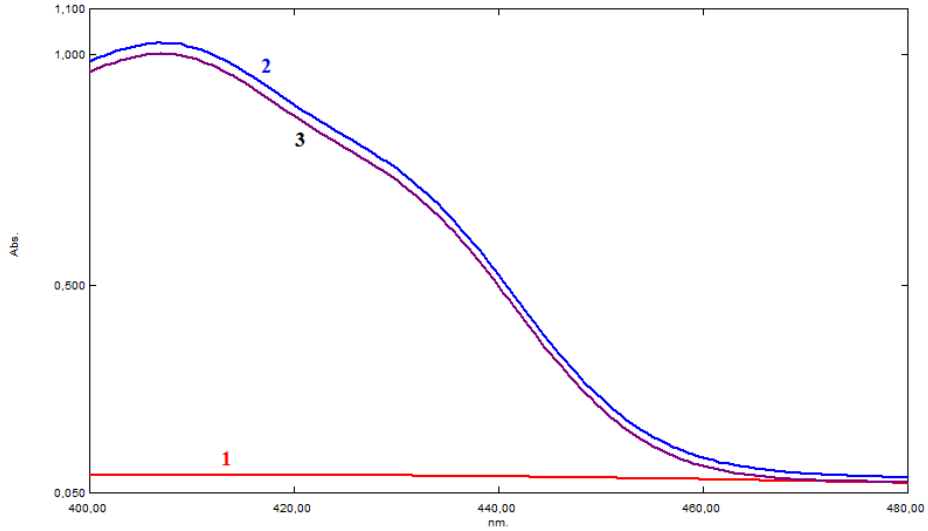
Şekil 3.12. Absorpsiyon spektrumu, $pH=1$ (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$



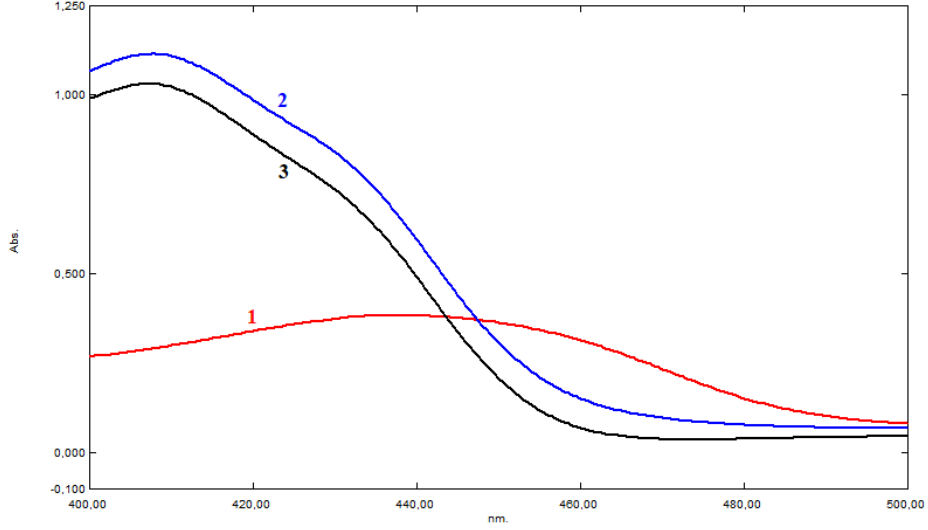
Şekil 3.13. Absorpsiyon spektrumu, $pH=2$ (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$



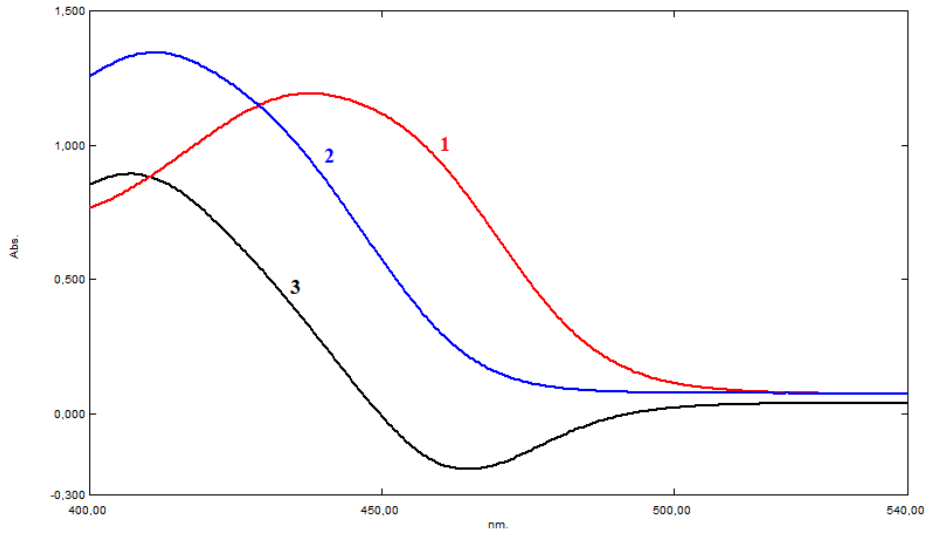
Şekil 3.14. Absorpsiyon spektrumu, $pH=3$ (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$



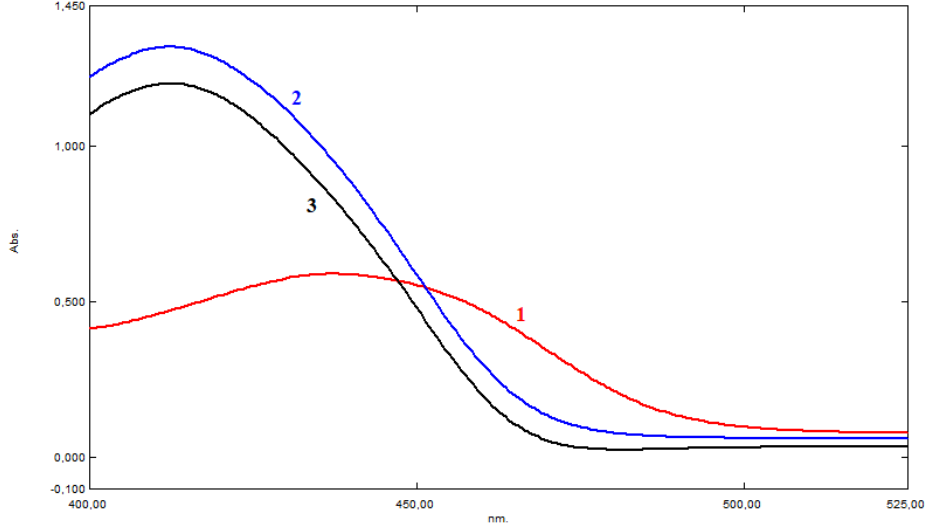
Şekil 3.15. Absorpsiyon spektrumu, $pH=4$ (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$



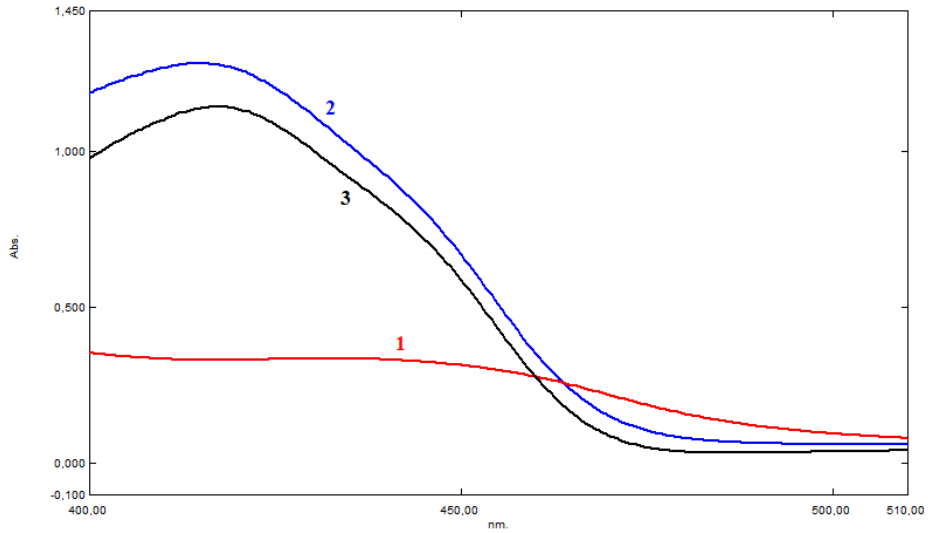
Şekil 3.16. Absorpsiyon spektrumu, pH=5 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$



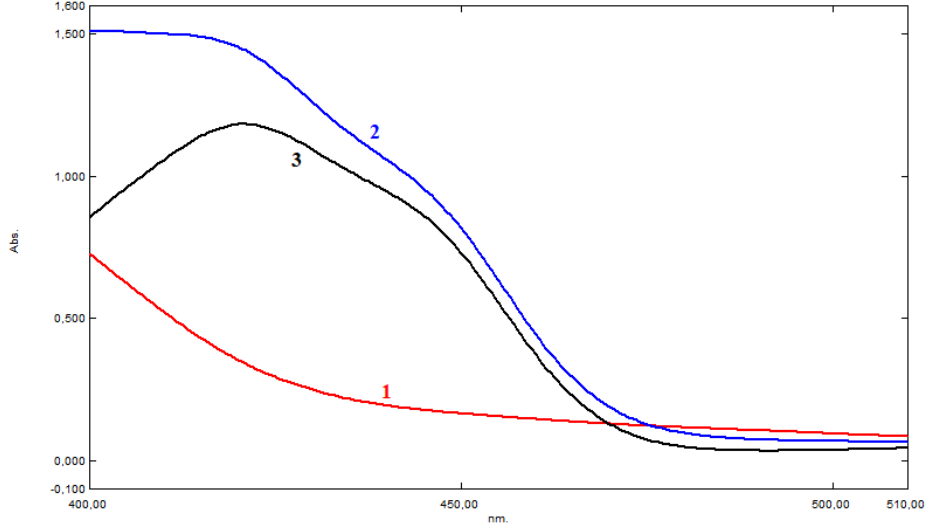
Şekil 3.17. Absorpsiyon spektrumu, pH=6 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1 cm$



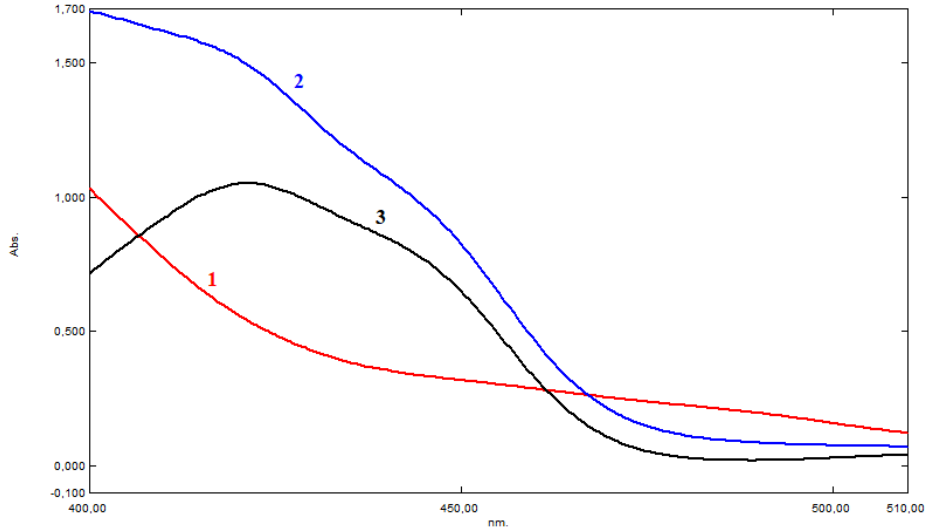
Şekil 3.18. Absorpsiyon spektrumu, pH=7 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



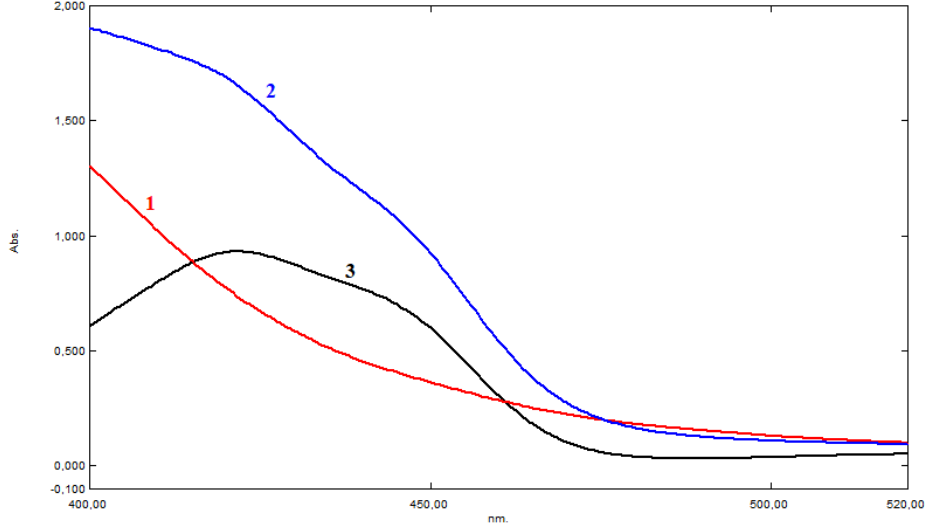
Şekil 3.19. Absorpsiyon spektrumu, pH=8 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



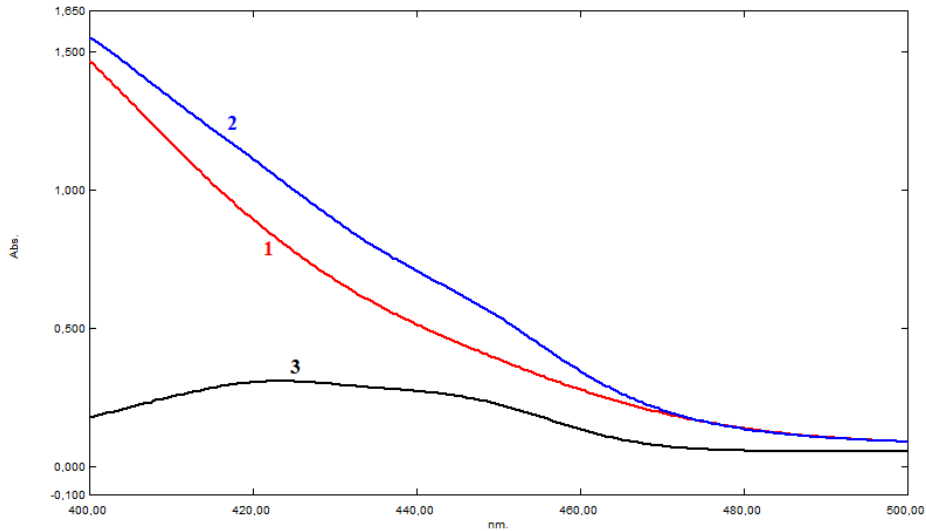
Şekil 3.20. Absorpsiyon spektrumu, $pH=9$ (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



Şekil 3.21. Absorpsiyon spektrumu, $pH=10$ (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$ (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



Şekil 3.22. Absorpsiyon spektrumu, pH=11 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm

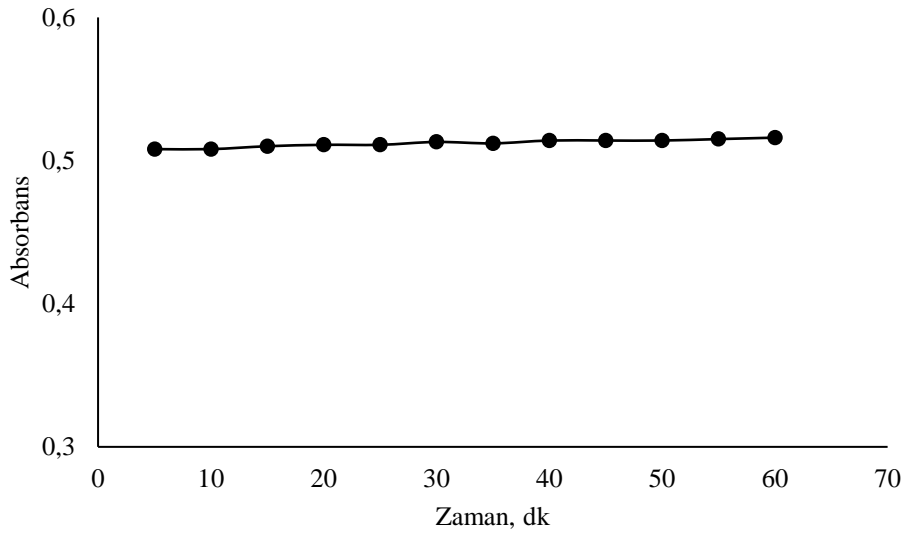


Şekil 3.23. Absorpsiyon spektrumu, pH=12 (1) 8S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm

Bu aşamadan sonra 1×10^{-3} M Al^{3+} iyonu ve 1×10^{-3} M 8S4 ligandının ile oluşturulan kompleksin absorbans değeri 1,000'in üzerinde olduğu için, Al^{3+} iyonu ile 8S4 ligandının konsantrasyonu 5×10^{-4} M'a düşürülmüştür ve daha sonraki çalışmalar 5×10^{-4} M Al^{3+} iyonu ve 5×10^{-4} M 8S4 ligandı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.3. Kompleks oluşum süresinin belirlenmesi

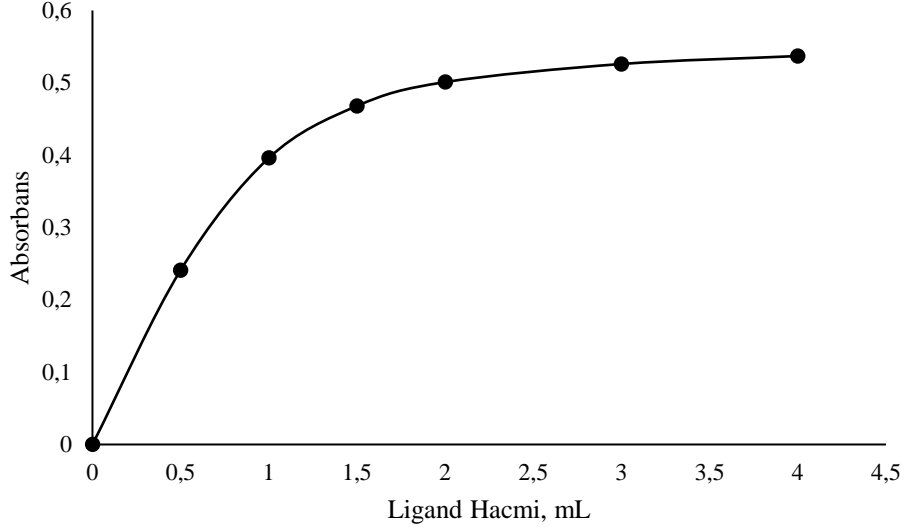
Al^{3+} iyonu ile 8S4 ligandı arasında oluşan kompleksin oluşumunun tamamlanması için zaman çalışması yapılmıştır. 5×10^{-4} M Al^{3+} çözeltisinden 0,5 mL alınıp, üzerine 5×10^{-4} M 8S4 ligand çözeltisinden 2 mL ilave edilerek optimum ligand hacmine ayarlanmıştır. Artan sürelerde absorbands ölçümleri alınmış ve zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Kompleksin zamana bağlı olarak absorbands şiddetindeki değişimler Şekil 3.24'te verilmiştir.



Şekil 3.24. Kompleksin zamana bağlı olarak absorbands şiddetindeki değişim, $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_L=1 \times 10^{-4}$ M, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=5$

3.3.4. Ligand konsantrasyonunun kompleks oluşumuna etkisi

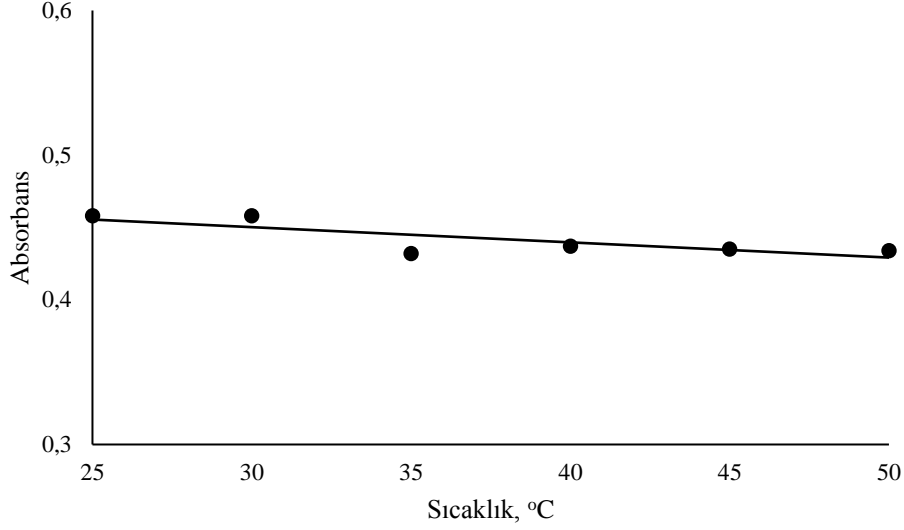
Ligand konsantrasyonunun kompleks bileşiklerin oluşumuna olan etkisi incelenmiştir. 5×10^{-4} M Al^{3+} iyonunun konsantrasyonu sabit tutularak 8S4 ligandının artan konsantrasyonlarında kompleks bileşiklerin optimum pH ortamına ayarlanarak 10 mL'lik bir seri çözelti hazırlanmıştır. Ligandın artan konsantrasyonlarında absorbands ölçümleri alınmış ve ligand hacmine karşı grafiğe geçirilmiştir. Kompleksin ligand konsantrasyonuna bağlı olarak absorbands şiddetindeki değişimler Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25. Alüminyum ile 8S4 ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbansına ligand konsantrasyonunun etkisi $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-4}$ M'da sabit, $C_L:5 \times 10^{-4}$ M, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=5$

3.3.5. Sıcaklığın kompleks oluşumuna etkisi

Sıcaklığın kompleks bileşiklerin kararlılığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. 5×10^{-4} M Al^{3+} çözeltisinden 0,5 mL alınıp, üzerine 5×10^{-4} M 8S4 ligand çözeltisinden optimum ligand hacmi eklenerek optimum pH tamponu ile ayarlama yapılarak hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C ve 50 °C sıcaklıklara kadar su banyosunda ısıtılıp absorbans ölçümleri alınmış ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiştir. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişimler Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.26. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim, $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_L=7,5 \times 10^{-5}$ M, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=5$

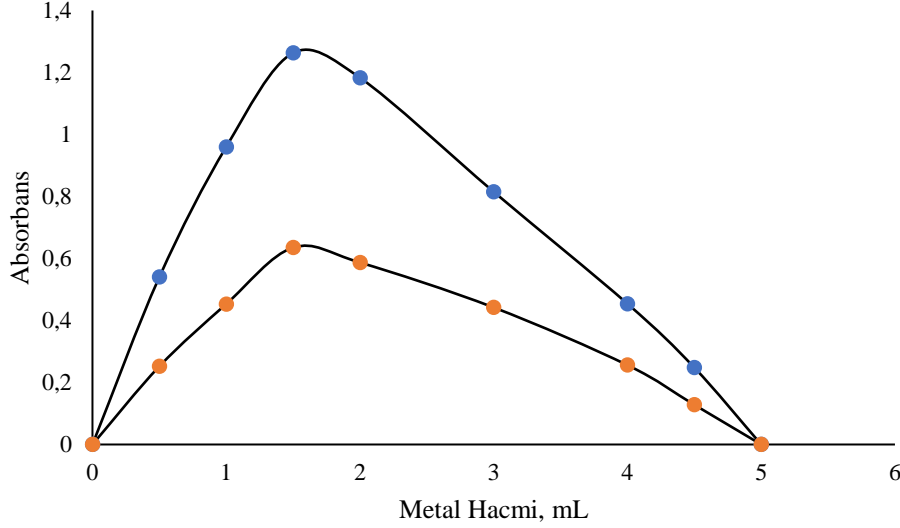
3.4. Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

3.4.1. Job (İzomolar Seriler) metodu

Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için, Job yöntemi kullanılmıştır. Bu metotta eşit ligand ve metal derişimlerinden alınan farklı miktarlarla metal ve ligand hacimleri toplamı sabit kalacak şekilde bir dizi çözelti hazırlanmıştır ve analitik dalga boyunda komplekslerin absorbansları ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.2’de ve Şekil 3.27’de grafiksel olarak verilmiştir.

Tablo 3.2. Job metodu ile kompleks stokiyometrisinin tayini, 407,00 nm, $l=1$ cm, $pH=5$

Ligand hacmi, mL	Metal Hacmi, mL	I-Absorbans, $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-4}$ M	II-Absorbans, $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-4}$ M
4,5	0,5	0,540	0,252
4,0	1,0	0,960	0,453
3,5	1,5	1,263	0,635
3,0	2,0	1,183	0,587
2,0	3,0	0,815	0,442
1,0	4,0	0,454	0,256
0,5	4,5	0,248	0,128



Şekil 3.27. Job yöntemi ile 8S4-Alüminyum kompleks stokiyo metrisinin tayini, 407,00 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=5$ I- $C_L=C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-4}$ M, II- $C_L=C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-4}$ M

3.5. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi ve Tayin Aralığının Belirlenmesi

Kalibrasyon doğrusunu çizmek için, konsantrasyonu 5×10^{-4} M olan Al^{3+} standart çözeltisinden 1,349; 2,698; 4,047; 5,396; 6,745; 8,094; 9,443; 10,792 μg içerecek şekilde alınıp her bir çözeltinin üzerine 5×10^{-4} M 8S4 ligandından optimum ligand hacmi kadar ilave edilerek, 10 mL'ye optimum pH tampon çözeltisi ile ayarlama yapılarak tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorbansları, karşılaştırma standardı olarak ligand çözeltisi kullanılarak optimum dalga boyunda ölçülmüştür. Kaydedilen absorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Her bir değer için 5 ölçüm yapılmıştır ve istatistiksel hesaplamaları yapılmıştır. En küçük kareler yöntemi kullanılarak doğru denklemi ve r^2 (korelasyon katsayısı) değeri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar ve elde edilen absorbanslara göre çizilen kalibrasyon grafiği Bölüm 4.4'te verilmiştir.

Yöntemin analitik hesaplamalarında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir (Skoog vd., 2004):

$$\bar{x} = \frac{x_{i1} + x_{i2} + x_{i3} + \dots + x_{iN}}{N} \quad (3.2)$$

Bu denklemde \bar{x} büyüklüğü, N tane ölçümün deneysel ortalamasıdır. Burada N, deneysel tekrar sayısıdır.

$$s = \sqrt{\frac{(x_{i1} - \bar{x})^2 + (x_{i2} - \bar{x})^2 + \dots + (x_{iN} - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (3.3)$$

Bu denklemde s değeri, örneklem standart sapması olarak bilinir. N-1 değeri serbestlik derecesi olarak bilinir.

$$BSS\% = \frac{s}{\bar{x}} x\%100 \quad (3.4)$$

Bu denklemde BSS%; varyasyon katsayısı (CV) olarak da bilinen yüzde bağıl standart sapmadır. Standart sapmanın, N tane büyüklüğün ortalama değerine bölünerek bulunur.

$$GA = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (3.5)$$

Bu denklemde GA; güven aralığıdır, popülasyon ortalamasının belli bir olasılıkla yer alması gereken aralık olarak bilinir. t, çeşitli olasılık seviyeleri için verilen istatistiksel bir değerdir ve student t olarak bilinir.

$$E = x_i - x_t \quad (3.6)$$

Bu denklemde E mutlak hatadır. Burada x_t ; ölçülen değer gerçek veya bulunan değeridir.

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} x\%100 \quad (3.7)$$

Burada E_r (Bağıl Hata); mutlak hatanın gerçek değere bölünmesiyle bulunur.

3.5.1. Molar absorplama katsayısının belirlenmesi

UV-Görünür bölge spektrofotometri deneyinde elde edilen sayısal değerler kullanılarak Lambert-Beer yasası eşitliğinden molar absorplama katsayısı hesaplanmıştır (Mantele ve Deniz, 2017):

$$A = \epsilon dC \quad (3.8)$$

Burada A; absorbans, ϵ ; molar absorplama katsayısı, d; örnekteki ölçüm ışınının yol uzunluğu ve C; derişimdir. Molar absorplama katsayısının birimi $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir.

3.5.2. Sandell hassasiyetinin belirlenmesi

Alüminyum iyonunun tayini için UV Görünür bölge spektrofotometri yönteminin hassasiyet ölçümü için Sandell hassasiyeti aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır (Marczenko and Balcerzak, 2000; Singh, Sharma, Singla ve Arora, 2016):

$$a = \frac{\epsilon}{Al^{3+} \text{nin molekül ağırlığı} \times 1000} \quad (3.9)$$

$$S = \frac{10^{-3}}{a} \quad (3.10)$$

Burada spesifik absorplama katsayısı (a) 1 cm optik uzunluğa sahip küvetteki analite karşılık gelen değerdir ve birimi $\text{mL}\mu\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. ϵ molar absorplama katsayısıdır. S, Sandell hassasiyetidir ve birimi $\mu\text{g cm}^{-2}$ 'dir.

3.5.3. LOD ve LOQ değerlerinin belirlenmesi

LOD ve LOQ, aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır (ICH, 2005, s.11-12):

$$LOD = \frac{3,3x\sigma}{m} \quad (3.11)$$

$$LOQ = \frac{10x\sigma}{m} \quad (3.12)$$

Burada σ kör çözeltisinin standart sapması ve m, kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

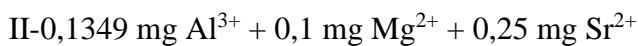
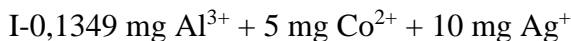
3.6. Bozucu Etki Yapan Türlerin İncelenmesi

Yöntemin seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla kalibrasyon grafiğinin orta noktasında kompleksin absorbanı ölçülmüştür ve bozucu etki yapan türlerin kompleks oluşumuna etkisi incelenmiştir. 10 mL'lik ölçülü balonda aynı miktardaki alüminyum üzerine bozucu etki yapan türlerin belirli miktarları konulduktan sonra 5×10^{-4} M 8S4 ligandından optimum ligand hacmi kadar konulup, 10 mL'ye optimum pH tampon çözeltisi ile ayarlama yapılarak tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorbanları optimum şartlarda liganda karşı ölçülmüştür. Bozucu etki yapan tür varlığında ölçülen absorbanlarla sadece kompleksin absorbanı arasındaki fark en fazla $\Delta A_{\max} = \pm 0,04$ olacak şekilde bir aralık esas alınarak türlerin bozucu etki yapıp yapmadıkları belirlenmiştir. Deney sonuçları Bölüm 4.3'te verilmiştir.

3.7. Yöntemin Analitik Uygulamaları

3.7.1. Yapay karışımlarda alüminyum tayini

Bu çalışmada geliştirilen yöntem, alüminyum içeren iki ayrı yapay karışıma uygulanmıştır. Her bir karışım ayrı ayrı balon jode optimum tampon çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Yapay karışımlarda alüminyum tayini için 1 mL yapay karışımdan alınır üzerine sırasıyla 0,5 mL 5×10^{-4} M Al^{3+} çözeltisi ve 5×10^{-4} M 8S4 ligandından optimum ligand hacmi kadar ilave edilmiş ve optimum tampon çözeltisi ile ayarlanma yapılarak ölçülü balonda 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu renkli çözeltilerin absorbanları UV-Görünür bölge spektrofotometresi ile optimum dalga boyunda liganda karşı ölçülmüştür. Yöntemin analitik hesaplamaları Bölüm 4.4'te verilmiştir. Hazırlanan yapay numune örnekleri (I-II) aşağıda verilmiştir:



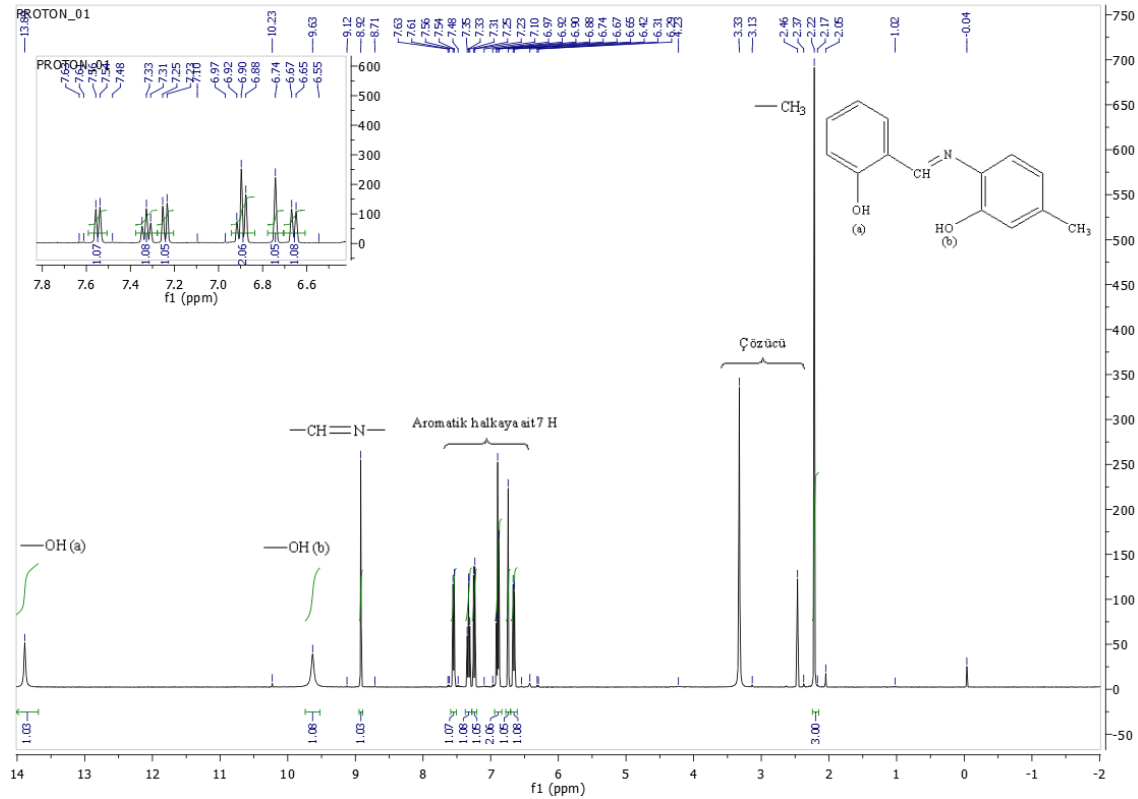
3.7.2. Standart ekleme yöntemiyle su numunelerinde alüminyum tayini

Su numunelerinde alüminyum iyonunun UV-Görünür bölge spektrofotometrik tayini için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Analiz için ilk su numunesine standart Al^{3+} çözeltisi ilavesi yapılmamıştır. Daha sonra 0,1 mL su numunesine artan miktarlarda 5×10^{-4} M standart Al^{3+} çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan her bir çözelti üzerine ayrı ayrı optimum ligand hacmi kadar 5×10^{-4} M 8S4 ligandı eklenerek optimum tampon çözeltisi ile ayarlanarak 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerin sırasıyla UV-Görünür bölge spektrofotometresi ile optimum dalga boyunda absorbansları liganda karşı ölçülmüştür. Elde edilen veriler absorbans-standart Al^{3+} çözeltisi grafiğine geçirilmiştir. Doğrunun x eksenini kestiği noktadan su numunesindeki alüminyum iyonu miktarı hesaplanmıştır.

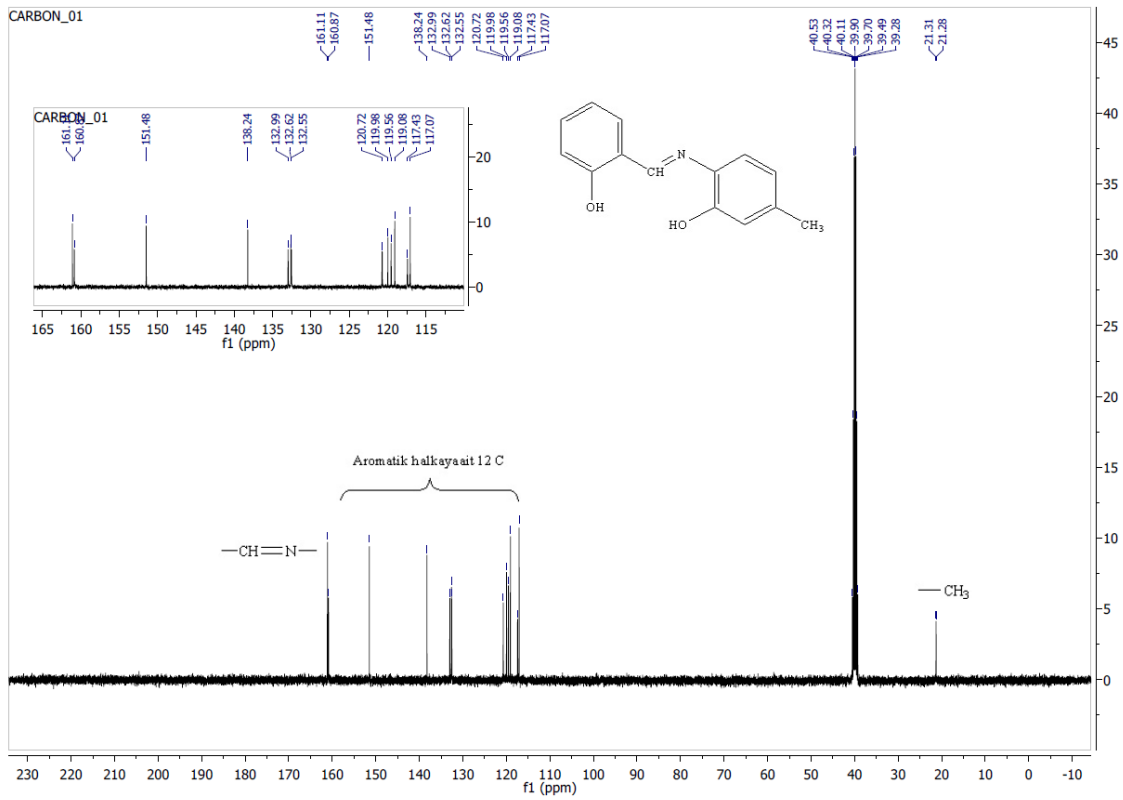
4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. 8S4 ligandının karakterizasyonunun incelenmesi

Bu çalışmada 8S4 ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen 8S4 ligandının Bölüm 3.1.1'de belirtilen şekilde 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR spektrumları alınmış ve elementel analizi yapılmıştır.

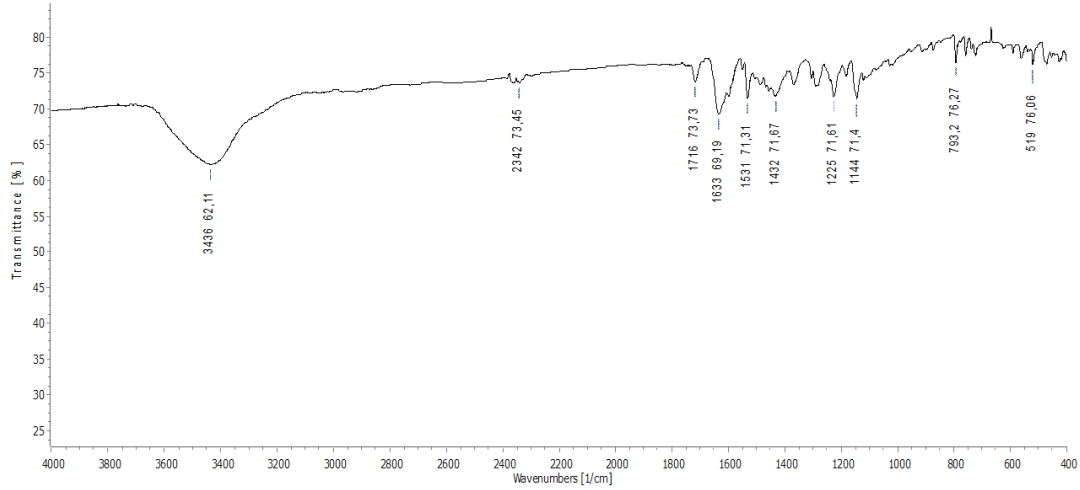


8S4 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aromatik $-\text{OH}$ protonlarına ait sinyal 13,89 ppm (s, 1H) ve 9,63 ppm (s, 1H) şeklinde kaydedilmiştir. Bileşikteki azometin ($-\text{CH}=\text{N}$) protonu 8,92 ppm'de (s, 1H) ortaya çıkmıştır. Aromatik halkalar üzerinde bulunan ve eşdeğer olmayan protonlara ait sinyaller (Ar-H) sırasıyla, 7.55 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.90 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H) ppm şeklinde gözlenmiştir. Bileşikteki ($-\text{CH}_3$) metil grubunun 3 özdeş protonuna ait sinyal 2.19 ppm'de (d, $J = 19.1$ Hz, 3H) gözlenmiştir. 2,37 ppm ve 3,33 ppm de gelen sinyaller ise sırasıyla çözücü ve su pikidir.



Şekil 4.2. 8S4 Ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

8S4 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 161.11 ppm'de gözlenen sinyal azometin ($-\text{CH}=\text{N}$) karbonuna aittir. Aromatik halkalar üzerinde bulunan ve eşdeğer olmayan karbonlara ait sinyaller sırasıyla 160.87 (s), 151.48 (s), 138.24 (s), 132.99 (s), 132.58 (d, $J = 6.4$ Hz), 120.72 (s), 119.98 (s), 119.56 (s), 119.08 (s), 117.43 (s), 117.07(s) ppm şeklinde gözlenmiştir. 40 ppm'de gözlenen sinyal çözücü olarak kullanılan dimetilsülfoksit karbonlarına aittir. 21.30 ppm'deki pik ise metil karbonuna ($-\text{CH}_3$) aittir.



Şekil 4.3. 8S4 Ligandının FT-IR Spekturumu

8S4 ligandının FT-IR spekturumu Şekil.4.3'te verilmiştir. Spektrumda 3500-3300 cm^{-1} arasında gözlenen yayvan pik bileşiğin iki fenolik hidroksil ($\text{O}_1\text{-H}_1$ ve $\text{O}_2\text{-H}_2$) grubuna ait üst üste gelen titreşim bandlarıdır. Fenolik hidroksil grubunun yayvan pik şeklinde gözlenmesi molekül içi H-bağı yaptığını göstermektedir. Aromatik C-H gerilmesine ait titreşim bandı 3119 cm^{-1} civarında belirgin olmayan bir şekilde gözlenirken, alifatik C-H gerilmesine ait zayıf titreşim bantları 2966-2850 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Bileşiğin -HC=N gerilmesine ait titreşim bandı 1633 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır ve bu bandın varlığı 2-hidroksibenzaldehit ve 2-amino-5-metilfenol arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonunda azometin (-CH=N-) yapısının oluştuğunu kanıtlamaktadır. 1549 ve 1531 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C titreşimlerini, 1290-1225 cm^{-1} 'deki gelen pikler ise Ar-OH titreşimlerine ait FT-IR bantlarıdır. FT-IR spekturumu 8S4 ligandının kimyasal yapısı ile uyumludur. Sentezlenen 8S4 ligandının FT-IR analiz sonuçları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. 8S4 Ligandına ait IR spektrum verileri (KBr disk, $\nu \text{ cm}^{-1}$)

	$\text{O}_1\text{-H}_1$	$\text{O}_2\text{-H}_2$	(Ar)C-H	(Al)C-H	HC=N	C=C(Ar)	(Ar ₁) C-O	(Ar ₂) C-O
8S4	3500-3300	3500-3300	3119	2966-2850	1633	1549;1531	1290	1225

8S4 ligandının FTIR, ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ile birlikte element analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir ve element analiz sonuçları hesaplanan teorik sonuçlar ile uyumludur (C₁₄H₁₃NO₂, hesaplanan C, 73,99; H, 5,77; N, 6,16; bulunan C, 73,63; H, 5,668; N, 6,261). Sentezlenen 8S4 ligandının elementel analiz sonuçları Tablo 4.2’de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. Sentezlenen maddelerinin elementel analiz sonuçları

Molekül No	Molekülün Kapalı Formülü	C Hesaplanan (Bulunan)	H Hesaplanan (Bulunan)	N Hesaplanan (Bulunan)
8S4	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	73,99(73,63)	5,77(5,688)	6,16(6,261)

4.2. 8S4 Ligandının Görünür Bölge Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Sentezlenen 8S4 ligandının polar protik, polar aprotik ve apolar çözücülerdeki absorptans değerleri ve dalga boyu kayma değerleri Tablo 4.3’te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 4.3. 8S4 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{max} , absorptans değerleri ve dalga boyu kayma oranları

Çözücü	$\lambda_{max1}(nm)$	$\Delta\lambda_1^a$	$\lambda_{max2}(nm)$	$\Delta\lambda_2^b$	$\lambda_{max3}(nm)$	$\Delta\lambda_3^c$	$\lambda_{max4}(nm)$	$\Delta\lambda_4^d$
Dimetil Sülfoksit(a)	-	-	-	-	361,00 (A=0,728)	0,0	439,00 (A=0,069)	0,0
Asetonitril(b)	230,50 (A=0,916)	0,0	266,00 (A=0,557)	0,0	353,00 (A=0,871)	8,0	-	-
N,N-Dimetil Formamid(c)	-	-	-	-	358,00 (A=0,969)	3,0	435,50 (A=0,043)	3,5
Metanol(d)	-	-	269,00 (A=0,692)	-3,0	354,00 (A=0,852)	7,0	436,00 (A=0,192)	3,0
Etanol(e)	-	-	268,00 (A=0,603)	-2,0	353,00 (A=0,876)	8,0	437,50 (A=0,167)	1,5
Aseton(f)	-	-	-	-	354,00 (A=0,730)	7,0	-	-
Diklorometan(g)	235,00 (A=0,861)	-4,5	269,50 (A=0,715)	-3,5	358,00 (A=0,841)	3,0	-	-
Kloroform(h)	239,00 (A=0,906)	-8,5	261,50 (A=0,901)	4,5	356,00 (A=0,745)	5,0	-	-

^a $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(polar) - \lambda_{max}(apolar)(b-h)$; ^b $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(polar) - \lambda_{max}(apolar)(b-h)$;

^c $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(polar) - \lambda_{max}(apolar)(a-h)$; ^d $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(polar) - \lambda_{max}(apolar)(a-h)$

Tablodan elde edilen verilere göre 8S4 ligandının farklı polar protik, polar aprotik ve apolar çözücülerde UV-Görünür bölge spektrumlarında dört ayrı bant gözlenmiştir (Bölüm 3.2.1). Bantlardan birincisi 230,50-239,00 nm, ikincisi 261,50-269,50 nm, üçüncüsü 353,00-361,00 nm ve dördüncüsü 435,50-439,00 nm arasındadır. 230,50-239,00 nm ve 261,50-269,50 nm arasında gözlenen maksimum absorpsiyon bandları,

azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) kromoforu ile fenol halkaları arasında oluşan konjugasyon nedeniyle $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerine aittir. 353,00-361,00 nm ve 435,50-439,00 nm arasında gözlenen maksimum absorpsiyon bandları ise, yine konjugasyon nedeniyle $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine aittir. Azometin kromoforu ile fenol halkaları arasındaki konjugasyonun artması elektronik geçişlerde uyarılmış durumun daha kararlı olmasına sebep olur, yani daha az enerjili bir elektronik geçiş gerçekleşmektedir. Bu nedenle maksimum absorpsiyon bandları daha yüksek dalga boyunda (kırmızıya kayma, batokromik etki) gözlenmektedir (Erdik, E. 2008). Bu çalışmada her bir bant aralığı için kayma oranları, en polar çözücü ile kıyaslama yapılarak hesaplanmıştır.

Spektrumda 230,50-239,00 nm bant aralığında diklorometan ve kloroform batokromik etki (kırmızıya kayma) (sırasıyla $\Delta\lambda_{\text{max}}$ -4,5 ve -8,5 nm) göstermiştir.

261,50-269,50 nm bant aralığında metanol, etanol ve diklorometan batokromik etki (kırmızıya kayma) (sırasıyla $\Delta\lambda_{\text{max}}$ -3,0; -2,0 ve -3,5 nm) gösterirken kloroform hipsokromik etki (maviye kayma) ($\Delta\lambda_{\text{max}}$ 5,0 nm) göstermiştir.

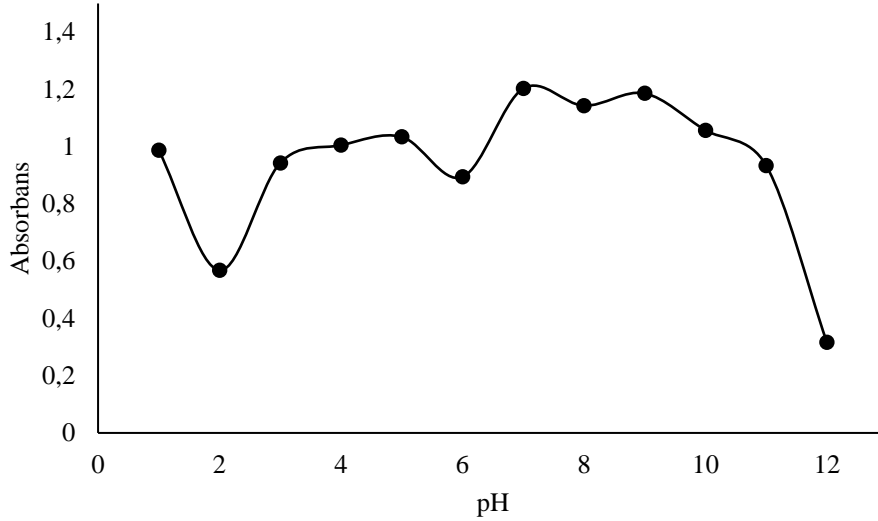
353,00-361,00 nm bant aralığında asetonitril, N,N-dimetilformamid, metanol, etanol, aseton, diklorometan ve kloroform hipsokromik etki (maviye kayma) (sırasıyla $\Delta\lambda_{\text{max}}$ 8,0; 3,0; 7,0; 8,0; 7,0; 3,0 ve 5,0 nm) göstermiştir.

435,50-439,00 nm bant aralığında N,N-dimetilformamid, metanol ve etanol hipsokromik etki (maviye kayma) (sırasıyla $\Delta\lambda_{\text{max}}$ 3,5; 3,0 ve 1,5 nm) göstermiştir.

Bu durum, 8S4 ligandının çözücü çözünen ilişkisi nedeniyle solvatokromik özellik taşıdığını göstermektedir.

4.3. UV-Görünür Bölge Spektrofotometrik Özelliklerin İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında 8S4 ligandı ile Al^{3+} iyonu arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun oluşabilmesi için gereken optimum koşullar araştırılmıştır. Öncelikle kompleksin oluşabilmesi için gereken tampon çözelti ortamı incelenmiş ve kompleksin olduğu maksimum dalga boyu belirlenmiştir (Bölüm 3.1.1). Komplekslerin farklı pH'lardaki absorbans değerleri Tablo 4.4'te ve Şekil 4.4'te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.4. 8S4 ligandı ile alüminyum oluşturduğu komplekse pH etkisi, $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S4}=2 \times 10^{-4}$ M, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm

Tablo 4.4. Kompleks bileşiğinin farklı pH'lardaki absorbans değerleri (Karşılaştırma standardı: Ligand)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Abs	0,987	0,568	0,943	1,005	1,034	0,894	1,203	1,143	1,186	1,057	0,934	0,316

Şekil ve tablodan görüldüğü gibi 8S4 ligandı ile oluşturulacak Al^{3+} kompleksi için optimum koşullar; pH 5 ve 407 nm olarak belirlenmiştir. pH 7, pH 8, pH 9, ve pH 10 daki absorbans değerleri biraz daha yüksektir ancak alüminyumun çökmesi veya hidroksil kompleksleri oluşturması nedeniyle kararlılıklar değişebileceği için tercih edilmemiştir. Ayrıca 8S4- Al^{3+} kompleks bileşiğinin görünür bölgede absorbans vermesi oluşan kompleksin renkli ve konjuge bir sistem olduğunu göstermektedir. Bu da yapıya ekstra kararlılık sağlamaktadır.

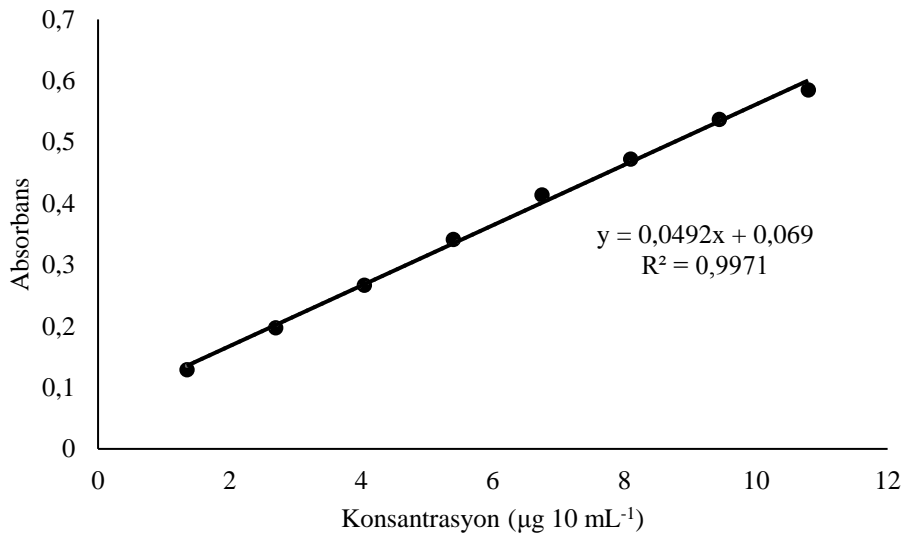
Daha sonra kompleksin oluşumunu tamamlaması için gereken zaman ve ligand konsantrasyonu tespit edilmiştir (sırasıyla Bölüm 3.1.3, Bölüm 3.1.4). Kompleksin 5 dk–1sa arasında sabit kaldığı görülmüştür. Bundan sonraki bütün ölçümler 5 dk beklendikten sonra yapılmıştır. Optimum ligand konsantrasyonu 1,5 mL'ye karşılık gelen $7,5 \times 10^{-5}$ M olarak belirlenmiştir. 1,5 mL ligand hacmine kadar absorbans değerlerinde artış gözlenmiş ve 1,5 mL ligandan sonra absorbans değerleri sabit kalmıştır.

Son olarak, araştırılan ortam koşulları kullanılarak sıcaklığın kompleks oluşumuna etkisi incelenmiş ve Job metodu kullanılarak kompleks stokiyometrisi belirlenmiştir (sırasıyla Bölüm 3.3.5, Bölüm 3.4.1). Kompleks bileşiklerin absorbans değerleri 50 °C'a kadar değişim ($\Delta A = \pm 0,03$) göstermemiştir. Bu durum kompleks bileşiklerin bu sıcaklığa

kadar kararlı olduğu göstermektedir. Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için, Job metodu kullanılmıştır. 8S4 ligand çözeltisi ile yapılan analizde, 1,5 mL metal hacminin yaklaşık 3,5 mL ligand hacmine oranının 1,5/3,5 olduğu noktada maksimum absorbands gözlenmiştir. Yani kompleks oluşumu M:L oranı yaklaşık 1:2 olarak kabul edilmiştir.

4.4. Yöntemin Analitik Uygulamalarının İncelenmesi

Alüminyum iyonunun spektrofotometrik tayini için kalibrasyon grafiği Bölüm 3.5'te belirtildiği gibi oluşturulmuştur. Yöntemin kalibrasyon grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Kalibrasyon grafiği, 407,00 nm, l=1 cm, pH=5

Çizilen grafiğe göre kalibrasyon grafiği için doğru denklemi ve r^2 değeri sırasıyla $A=0,0492C+0,069$ ve 0,9971 olarak bulunmuştur.

Kalibrasyon grafiği 0,135-1,079 µg mL⁻¹ konsantrasyon aralığında Lambert Beer kanununa uymaktadır. Kalibrasyon grafiğine göre yöntemin istatistiksel hesaplamaları yapılmıştır ve Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Kalibrasyon grafiği verileri için istatistiksel hesaplamalar ($n=5$, Güven seviyesi %95, $t=2,78$)

Alınan numune $\mu\text{g } 10\text{mL}^{-1}$	Absorbans (X_i)	Ortalama absorbans (\bar{X})	Standart sapma (s)	Bağıl standart sapma (BSS%)	Güven aralığı (GA)
1,349	0,128-0,127-0,130-0,131-0,132	0,129	0,002	1,600	0,129 \pm 0,002
2,698	0,195-0,198-0,201-0,195-0,198	0,197	0,002	1,271	0,197 \pm 0,003
4,047	0,266-0,267-0,272-0,265-0,264	0,267	0,003	1,167	0,267 \pm 0,004
5,396	0,343-0,342-0,343-0,340-0,339	0,341	0,002	0,532	0,341 \pm 0,002
6,745	0,414-0,413-0,412-0,417-0,415	0,414	0,002	0,464	0,414 \pm 0,002
8,094	0,473-0,474-0,471-0,473-0,471	0,472	0,001	0,284	0,472 \pm 0,002
9,443	0,539-0,538-0,536-0,533-0,539	0,537	0,002	0,475	0,537 \pm 0,003
10,792	0,587-0,584-0,582-0,585-0,588	0,585	0,002	0,408	0,585 \pm 0,003

Elde edilen analitik hesaplama verilerine göre yüzde bağıl standart sapma değerlerinin, %2'den ve standart sapma değerlerinin, 0,003'ten az olduğu gözlenmiştir. Bu veriler, geliştirilen yöntemin iyi bir kesinliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı duyarlılığın bir ölçüsüdür. LOD ve LOQ değerleri Bölüm 3.5.3'te verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. LOD değeri 0,0076 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve LOQ değeri 0,0232 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Molar absorpsiyon katsayısı, yöntemin istatistiksel hesaplamaları ve Bölüm 3.5.1'de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır ve $1,78 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sandell hassasiyeti yine yöntemin istatistiksel hesaplamaları ve Bölüm 3.5.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır ve $1,516 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu değerlerin literatürde incelenen diğer ligandlara ait veriler ile karşılaştırıldığında son derece makul olduğu gözlenmiştir.

Yöntemin tayin aralığının, molar absorplama katsayısının, Sandell hassasiyetinin, LOD ve LOQ değerlerinin literatürde bulunan diğer çalışmalar ile kıyaslandığında oldukça iyi olduğu gözlenmektedir.

Gerçek numunelerin matriks bileşenleri, metallerin belirlenmesinde önemli bir sorundur. Bu nedenle yöntemin seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla bozucu etki yapan tür varlığında ölçülen absorbansla kompleksin absorbansı arasındaki fark en fazla $\Delta A_{\max}=\pm 0,04$ olacak şekilde bir aralık esas alınarak türlerin bozucu etki yapmıyadıkları Bölüm 3.6'da belirtilen şekilde araştırılmıştır. Bozucu etki yapan türlerin kompleks oluşumuna etkisi Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri, $\Delta A_{\max}=\pm 0,04$

Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı (Metal kütlesi:Türlerin kütleleri oranları)	Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı (Metal kütlesi:Türlerin kütleleri oranları)
K ⁺	1:37,06	As ³⁺	1:1482
Na ⁺	1:178,74	Co ²⁺	1:741
Mg ²⁺	1:14,82	Sr ³⁺	1:37
Zn ²⁺	1:0,74	Fe ³⁺	1:1,48
Ag ⁺	1:148	I ⁻	1:28,32
Pb ²⁺	1:3,70	Cl ⁻	1:17,63
Bi+EDTA	1:741,29	Br ⁻	1:24,91
Ni ³⁺	1:14	B ₄ O ₇ ²⁻	1:603,41
Hg ⁺	1:444,77	Üre	1:37
Cd ²⁺	1:37	S ₂ O ₃ ²⁻	1:0,10
Mn ²⁺ + Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	1:37,06	MnO ₄ ⁻	1:11,16
Cr ³⁺	1:0,37	Askorbik Asit	1:0,37
Cu ²⁺	1:1,48	SCN ⁻	1:228,59
NO ₃ ⁻	1:541,14	CH ₃ COO ⁻	1:351,44
NaO ₂ ³⁻	1:627,55		

Elde edilen sonuçlar, çok sayıda anyon ve katyonun alüminyumun tayini üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir. Sadece Mn²⁺, Na₂B₄O₇·10H₂O ile maskelenmiştir.

Alüminyumun spektrofotometrik tayini için iki farklı yapay numune Bölüm 3.7.1'de belirtildiği gibi hazırlanmıştır. Yapay numune I ve II için istatistiksel hesaplamalar yapılmış ve yöntemin kesinliği standart ekleme yöntemi ile kontrol edilmiştir. Yöntem

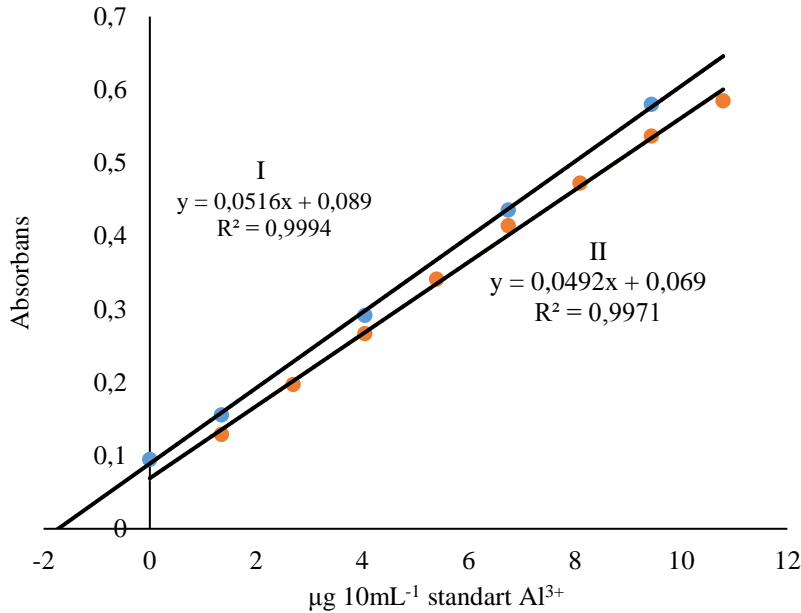
iki farklı yapay numuneye başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 4.7. Yapay karışımda alüminyum tayini (n=5)

Alınan numune, mL	İçerdiği Al ³⁺ miktarı, µg 10mL ⁻¹	İlave edilen standart Al ³⁺ , µg 10mL ⁻¹	Bulunan Al ³⁺ , X, µg 10mL ⁻¹		Standart sapma, s		Bağlı hata, E _r , %		Mutlak hata, E	
			I	II	I	II	I	II	I	II
1	5,396		5,536	5,410	0,002	0,015	2,605	0,270	0,140	0,014
1	5,396	2,698	8,154	8,032	0,002	0,009	0,747	0,759	0,060	0,061
1,5	8,094		8,191	7,858	0,003	0,002	1,199	2,919	0,296	0,236
1,5	8,094	2,698	10,496	10,443	0,004	0,004	2,743	3,233	0,097	0,349
2	10,792		10,467	10,480	0,003	0,002	3,007	2,894	0,324	0,312

Tablo 4.7’den de görüldüğü gibi yöntem iki farklı yapay numuneye uygulanmış ve Al³⁺ iyonu en fazla %3,233 bağlı hata ile tayin edilmiştir. Bağlı hata gerçek değere veya kabul edilen değere ne kadar yaklaştığının bir ifadesidir. Bu nedenle yöntemin oldukça iyi bir doğruluğa sahip olduğu söylenebilir.

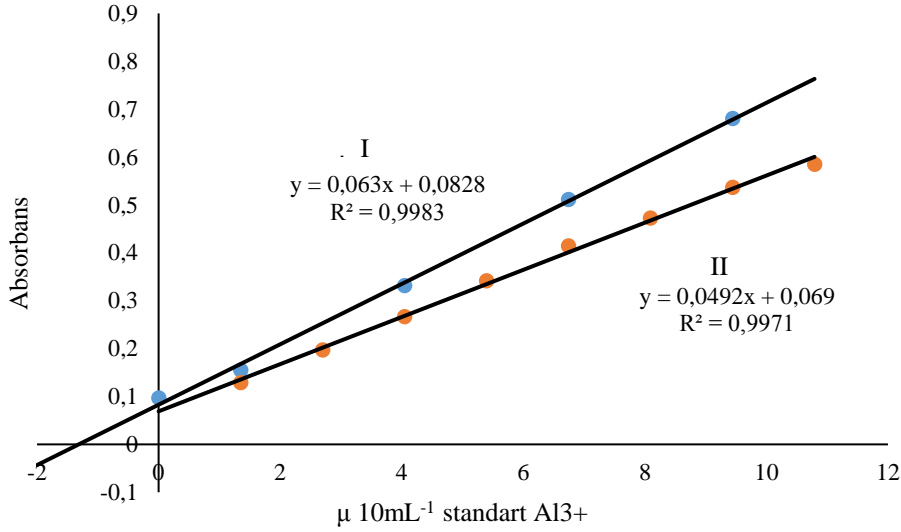
Alüminyumun spektrofotometrik tayini için iki farklı su örneğine Bölüm 3.7.2’de belirtildiği gibi başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Çeşme suyu ve İçme suyuna ait grafikler ve analitik hesaplamalar sırasıyla Şekil 4.6-Tablo 4.8 ve Şekil 4.7-Tablo 4.9’da ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.6. Standart ilave yöntemi ile Çeşme suyunda Al³⁺ tayini I-Standart ilave yöntemi ile oluşturulan grafik II-kalibrasyon grafiği

Tablo 4.8. Çeşme suyuna standart ilave yönteminin uygulanması

İlave edilen standart Al ³⁺ , mL	İçerdiği Al ³⁺ miktarı, µg 10mL ⁻¹	Bulunan Al ³⁺ , X, µg 10mL ⁻¹	Standart sapma,s	Bağlı Standart Sapma	Güven Aralığı
-	-	0,524	0,009	1,733	0,524±0,011
0,1	1,349	1,776	0,023	1,306	1,776±0,029
0,3	4,047	4,524	0,036	0,816	4,524±0,046
0,5	6,475	7,459	0,014	0,193	7,459±0,018
0,7	9,443	10,394	0,023	0,223	10,394±0,029

**Şekil 4.7.** Standart ilave yöntemi ile İçme suyunda Al³⁺ tayini I-Standart ilave yöntemi ile oluşturulan grafik II-kalibrasyon grafiği**Tablo 4.9.** İçme suyuna standart ilave yönteminin uygulanması

İlave edilen standart Al ³⁺ , mL	İçerdiği Al ³⁺ miktarı,µg 10mL ⁻¹	Bulunan Al ³⁺ , X, µg 10mL ⁻¹	Standart sapma,s	Bağlı Standart Sapma	Güven Aralığı
-	-	0,561	0,011	1,984	0,561±0,014
0,1	1,349	1,752	0,017	0,972	1,752±0,021
0,3	4,047	5,333	0,023	0,435	5,333±0,029
0,5	6,475	8,988	0,026	0,295	8,988±0,033
0,7	9,443	12,431	0,018	0,146	12,431±0,023

Ortamda bulunan bozucu türlerin etkilerini azaltmak için su analizleri standart ilave yöntemi ile yapılmıştır ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne göre içme suyunda izin verilen alüminyum seviyesi 0,2 mg L⁻¹'dir (WHO, 2008, s.). Elde edilen verilere göre çeşme suyunda 17,248 µg mL⁻¹, içme suyunda ise 13,143 µg mL⁻¹ Al³⁺ bulunmuştur.

Elde edilen tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde geliştirilen spektrofotometrik yöntem, herhangi bir ön işleme gereksinim duyulmaması, kısa sürede yapılabilmesi, iyi

bir hassasiyete sahip olması bakımından alüminyumun eser miktarlarının tayin edilmesinde kullanılan yöntemlere alternatif yeni bir yöntemdir.

KAYNAKÇA

- Abbasi, S., Farmany, A., Gholivand, M.B., Naghipour, A., Abbasi, F. ve Khani H. (2009). Kinetic-spectrophotometry method for determination of ultra trace amounts of aluminum in food samples. *Food Chemistry*, 116 (4), 1019-1023.
- Abdullah, M. (2004). Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution. *Corrosion Science*, 46 (8), 1981-1996.
- Abd-Elzaher, M.M., Labib, A.A., Mousa, H.A., Moustafa, S.A., Ali, M.M., El-Rashedy, A.A. (2016). Synthesis, anticancer activity and molecular docking study of Schiff base complexes containing thiazole moiety. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 5 (1), 85-96.
- Ahmed, M.J., Hoque, M.R., Khan, S.H. ve Bhattacharjee, S.C. (2010). A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Aluminum in Some Environmental, Biological, Soil and Pharmaceutical Samples Using 2-Hydroxynaphthaldehydebenzoylhydrazone. *Eurasian J. Anal. Chem.*, 5(1), 1-15.
- Ahmed, M.J. ve Hossan, J. (1995). Spectrophotometric determination of aluminium by morin. *Talanta*, 42 (8), 1135-1142.
- Al-Kindy, S.M.Z., Al-Hinai, A., Al-Rasbi, N.K., Suliman, F.E.O. ve Al-Lawati, H.J. (2015). Spectrofluorimetric determination of aluminium in water samples using N-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene) acetylhydrazide. *Journal of Taibah University for Science*, 9 (4), 601-609.
- Anke, M.K. (2004). Essential and Toxic Effects of Macro, Trace, and Ultratrace Elements in the Nutrition of Animals. Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. ve Stoeppler, M. (Ed.), *Elements and Their Compounds in the Environment* içinde (328-329). Germany: Wiley-VCH.
- Antony R., Arun T. ve Manickam S.T.D. (2019). A review on applications of chitosan-based Schiff bases. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 615-633.
- Anush, S.M., Vishalakshi, B., Kalluraya, B. ve Manju, N. (2018). Synthesis of pyrazole-based Schiff bases of Chitosan: Evaluation of antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 446-452.
- Aronson, J.K. (2006). *Meyler's Side Effects of Drugs: The International Encyclopedia of Adverse Drug Reactions and Interactions*. (Fifteenth Edition). Amsterdam: Elsevier Science.

- Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B. ve Seifzadeh, D. (2006). The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution. *Applied Surface Science*, 252 (12), 4039-4047.
- Atwood, D.A. ve Yearwood, B.C. (2000). The future of aluminum chemistry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 600 (1-2), 186-197.
- Ay, E. (2016). Synthesis and Characterization of Schiff Base 1-Amino-4-methylpiperazine Derivatives. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(3), 375-392.
- Bahram, M., Madrakian, T., Bozorgzadeh, E. ve Afkhami, A. (2007). Micelle-mediated extraction for simultaneous spectrophotometric determination of aluminum and beryllium using mean centering of ratio spectra. *Talanta*, 72 (2), 408-414.
- Bekdemir, Y.ve Efil, K. (2014). Microwave Assisted Solvent-Free Synthesis of Some Imine Derivatives. *Organic Chemistry International*, 2014, 1-5.
- Bodor, A., Banyai, I., Zekany, L. ve Toth, I. (2002). Slow dynamics of aluminium-citrate complexes studied by ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 228 (2), 163-173.
- Bulut, V.N., Arslan, D., Ozdes, D., Soylak, M. ve Tufekci M. (2010). Preconcentration, separation and spectrophotometric determination of aluminium(III) in water samples and dialysis concentrates at trace levels with 8-hydroxyquinoline-cobalt(II) coprecipitation system. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), 331-336.
- Buratti, M., Valla, C., Pellegrino, O., Rubino, F.M. ve Colombi, A. (2006). Aluminum determination in biological fluids and dialysis concentrates via chelation with 8-hydroxyquinoline and solvent extraction/fluorimetry. *Analytical Biochemistry*, 353 (1), 63-68.
- Chamsaz, M., Zavar, M.H.A. ve Hosseini, M.S. (2000). Flotation Spectrophotometric Determination of Aluminium with Alizarin. *Analytical Letters*, 33(8), 1625-1633.
- Claassen A. ve Bastings L. (1967). The determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline. *The Analyst*, 92 (1099), 614-617.
- Coedo, A.G., Dorado, T., Padilla, I., Farinas, J.C. (2007). Study of heterogeneities in steels and determination of soluble and total aluminium and titanium concentration by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 71 (5), Pages 2108-2120.

- Da Silva, C.M., da Silva, D.L., Modolo, L.V., Alves, R.B., de Resende, M.A., Martins, C.V.B., de Fatima, A. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2 (1), 1-8.
- Dominguez-Renedoa, O., Navarro-Cunadob, A.M., Ventas-Romaya, E. ve Alonso-Lomilloa M.A. (2019). Determination of aluminium using different techniques based on the Al(III)-morin complex. *Talanta*, 196, 131-136.
- Dong, G., Duan, K., Zhang, Q. ve Liu, Z. (2019). A new colorimetric and fluorescent chemosensor based on Schiff base phenyl-crown ether for selective detection of Al^{3+} and Fe^{3+} . *Inorganica Chimica Acta*, 487, 322-330.
- Dwight, J. (1999). *Aluminium Design and Construction*. Londra: E. & F.N. Spon.
- Egan, D.R., Ponce de León, C., Wood, R.J.K., Jones, R.L., Stokes, K.R. ve Walsh, F.C. (2013). Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries. *Journal of Power Sources*, 236, 293-310.
- Erdik, E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. (5.baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Exley, C. (2001). Preface: Why is Research into Aluminium and Life Important?. C. Exley (Ed.), *Aluminium and Alzheimer's Disease: The Science that Describes the Link*. içinde (v-viii) Amsterdam: Elsevier Science.
- Fakharia, A.R., Khorrami, A.R. ve Naeimi H. (2005). Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N₂O₂ Schiff base as a chromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples. *Talanta*, 66 (4), 813-817.
- Fessenden, R.J., Fessenden J.S. ve Logue M.W. (2001). *Organik Kimya*. (Çev: T. Uyar). Ankara: Güneş Kitabevi Ltd. Şti.
- Florence, T.M. (1962). Determination of Aluminum in Thorium Compounds by Linear-Sweep Oscillographic Polarography. *Analytical Chemistry*, 34 (4), 469-499.
- Frink, C.R. ve Peech, M. (1962). Determination of aluminum in soil extracts. *Soil Science*, 93 (5), 317-324.
- Gao, B., Zhang, D., Li, Y. (2018). Synthesis and photoluminescence properties of novel Schiff base type polymer-rare earth complexes containing furfural-based bidentate Schiff base ligands. *Optical Materials*, 77, 77-86.
- Gopalakrishnan, M., Sureshkumar, P., Kanagarajan, V. ve Thanusu, J. (2005).

- Aluminium metal powder (atomized) catalyzed Friedel–Crafts acylation in solvent-free conditions: A facile and rapid synthesis of aryl ketones under microwave irradiation. *Catalysis Communications*, 6 (12), 753-756.
- Greenwood N.N. ve Earnshaw A. (1997). *Chemistry of the Elements*. (Second Edition). England: Butterworth-Heinemann.
- Gündüz, S.B., Küçükkolbaşı, S., Atakol, O. ve Kılıç, E. (2005). Spectrofluorimetric determination of trace aluminum in diluted hemodialysis solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61 (5), 913-921.
- Güray, T., Uysal, Ü.D., Gedikbey, T. ve Hüseyinli, A.A. (2005). 2,2',3,4-Tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene for spectrophotometric determination of aluminium in pharmaceutical suspensions and granite, *Analytica Chimica Acta*, 545 (1), 107-112.
- Hameed, A., al-Rashida, M., Uroos, M., Ali, S.A. ve Khan, K.M. (2017). Schiff bases in medicinal chemistry: a patent review (2010-2015). *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 27 (1), 63-79.
- He, R. ve Wang, J. (2000). Novel catalytic spectrophotometric procedure for the determination of trace-level aluminium. *Analytica Chimica Acta*, 412 (1-2), 241-245.
- Hossain, S., Royp.K., Zakaria, C.M. ve Kudrat-EZahan, Md. (2018). Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review. *International Journal of Chemical Studies*, 6(1), 19-31.
- Huseyinli A.A., Alievaa R., Hacıyevaa S. ve GurayT. (2009). Spectrophotometric determination of aluminium and indium with 2',2,3,4-tetrahydroxy-3',5'-disulphoazobenzene. *Journal of hazardous materials*, 163 (2-3), 1001-1007.
- Hydes, D. J., ve Liss P. S. (1976). Fluorimetric Method for the Determination of Low Concentrations of Dissolved Aluminium in Natural Waters. *Analyst*, 101, 922-931.
- Kalogria, E., Varvaresou, A., Papageorgiou, S., Protopapa, E., Tsaknis, I., Matikas, A. ve Panderi, I. (2014). Pre Column Derivatization HPLC Procedure for the Quantitation of Aluminium Chlorohydrate in Antiperspirant Creams Using Quercetin as Chromogenic Reagent. *Chromatographia*, 77(19-20), 1275-1281.

- Kara D., Fisher A. ve Hill S.J. (2007). The sensitive and selective determination of aluminium by spectrofluorimetric detection after complexation with N-o-vanillidine-2-amino-p-cresol. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(9), 994-1000.
- Karaca, E.Ö. (2018).Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Politeknik Dergisi*, 21 (1), 245-249.
- Kostova, I. ve Saso, L. (2013). Advances in Research of Schiff-Base Metal Complexes as Potent Antioxidants. *Current Medicinal Chemistry*, 20 (36), 4609-4632.
- Kurt, B.Z. (2018). Sinamaldehytin yeni schiff bazlarının sentezi ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (3), 1024-1032.
- Labisbal, E., Garcia-Vazquez, J.A., Romero, J., Picos, S., Sousa, A., Castineiras, A. ve Maichle-Mössner, C. (1995). Electrochemical synthesis and structural characterization of nickel(II) and copper(II) complexes of tridentate schiff bases: Molecular structure of the five-coordinated copper(II) complex: 1,10-phenanthroline {2-[(2-oxyphenyl)iminomethyl]phenolato}copper(II). *Polyhedron*, 14 (5), 663-670.
- Mantele, W. ve Deniz, E. (2017). UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 965-968.
- Marczenko, Z. ve Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*. (E. Kloczko). Amsterdam: Elsevier Science.
- Martin, R.B. (1986). The Chemistry of Aluminum as Related to Biology and Medicine. *Clinical Chemistry*, 32 (10), 1797-1806.
- Martire, C. ve Hainberger, L. (1985). Sensitive and Selective Spectrophotometric Determination of Aluminium with Chrome Fast Pure Blue B and Cetyltrimethylammoniumbromide. *Microchimica Acta*, 86 (3), 223-229.
- Mazzolani, F.M. (2003). *Design of Aluminium Structures*. Italy: Springer Verlag Wien New York.

- Mimoun H., Mignard M., Brechot P. ve Saussine L. (1986). Selective Epoxidation of Olefins by Oxo[N-(2-oxidophenyl)salicylidenaminato]vanadium(V) Alkylperoxides. On the Mechanism of the Halcon Epoxidation Process. *Journal of the American Chemical Society*, 108 (13), 3711-3718.
- Mirza, A., King, A., Troakes ve C. ve Exley, C. (2017). Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 40, 30-36.
- Molina-Diaz, A., Herrador-Mariscal, J.M., Pascual-Reguera, M.I. ve Capitan-Vallvey L.F. (1993). Determination of traces of aluminium with chrome azulol S by solid-phase spectrophotometry. *Talanta*, 40 (7), 1059-1066.
- Murakami, S. ve Yoshino, T. (1982). Equilibria of aluminium (III) complexes with methylthymol blue. *Polyhedron*, 1 (4), 405-408.
- Narin, I., Tuzen, M. ve Soylak, M. (2004). Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD1180/pyrocatechol violet chelating resin. *Talanta*, 63 (2), 411-418.
- Nelson, D.J. (1996). Aluminum complexation with nucleoside di- and triphosphates and implication in nucleoside binding proteins. *Coordination Chemistry Reviews*, 149, 95-111.
- Nguyen, K.L., Lewis, D.M., Jolly, M. ve Robinson J. (2004). Determination of soluble aluminium concentration in alkaline humic water using atomic absorption spectrophotometry. *Water Research*, 38 (19), 4039-4044.
- Nigam S. ve Rutan S. (2001). Principles and Applications of Solvatochromism. *Applied Spectroscopy*, 55 (11), 362A-370A.
- Pedrozo-Peñafiel, M.J., Doyle, A., Mendes, L.A.N., Tristão, M.L.B., Saavedra, A. ve Aucelio, R.Q. (2019). Methods for the determination of silicon and aluminum in fuel oils and in crude oils by X-ray fluorescence spectrometry. *Fuel*, 243, 493-500.
- Portugal, L.A., Matos, G.D., Lima, D.C., Brito, G.B., Fernandes, A.P. ve Ferreira S.L.C. (2011). Determination of lead in aluminum and magnesium antacids using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 98 (1), 29-31.

- Pritchard, D.T. (1976). Spectrophotometric determination of Aluminium in soil extracts with Xylenol Orange. *The Analyst*, 92(1091), 103-106.
- Pyun, S.I. ve Moon, S.M. (2000). Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4 (5), 267-272.
- Qiong, L., Lirong, W., Danli, X. ve Guanghan L. (2006). Determination of trace aluminum in foods by stripping voltammetry. *Food Chemistry*, 97 (1), 176-180.
- Ramachandraiah, C., Kumar, J.R., Reddy, S.A., Lee, J.Y., Reddy, A.V. (2010). Development of a highly sensitive and selective method for extractive spectrophotometric determination of aluminum(III) from environmental matrices, synthetic mixtures, and alloys using orthohydroxypropiophenoneisonicotinoylhydrazone. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160 (1-4), 23-31.
- Rana, S., Mitta, S.K., Singh, N., Singh, J. ve Banks, C.E. (2017). Schiff base modified screen printed electrode for selectivedetermination of aluminium(III) at trace level. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 17-27.
- Ritchie, G.S.P., Posner, A.M., ve Ritchie, I.M. (1980). The determination of trace levels of aluminium by differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*, 117, 233-239,
- Rodriguez, M., Santillan, R., Lopez, Y., Farfan, N., Barba, V., Nakatani, K., Baéz, E.V.G. ve Padilla-Martínez, I.I. (2007). N-H...O Assisted Structural Changes Induced on Ketoenamine Systems. *Supramolecular Chemistry*, 19 (8), 641–653.
- Ruo, W., Guang-Qi, J. ve Xiao-Hong, L. (). Two 5,5'-methylenebis(salicylaldehyde)-based Schiff base fluorescent sensors for selective sensing of Al³⁺ in DMSO/H₂O solution. *Inorganica Chimica Acta*, 455, 247-253.
- Santos, L.B., de Souza, M.T.F., Paulino, A.T., Garcia, E.E., Nogami, E.M., Garcia, J.C. ve de Souza, N.E. (2014). Determination of aluminum in botanical samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry as Al-8-hydroxyquinoline complex. *Microchemical Journal*, 112, 50-55.
- Sanz-Medel, A., Cabezuelo, A.B.S., Milacic, R. ve Polak, T.B. (2002). The chemical speciation of aluminium in human serum. *Coordination Chemistry Reviews*, 228 (2), 373-383.

- Saritha, B. ve Reddy, T.S. (2014). Direct Spectrophotometric determination of Aluminum (III) using 5-Bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde-P-hydroxybenzoic hydrazone. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7 (2), 5-10.
- Shokrollahi, A., Ghaedi *, M., Niband, M.S. ve Rajabi H.R. (). Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion. *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2-3), 642-648.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. ve Crouch, S.R. (2004). *Analitik Kimya Temel İlkeler*. (E. Kılıç ve H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayınları.
- Singh, S., Sharma, N., Singla, Y. P. ve Arora, S. (2016). Development and Validation of UV-Spectrophotometric Method for Quantitative Estimation of Nefopam Hydrochloride in Polymethacrylate Nanospheres. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 8 (1), 414-419.
- Sombra L., Luconi M., Silva M.F., Olsina R.A. ve Fernandez L. (2001). Spectrophotometric determination of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration–flow injection analysis. *Analyst*, 126, 1172–1176.
- Smallwood, I.M. (1996). *Handbook of organic solvent properties*. Americas: Halsted Press.
- The International Council for Harmonisation (ICH). (2005). *Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1)*. <https://www.ich.org> (Erişim tarihi: 22.04.2019).
- Tehrani, S.M., Ghasemi, J.B. ve Baharifard, M.T. (2013). Selective Spectrophotometric Determination of Aluminium with Xylenol Orange in Acidic Media Using Partial Least Square Method. *Asian Journal of Chemistry*, 25 (5), 2506-2512.
- Totten, G.E., MacKenzie D.S. (2004). *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*. (1st Edition). United States: CRC Press.
- Ulusoy, H.İ., Gürkan, R. Aksoy, Ü. ve Akçay, M. (2011). Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS. *Microchemical Journal*, 99 (1), 76-81.
- Vasanthan S. ve Joshi, P. (2018). Effect of aluminum toxicity and Bacopa monnieri on hexokinase enzyme activity in Wistar albino rats. *National Journal of Physiology, Pharmacy and Pharmacology*, 8 (11), 1522-1524.
- Vargel, C. (2004). *Corrosion of Aluminium*. Amsterdam: Elsevier Science.

- Vengoechea-Gómez, F.A., Velázquez-Carmonaa, M.A., Barroso, J., Merino, G. ve Muñoz-Hernández, M.A. (2018). Isomerization and luminescent properties of Schiff-base aluminum complexes containing 1H-pyrrole-2-carbaldehyde moieties. *Inorganica Chimica Acta*, 482, 535-541.
- Wade, Jr., L.G. (2013). *Organic Chemistry*. (8th ed.). United States of America: Pearson Education
- Wang, D.F., Ke, Y.C., Guo, H.X., Chen, J. ve Weng, W. (2014). A novel highly selective colorimetric sensor for aluminum (III) ion using Schiff base derivative. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 268-272.
- Wang, D.Y., Wei, C.Y., Lin, M.C., Pan, C.J., Chou, H.L., Chen, H.A., Gong, M., Wu, Y., Yuan, C., Angel, M., Hsieh, Y.J., Chen, Y.H., Wen, C.Y., Chen, C.W., Hwang, B.J., Chen, C.C. ve Dai, H. (2017). Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode. *Nature Communications*, 8 (14283), 1-7.
- Wetlesen, C.U. ve Omang, S.H. (1961). Spectrophotometric determination of aluminium with stilbazo. *Analytica Chimica Acta*, 24, 294-297.
- Wilkins, L.C. ve Melen, R.L. (2016). Enantioselective Main Group Catalysis: Modern Catalysts for Organic Transformations. *Coordination Chemistry Reviews*, 324, 123-139.
- World Health Organization. (2008). *Guidelines for drinking-water quality*. <http://www.who.int/iris/handle/10665/204411>.
- Wu, Y., Hu, B., Peng, T., Liao, Z. ve Jiang Z. (). Electrothermal volatilization of aluminum as 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone [5] chelate for gaseous sample introduction in ICP-AES. *Talanta*, 55 (4), 841-845.
- Xu, F., Liu, Y., Zhao, H., Yu, K., Song, M., Zhu, Y. ve Li, Y. (2017). Aluminum chloride caused liver dysfunction and mitochondrial energy metabolism disorder in rat. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 174, 55-62.
- Yavuz, C.I., Vaizoğlu, S.A. ve Güler, Ç. (2013). İçme Suyunda Alüminyum. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 12 (5), 589-596.
- Ying-Quan, Z., Lin, Z. ve Jun-Yi L. (1983). Spectrophotometric determination of aluminium with chlorophosphonazo I. *Talanta*, 30 (4), 291-293.

- Zaijun, L., Naping, L., Xia, Z. ve Qijun S. (2007). Extraction spectrophotometric determination of aluminum in dialysis concentrates with 3,5-ditertbutylsalicylfluorone and ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 43 (5), 1609-1614.
- Zattaa, P., Kiss, T., Suwalsky, M. ve Berthon, G. (2002). Aluminium(III) as a promoter of cellular oxidation. *Coordination Chemistry Reviews*, 228 (2), 271-284.
- Zoubi, W.A., Ko, Y.G. (2016). Organometallic complexes of Schiff bases: Recent progress in oxidation catalysis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 822, 173-188.

- Berber, H., Uysal, Ü.D. ve Aydoğdu, A. (2017). Theoretical Study on the Stability, Acidity Constants and Molecular Electronic Properties of Certain o-Hydroxy Schiff Bases and their Tautomers. *Journal of the Turkish Chemical Society*, 4 (1), 77-92.