



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ SENTEZLENEN BAZI SCHIFF
BAZLARININ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN FLORESANS
ÖZELLİKLERİ İNCELENEREK SULARDA
METAL ANALİZİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Havva Nur KÖSTEKÇİ

YÜKSEK LİSANS

Analitik Kimya Anabilim Dalını

**Temmuz-2017
KONYA Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Havva Nur KÖSTEKCİ tarafından hazırlanan “Yeni Sentezlenen Bazı Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Floresans Özellikleri İncelenerek Sularda Metal Analizinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 17/08/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri**Başkan**

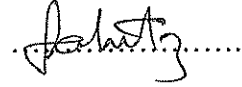
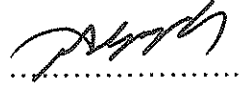
Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

Danışman

Doç. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza 

Havva Nur KÖSTEKCI

Tarih: 18.08.2017

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ SENTEZLENEN BAZI SCHIFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN FLORESANS ÖZELLİKLERİ İNCELENEREK SULARDA METAL ANALİZİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Havva Nur KÖSTEKÇİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ

2017, 99 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ

Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ

Schiff bazları, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Schiff bazlarının birçok metal ve özellikle de geçiş metalleriyle (Al, Cu, Cd, Zn, Cr, Mn, Co gibi) sağlam kompleksler oluşturması sebebiyle, Schiff bazları bu metallerin tayininde iyi bir ligand olarak tercih edilmektedirler. Pek çok alanda kullanılan Schiff bazları ve metal komplekslerinin tüm kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve bilinmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Çoğunlukla endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonlarının su kaynaklarını kirletmesi günümüzün en önemli çevre sorunudur. Aynı zamanda özellikle endüstriyel bölgelerdeki atık sular, musluk sularında ve sokak çeşmelerinde kaynak suyu olarak değerlendirilen içme sularında bulunabilecek özellikle de ağır metallerin hassas, duyarlı ve doğru bir şekilde, eser oranlarda bile tayin edilmesi büyük önem kazanmaktadır.

Bu projede, öncelikle yeni sentezlenen büyük moleküllü Schiff bazlarının, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenil eterin (DHDPE) ve N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzenin (DHDBP), ve bazı metal (Zn, Cu, Co, Ni ve Al) komplekslerinin metanol, etanol, asetonitril ve DMF gibi organik çözücülerde florimetrik parametreleri belirlendi. Uygun florimetrik parametrelere sahip olduğu için DHDPE-Al kompleksinin en uygun deney koşulları incelendi. Buna göre, DHDPE-Al kompleksinin en uygun floresans şiddetine sahip olduğu uyarma ve emisyon dalga boyları, asetonitril ortamında $\lambda_{uy} = 358.59$ nm ve $\lambda_{em} = 482.51$ nm'dir. Kompleks oluşumu için en uygun pH 4.5, süre 20 dakika ve sıcaklık 25°C olarak belirlendi. [Al3+]-F.Ş. kalibrasyon grafikleri, 0.027-0.27 ve 0.27-2.70 ppm alüminyum derişim aralıklarında doğrusaldır. Yeni sentezlenen büyük moleküllü Schiff bazı DHDPE'nin ligand olarak kullanıldığı florimetrik alüminyum tayin yöntemi, çeşitli kaynaklardan elde edilen su örneklerine uygulandı. Analizler sonucunda, KOSKİ'ye giriş suyundaki Al miktarının diğer su örneklerindeki iki katı kadar daha yüksek olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, Alüminyum, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenil eter, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobenzen, Spektroflorimetri

ABSTRACT**MS THESIS****INVESTIGATED FLUORESCENCE PROPERTIES OF SOME NEW
SYNTHESIZED SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES,
DETERMINATION OF USABILITY IN THE METAL ANALYSIS IN WATERS****Havva Nur KÖSTEKÇİ****THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ANALYTICAL CHEMISTRY****Advisor: Assoc. Prof. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ****2017, 99 Pages****Jury****Assoc. Prof. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ****Assoc. Prof. Dr. SABRİ ALPAYDIN****Assist. Prof. Dr. FATİH DURMAZ**

Schiff bases are condensation products of aldehydes or ketones with a primary amine. Schiff bases form strong complexes with many metals and especially transition metals (such as Al, Cu, Cd, Zn, Cr, Mn and Co) and for this reason Schiff bases are preferred as good ligands in the detection of these metals. Schiff bases are used in many fields and thus its chemical properties should be known and documented. The pollution of water sources by heavy metals especially from industrial wastes is a major environmental problem nowadays. The precise, sensitive and correct detection of heavy metals in waste water, tap water and in fountain water in industrial regions is very important.

In this project, the fluorimetric parameters of the new synthesized macro molecule Schiff bases, N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diamino diphenyl ether (DHDPE) and N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminobenzene (DHDBP), and some metal complexes with Zn, Cu, Co, Ni and Al, are determined in organic solvents such as methanol, ethanol, acetonitrile and DMF. The most suitable experimental conditions of DHDPE-Al complex was studied because of suitable fluorimetric parameters it had. Accordingly the best fluorescence intensity of DHDPE-Al complex in acetonitrile medium was obtained at $\lambda_{ex} = 358.59$ nm and $\lambda_{em} = 482.51$ nm (excitation and emission wavelengths). The best pH was 4.5, time was 20 minutes and temperature was 25°C for optimal complex formation. [Al³⁺]-F.I. calibration graphics are linear within 0.027-0.27 and 0.27-2.70 ppm aluminum concentrations. The fluorimetric aluminum determination method with the newly synthesized macro molecule Schiff base DHDPE which is used as the ligand, was applied to various water sources. As a result of the analysis, the Al content in water inlet to KOSKİ is double-fold compared to other water samples.

Keywords: Schiff bases, Aluminum, N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diamino diphenyl ether, N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-4,4'-diaminobenzene, Spectrofluorimetry.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. S. Beniz Gündüz danışmanlığında tamamlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans sürecimin her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, her zaman hoşgörü ile yaklaşan, çok değer verdiğim hocam Doç. Dr. S.Beniz GÜNDÜZ ' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN, Doç. Dr. Nuriye KOÇAK, Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI, Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa YILMAZ, Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Hüseyin KARA, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü' nde görev yapan tüm hocalarıma ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen annem, babam ve abime, Yüksek Lisans boyunca hep yanımda olan ve her durumda destekleyen eşime, hayatıma bir anlam daha katan oğluma teşekkür ederim.

Havva Nur KÖSTEKÇİ
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
TEZ BİLDİRİMİ	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Metallerin Toksik Etkileri	3
2.1.1. Kurşunun canlılar üzerine etkisi	4
2.1.2. Bakırın canlılar üzerine etkisi	5
2.1.3. Çinkonun canlılar üzerine etkisi	6
2.1.4. Kadmiyumun canlılar üzerine etkisi	7
2.1.5. Demirin canlılar üzerine etkisi	7
2.1.6. Kromun canlılar üzerine etkisi	8
2.1.7. Kobaltın canlılar üzerine etkisi	9
2.1.8. Nikelin canlılar üzerine etkisi	9
2.1.9. Manganın canlılar üzerine etkisi	9
2.1.10. Alüminyumun canlılar üzerine etkisi	9
2.1.10.1. Alüminyum toksisitesi	10
2.2. Schiff Bazları	12
2.2.1. Schiff bazı sentezleri	13
2.2.1.1. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile reaksiyonları	13

2.2.1.2. Aldehit ve ketonların semikarbazitler ile reaksiyonları.....	14
2.2.2. Bazı Schiff bazlarının metal kompleksleri	15
2.2.2.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri	16
2.2.2.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri.....	16
2.2.2.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri.....	17
2.2.2.4. Ligand gibi davranan Schiff bazı ile metal kompleksleri.....	17
2.2.2.5. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması.....	19
2.2.2.6. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları.....	22
2.3. Floresans.....	23
2.3.1 Ekzitasyon (uyarma) ve emisyon (yayma)	24
2.3.2. Moleküler floresansın özellikleri.....	25
Şekil 2.1. Floresans emisyonunun şematik diyagramı (Jablonski diyagramı)	26
2.3.2.1. Rezonans floresansı	27
2.3.2.2. Stokes kayması	28
2.3.2.3. Oda sıcaklığında S_1 halinin deaktivasyonu	29
2.3.2.4. İç dönüşüm (Işımasız durulma)	31
2.3.2.5. Dissosyasyon	32
2.3.2.6. Dış dönüşüm.....	32
2.3.2.7. Sistemler arası çapraz geçiş.....	33
2.3.2.8. Titreşim relaksasyonu.....	34
2.3.2.9. Çarpışmalı söndürme.....	34
2.3.2.10. Titreşimsel durulma.....	35
2.3.2.11. Absorpsiyon ve emisyon hızları	35
2.3.3. Lüminesans spektrofotometreleri	36
2.3.4. Floresansı etkileyen faktörler	37
2.3.4.1. Molekül yapısının etkisi	38

2.3.4.1.a. Konjügasyon etkisi.....	39
2.3.4.1.b. Molekölün rijitliğinin ve düzlemselliğinin etkisi.....	40
2.3.4.1.c. Moleküldeki sübstitüentlerin etkisi	43
2.3.4.2. Sıcaklık ve çözücü etkisi	44
2.3.4.3. Viskozite etkisi	45
2.3.4.4. pH etkisi.....	45
2.3.4.5. Derişimin etkisi	47
2.3.4.5.1. Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi.....	47
2.3.4.6. Çözünmüş oksijen ve paramagnetikler.....	47
2.3.4.7. Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi.....	48
2.3.5. Florimetrimin bazı uygulama alanları	48
2.3.5.1. Analitik uygulamaları	49
2.3.5.1.1. İnorganik analizler	50
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	53
4. MATERYAL VE YÖNTEM	58
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	58
4.1.1. Spektroflorimetre.....	58
4.1.2. pH-metre	58
4.1.3. Saf su cihazı, su banyosu ve ısıtıcı	59
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	59
4.2.1. Schiff bazları.....	59
4.2.2 Çözücüler.....	60
4.2.3 Amonyum asetat çözeltisi.....	60
4.2.4. Hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi.....	60
4.2.5. Stok Metal Çözeltileri.....	61
4.2.6. Bozucu iyonların çözeltileri.....	61

4.2.7. Maskeleyici ajan çözeltileri	61
4.2.8. Su Numuneleri	61
4.3. Deneysel işlem	63
4.3.1. En uygun Deney Koşullarının Belirlenmesi	64
4.3.1.1. Uyarma ve emisyon dalga boylarının belirlenmesi	64
4.3.1.2. Kompleks oluşum süresinin belirlenmesi	65
4.3.1.3. Uygun pH'nın belirlenmesi	65
4.3.1.4. Kompleks oluşumuna sıcaklığın etkisinin belirlenmesi	65
4.3.1.5. Kompleksin floresans şiddetine alüminyum derişiminin etkisinin belirlenmesi	66
4.3.1.6. Yabancı iyonların etkisinin belirlenmesi	66
4.3.1.7. Su numunelerinde alüminyum tayini	66
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	68
5.1. Uyarma ve Emisyon Dalga Boylarının Belirlenmesi	68
5.2. Kompleks Oluşum Süresinin Belirlenmesi	74
5.3. Uygun pH'nın Belirlenmesi	80
5.4. Kompleks Oluşumuna Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi	81
5.5. Kompleksin Floresans Şiddetine Alüminyum Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi	87
5.6. Yabancı İyonların Etkisinin Belirlenmesi	89
5.7. Belirlenen En Uygun Koşullar	90
5.8. Su Numunelerinde Alüminyum Tayini	90
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	94
6.1 Sonuçlar	94
6.2 Öneriler	94
7. KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER VE KISALTMALAR

µg : Mikrogram

°C : Santigrat derece

ACN : Asetonitril

As : Arsenik

Cd : Kadminyum

cm : Santimetre

Co : Kobalt

Cu : Bakır

DHDBP : N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'diaminobenzen

DHDPE : N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diamino difenileter

dk : Dakika

dm³ : Desimetreküp

DMF : Dimetilformamid

DMSO: Dimetil sülfoksit

DNA: Deoksiribonükleik asit

EDTA : Etilendiamin tetra asetik asit

F: Floresans şiddeti

Fe: Demir

FT - IR : Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

g: Gram

HCl : Hidrojenklorür

kcal : kilo kalori

KOSKİ : Konya su ve kanalizasyon idaresi

L: Litre

M : Molarite

mg: Miligram

mL : Mililitre

Mn : Mangan

Mo : Molibden

NaOH : Sodyumhidroksit

ng: Nanogram

nM : Nanomolar

nm: Nanometre

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

Pb : Kurşun

ppm :Parts per million (Milyonda bir birim)

R^2 : Korelasyon katsayısı

RNA : Ribonükleik asit

s: Saniye

Se : Selenyum

TGA - DTA : Termogravimetri Diferensiyel termal analiz

UV - VIS : Ultra viyole görünür

V : Vanadyum

Zn : Çinko

λ : Dalgaboyu

λ_{em} : Emisyon dalga boyu

λ_{uy} : Uyarma dalga boyu

ν : Frekans

Φ : Kuantum verimi

1. GİRİŞ

Çevrenin kirlenmesi artarak devam etmektedir, buna karşın kaynakların gittikçe daraldığı günümüzde özellikle ekonomik önemi olan canlıların kirlilikten nasıl etkilendiğinin bilinmesi zorunluluk haline gelmiştir. Günümüzde çevreye verilen toksik maddeler doğanın ekolojikdengesini bozacak düzeye gelmiştir. Kirliliğin önemli kaynaklarından birisi olan ağır metal içeren atıklar en çok su ortamlarına verilmektedir. Su ortamına giren ağır metaller, ortamdaki canlılar ve dip sedimentinde birikirler veya suda asılı partiküllere bağlı olarak bulunurlar. Sudaki birçok canlının dokularındaki ağır metal birikimi, söz konusu metalin sudaki derişiminden daha yüksek olabilir. Periyodik tablodaki 105 elementin yaklaşık 80'ini metaller oluşturur. Birçok metal, insan ve hayvanlar için esansiyeldir. Esansiyel olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak toksik etki oluşturabilirler. Bugün “endüstriyel metaller” olarak nitelendirilen yaklaşık 50 metal ve alaşımı çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca metaller ve tuzları tıpta ve veteriner hekimlikte ilaç, pestisit (fungisit, insektisit, herbisit, rodendisit gibi) olarak da kullanılmaktadır. 30 civarında metalin insanlarda toksisite oluşturduğu bilinmektedir. İnsan vücudu için esansiyel olan ve olmayan metaller başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (su, hava gibi) alınmaktadır. Böylece “vücut metal yükü” oluşmakta; bazıları ise (alüminyum, kurşun ve kadmiyum gibi) yaş ile birikerek vücuttaki derişimleri artmaktadır.

Çoğunlukla endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonlarının su kaynaklarını kirletmesi günümüzün en önemli çevre sorunudur. Bu ağır metaller arasında krom, kobalt, bakır ve demir izin verilen miktarların (Dünya Sağlık Örgütünün belirlediği limitlerin) ötesinde alınmakta, bunun sonucunda da insanlarda çeşitli kronik hastalığa sebep olmaktadır. İyi bilinmektedir ki, bu ağır metaller sinirlere, ciğerlere ve kemiklere zarar verirler, aynı zamanda temel enzimlerin fonksiyonlu gruplarını bloke ederler. Bundan dolayı toksik özellik gösteren ağır metallerin eser oranlarda tayinleri büyük önem arz etmektedir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri (özellikle antibakteriyel özellikleri) yüzünden büyük ilgi çekmesi ve son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların

önemini daha da artırmıştır. Pekçok alanda kullanılan Schiff bazları ve metal komplekslerinin tüm kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve bilinmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu projede de yeni sentezlenen bazı büyük molekülü Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin floresans özellikleri incelenerek, sularda bazı ağır metallerin eser oranlarının florimetrik tayininde kullanılabilirliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.



2. TEORİK KISIM

2.1. Metallerin Toksik Etkileri

Ağır metaller atom ağırlığı 63.546 ile 200.590 arasında olan elementlerdir. Ağır metallerin özgül ağırlıkları 4'ten büyüktür. Canlı organizmaların vücutlarında Cu, Co, Fe Mn, Mo, V, Se ve Zn gibi ağır metaller eser miktarda bulunur. Ancak kadmiyum, krom, cıva, kurşun, arsenik gibi bazı ağır metallere gereksinim göstermezler ve yapılarında bu metaller yoktur. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde ağır metallerin üretiminin ve gereksiniminin sürekli artış göstermesi, bunların çevreye yayılma ve bulaşma olasılığını artırmaktadır. Bir element gerek maden cevheri halindeyken gerekse işlenirken doğaya karışabilmektedir. Ayrıca, tarımda yüksek üretim için gübre kullanımının artması yukarıdaki olasılığı daha da artırmaktadır. Son hesaplamalara göre günümüze kadar yaklaşık 0.5, 20, 240, 250 ve 310 milyon ton As, Cd, Pb, Zn ve Cu çıkarılmış ve biyosfere bırakılmıştır. As, Cd, Pb, Cu ve Zn'un antropojenik kaynaklarının ise sırasıyla 22000, 73000, 400000, 56000 ve 214000 ton civarında olduğu hesaplanmıştır(Öztürk 1998). Genel olarak antropojenik kaynaklardan ağır metal girişi, doğal kaynaklardan olan girişin birkaç kat üzerindedir. Bu durum, insan etkenliklerinin tüm dünyadaki ağır metallerin döngülerini arttırdığı göstermektedir. Japonya'da İtai-itai ve Minamata hastalıklarının ortaya çıkmasıyla ağır metaller ilgi odağı haline gelmiş bu konuda yapılan çalışmalar son 30 – 40 yılda artış göstermiştir. Günümüzde çevreye verilen toksik maddeler doğanın dengesini bozacak düzeye ulaşmıştır. Antropojenik işlevlerin yoğun olduğu kentsel alanlardan ve çeşitli endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan toksik maddeler su, hava ve toprak kirliliğinin başlıca nedenlerindendir Cu, Zn ve Fe gibi elementleri canlılarda normal gelişim ve biyolojik işlevlerin sürdürülebilmesi için gerekli olan eser derişimlerin üstünde bulunmaları durumunda suçlu organizmalarda olumsuz etkiler yapmaktadırlar. Cd ve Pb gibi gerekli olmayan elementlerin düşük derişimlerde bile toksik etki yaptıkları çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir Bazı temel metabolik fonksiyonların yürütülebilmesi amacıyla az miktarda gereksinim duyulan Cu ve Zn gibi ağır metallerin ortamdaki derişimlerinin artması, öncelikle metabolik aktivitesi yüksek olan organlarda birikmesine, diğer taraftan da enzimlerin aktif bölgelerini bloke ederek organizmada toksik etkilerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

2.1.1. Kurşunun canlılar üzerine etkisi

Sularda klinik olaylara neden olacak kadar kurşun bulunmaz. Amerikan sağlık teşkilatının (PHS) sularda kabul ettiği maksimum kurşun derişimi 0,05 mg/L' dir. Metal endüstrilerine yakın sularda tespit edilen kurşun derişimi, öteki sulardakinden daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmalarda bulunan en yüksek kurşun değeri 0,14 mg/L' dir.

Yakın bir geçmişte Avrupa ülkelerinde kurşun zehirlenmelerine rastlanmıştır. Yapılan araştırmalar bunun, evlerde kullanılan kurşun borulardan ileri geldiğini ortaya koymuştur. Amerika' da böyle olaylara hiç rastlanmamıştır. Çünkü orada iç tesisatlarda kurşun değil, bakır ve galvanizli demir borular kullanılmıştır. Sertliği yüksek doğal sularda kurşun boruların kullanılması o kadar önemli değildir. Çünkü kurşun oksijen yanında, doğal sularda bulunan karbonat ve sülfat iyonlarıyla reaksiyona girerek suda çözünmeyen kurşun karbonat ($PbCO_3$) ve kurşun sülfat ($PbSO_4$) verir. Bunlar kurşun borunun iç yüzeyinde koruyucu bir tabaka meydana getirir(Uzunoğlu 1999).

Kurşunlu sırlarla kaplanmış olan toprak kaplarda bazen zehirlenme olaylarına sebep olmaktadır. Sırrı iyi formüle edilmemiş iyi pişirilmemiş seramik bir kapta bekleyen elma suyunu içen Amerikalı 2 yaşındaki çocuk kurşun zehirlenmesi sonucu ölmüştür. Bundan sonra konunun daha iyi anlaşılabilmesi için, başka bir elmadan alınan su, aynı kapta üç saat bekletilmiş ve analizi yapılmış litresinde 157 mg, üç gün bekletilmiş litresinde 300 mg kurşun olduğu tespit edilmiştir(Gündüz 1994).

Kirlenmiş sulardaki Pb derişimi 0,1 mg/L' den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Hassas balıklar için 01-0,2 mg Pb/L toksisite sınırını teşkil eder.(Sert sularda bu sınır 1 mg Pb/L' dir). İçme sularında en fazla 0,05 mg Pb/L bulunmaktadır(Anonim 1989).

Çok eski yıllarda bile oto radyatörlerindeki kurşun petekler zehirlenmelere ve ölümlere neden olmakta, boyalarda kullanılan kurşun çocukların zehirlenmelerine yol açmaktaydı. Günümüzde hala Pb büyük miktarda pillerde, bataryalarda, akülerde, kondansatörlerde, benzinde ve hatta şişe cam sanayiinde, kristal yapımında kullanılmaktadır. Bu da her geçen gün deniz suyundaki kurşun miktarını artırmaktadır. Bir litre deniz suyundaki kurşun derişimi 9 μg ' dır. Pb, organizmalarda birikim yapmakta ve yüksek dozlarda ölümlere neden olmaktadır. 0,5 mg/L derişimdeki Pb, flagellatlar ve protozalar gibi tek hücrelilere zehir etkisi yapmaktadır. Wilder adlı bir araştırmacı kurşunla

kaplı tanklara konulan istakozların yirmi gün içinde öldüklerini gözlemiş, çelik ya da diğer maddelerle kaplı tanklarda istakozların uzun süre yaşadığını kanıtlamıştır.

İngiltere’de su kirliliği araştırma grubunun yaptığı çalışmalarda gökkuşağı alabalıklarının 1,6 mg/L Pb derişiminde 18-24 saat, 4,0 mg/L Pb derişiminde 10-12 saat yaşayabildiklerini saptamışlardır. Buna karşın dev deniz alglerinden *Macrocyctis pyrijeralar* üzerinde yapılan araştırmalarda kurşunun Hg, Cu, Cr, Zn ve Ni’ den daha az zehir etkisi olduğu saptanmıştır.

Birleşmiş Milletler Halk Sağlığı Servisi standartlarına göre içme sularında Pb miktarı 0,05 ppm olarak verilmekte bunun da çok nadir ulaşılan bir değer olduğu bildirilmektedir(Anonim 1989).

2.1.2. Bakırın canlılar üzerine etkisi

Bakır küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüyen organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çökelir. Bakır balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Cu, çözünen tuz olarak suda bulunuyorsa alabalıklar için toksisite sınırı 0,14 mg Cu/L’ dir. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. Suda çözünmüş halde bulunan diğer tuzlar bakırın zehir etkisini azaltır. 2,5 mg Cu/L yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 mg Cu/L bulunmaktadır (Anonim 1989).

Bakırın insan vücudundaki fazlalığı olumsuz etkilere neden olur. Bakır metabolizmasındaki tipik değişikliklerden biri insan patalojisinin hepato-ventiküler dejenerasyonu yani Wilson Hastalığı’ dır.

Wilson hastalığında bağırsaktan bakır emilimi çok artmış, ayrıca emilen bakır 24 saat bile globuline geçememiş ve albumine bağlı kalmış olarak bulunur. Buna göre, bu hastalıkta, bakırın globuline geçme yeteneği yoktur denilebilir.

Wilson hastalığı bulunan hastalarda, karaciğerin safraya bakır atılımı yapma yeteneği bozulmuştur. Bakırın tüm vücuttaki retansiyonu özellikle karaciğer, beyin, böbrekler ve korneada artmıştır. Karaciğer yetmezliği ortaya çıkar. Fazla bakırın şelatlanması organ hasarının bir kısmını geri döndürebilir(Yenson 1981).

Bakırın suda yaşayan çeşitli organizmalara yaptığı toksik etki suyun sıcaklığına, sertliğine, bulanıklığına, içerdiği karbondioksit, organizmaların türüne bağlıdır. İnsanlar için 100 mg derişimdeki bakır zehirlidir yani öldürücüdür. Zehirlenme yapısında yoğun bakır içeren kabukluların yenilmesi sonucu ortaya çıkar.

Deniz suyundaki doğal bakır derişimi 1-20 µg/L arasında değişmektedir. Özellikle yumuşak sularda 0,015-3mg/L arasındaki bakır derişimlerinin birçok balık cinsine, kabuklulara, yumuşakçalara toksik etkisi olduğu bulunmuştur. 1-5 mg/L dozlardaki bakırın balıkların böbreklerinde ve derilerinde lezyonlara, kanamalara neden olduğu gözlenmiştir. Bakır omurgasız deniz organizmalarının doğal olarak solunum pigmentinde (hemosiyanin) %0,25 oranında bulunmaktadır. Bakırca zengin sularda yaşayan istiridyeler, kendilerine gerekli miktardan yüksek oranda biriktirirler ve tatlarında belirgin bir değişiklik olur. Bakır civaya oranla daha az toksik olmasına karşın, nikel, krom, kurşun, çinkoya oranla daha fazla toksiktir (Anonim 1989).

2.1.3. Çinkonun canlılar üzerine etkisi

Belirli derişimlerde çinko sulardaki mikro florayı olumsuz yönde etkiler. Balıklar için toksisite sınırı 0,3 mg/L, sert olmayan sularda 0,15 mg/L' dir. Bakır ve nikel, çinkonun zehir etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/L zararsız sayılmaktadır.

İnsanlarda çinko alımına bağlı zehirlenmeler yaygın değildir. Galvanize kaplarda uzun süre kaplanan yiyecek ve içecekler tüketilince gastrointestinal sistem bozuklukları ve diare olduğu bilinir.

Elemental çinkonun 12 gramının iki günlük periyotta tüketimi sonucu hepatit ve renal bozukluklar gözlenmiştir. Endüstriyel alanlarda çinko dumanının inhalasyonu sonucu önemli bozukluklar oluşur. Çinko oksit dumanı için bu durum söz konusudur ki bunlar; ateş, terleme, üşüme ile karakterize olup 4-8 saat sonra ortaya çıkar (Çetin 1994).

Zn deniz suyunda özellikle çinkosülfür halinde bulunan toksik elementlerden birisidir. Deniz suyundaki doğal Zn derişimi 1-20 mg/L' dir. 0,4 mg/L derişimdeki Zn midye larvalarını öldürmektedir. Çinkonun toksik miktarı gelişmiş balıklar ve kabuklu su ürünleri için 10 ppm (hatta midyeler için 100 ppm) olarak verilmektedir. Yüksek miktardaki çinko, balıklar ve çinkoların mavi-yeşil renk almasına neden olmaktadır. Bu ürünlerin insanlar tarafından yenilmesi sonucunda sindirim ve sinir sistemi ile ilgili ağrıların ve ölümün görüldüğü bilinmektedir (Anonim 1989).

2.1.4. Kadmiyumun canlılar üzerine etkisi

Toksik etki gösteren diğer bir ağır metal de kadmiyumdur. Gıdalarda yüksek düzeylerde kadmiyum alınması akut toksikasyona neden olur. 16 mg/L kadmiyum içeren suların içilmesiyle abdominal ağrı, kusma, bulantı gibi semptomlar şekillenir. Kadmiyumun teneffüs edilmesiyle de akut pnomoni ve pulmoner ödem oluşur.

Solunum sistemindeki etkileri alınan kadmiyum miktarıyla orantılıdır. Obstriktif akciğer hastalıklarının başlıcaları kronik bronşitis, amfizendir. Akciğer hastalıkları dispne, vital kapasitenin azalması ve volümün artmasıyla kendini belli eder.

Proksimal tubuler fonksiyonu üzerinde etkisi görülür. Etki sonucu idrar ile atılan kadmiyum miktarı artar, proteinuri, aminoasiduri, glikozuri ve renal tubuler fosfat absorpsiyonunda azalma görülür. Bağ dokuda yangı ve fibrozis oluşur(Çetin 1994).

Kadmiyum toksisitesinden kalsiyum metabolizması etkilenir. Bireyde şiddetli kalsiyum nefropatileri oluşur. Sistemdeki bozukluklar osteoperozo veya osteomalasi ile sonuçlanır. Japonya’da ortaya çıkan Itai Itai adı verilen kemiklerdeki kalsiyumun açığa çıkmasıyla meydana gelen kemik erimesine, kol ve bacak eklemlerinin çıkmasına neden olmaktadır. Bu olayın Japonya’ da çıktığı yer olan Cd madeninden Cinzu Nehri’ ne boşaltımın olduğu bölgede, ciddi sorunların ve hatta ölümlerin olduğu kaydedilmektedir.

1965’ de pil yapımında çalışan işçilerde prostat karsinomlarının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda kadmiyumun etkisi olduğu ortaya çıkmıştır.

Deniz suyundaki doğal Cd derişimi 0,02 mg/L’ dir. Bunun dört beş kat fazlası deniz canlıları için zararlı olmaktadır. Deniz canlılarına toksik etkisi deniz suyunun sertliğine ve tuz miktarına bağlı olarak değişir.

Cd birikim düzeyleri üzerine yapılan çalışmalarda özellikle yumuşakça ve kabuklulara ağırlık verilmektedir. Cd’ un toksik etki yaptığı miktarlar türlere göre çok değişiktir. Örneğin sazanda 5 mg/L, midyede 2,5 mg/L olduğu bilinmektedir(Anonim 1989).

2.1.5. Demirin canlılar üzerine etkisi

Hayati öneme sahip biyokimyasal reaksiyonlar için demirin gereği, elektron taşıma özelliğinden kaynaklanır. Organizmada demir başlıca hemoglobin, miyogloblin, stromalar olmak üzere çeşitli dokularda dağılmış olarak bulunur.

Vücutta aşırı demir depolaşmasında iki hal vardır. Biri, parankima hücrelerine bir zarar yapmadan büyükçe miktar demir depolaşmasıdır. Buna hemosideroz denir. Örneğin; Bantular' ın beslenme siderozu gibi. Öbürü siroz, diabet, renkli pigmentlenme ile beliren ve dokulara zarar veren depolanım şeklidir. Buna hemokromatoz denir. Burada demir emilimi artmış ve depolardaki demir normalin on katı kadar yükselmiştir. Normalde 4-5 g olan vücut demiri, 20-60 grama çıkar. Demir en çok karaciğerde, pankreasta, öbür parankimsel dokularda, hemosiderin (ve Ferritin) şeklinde depolanır. Deride hemosiderin ile beraber melanin de bulunabilir. Bu bozukluk yaygın deri pigmentasyonu, karaciğer siroz ve şeker hastalığı ile kendini gösterir. Taze idrarda hemosiderin ile beraber saptanması önemli laboratuvar bulgusu olabilir. Tedavide esas, organizmadan aşırı demiri uzaklaştırmaktır (Yenson 1981).

Denizel ortama klorür, sülfat formlarından gelen Fe tuzları erir ve ortaya çıkan demir iyonları, hidroksil iyonları ile birleşerek çöker. Ancak yine de, Fe iyonları ortamda kalır. Demir hidroksit balıkların solungacında birikerek sinisel depresyona ve solunum güçlüklerine yol açmaktadır, balık yumurtaları üzerine de olumsuz etki yapmaktadır.

Knight, "Kirlenmiş Suların Balıklar Üzerindeki Etkileri" isimli eserinde alabalık, sırtı dikenli balık, tatlı su levreği üzerinde çivi sanayiinden gelen atıkların etkilerini incelemiştir. Bu atıklar yüksek derişimde klorür, hidrojen, ferrüs, ferik iyonları ihtiva etmelerine karşılık, pH değerleri dikkate alınmamıştır. Çeşitli tuzlar ihtiva eden bir karışımın derişimi 1000 mg/L olduğunda birçok balık birkaç saat içinde ölmüştür. Ölme olayı özellikle demir oksit veya hidroksitlerin balığın solungaçlarında birikmesi sonucunda meydana gelmiştir. Southgate adlı araştırmaya göre, demir, demir tuzlarının zehirleyicilik tesisi, demirin çözeltide ferrüs veya ferik formlarda bulunmasına bağlıdır(Baltacı 1994-1995).

2.1.6. Kromun canlılar üzerine etkisi

Krom kirlenmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat, kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon şekli katyon şeklinden daha etkilidir. Balıklar için toksisite sınırı 28-80 mg Cr/L veya 15 mg/L kromat veya bikromat, içme suyunda sınır değeri olarak 0,05 mg Cr/L verilmektedir(Anonim 1989).

Kromun insanlara fazla toksik etkisi yoktur. Meslek nedeniyle kromat tuzlarıyla sürekli karşı karşıya olanlarda olumsuz etkiler yapabilir. Ayrıca besinlere, paslanmaz çelik kaplarda pişirme sırasında önemli miktarda krom katılır.

2.1.7. Kobaltın canlılar üzerine etkisi

Kobaltın doğal derişimi 0,3-0,7 mg/L' dir. 10 mg/L derişim canlılar için toksik etki yapmamaktadır. Fakat bu değer tam bir sınır olmayabilir.

Arsenik ile bileşikler yapar. Bulunan formları smaltit, kobaltittir. Deniz suyunda kobaltus formunda bulunur(Baltacı 1994-1995).

2.1.8. Nikelin canlılar üzerine etkisi

Bu metalin zararlılık sınırı balıklar için 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mg/L' dir. Deniz suyunda NiS formunda bulunur. 6 mg Ni/L sularda mikrobiyolojik olayları inhibe edebilir (Anonim 1989).

2.1.9. Manganın canlılar üzerine etkisi

Mangan ağır metaller arasında en zehirsiz metallerdendir. Deniz suyunda katyon olarak manganın stabilite sınırı alabalık için 75 mg/L, sazanlar için 600 mg/L' dir.

Ayrıca manganez yumruları bir veya birkaç mineral veya hayvani menşeli çekirdekler etrafında gelişirler. Nodüllerin kimyasal yapısında bu metallere başka Zn, Ni, Cu, Co, Mn, Fe bulunur. Bu yumrulara Kuzey Atlantik, Güney Atlantik, Hint Okyanusu, Güney Pasifik, Kuzey Pasifik'te rastlanır. Fosforit ve manganez yumrularının çıkarma işleminden dolayı ortaya çıkan kirlenme riski fazla değildir. Ancak su ürünlerinin yaşam düzeni bozulmaktadır(Baltacı 1994-1995)

İnsanlarda Mn zehirlenmesi son derece ender görülse de Mn^{2+} cevherleri ile karşılaşan madencilerde ortaya çıkar.

2.1.10. Alüminyumun canlılar üzerine etkisi

Alüminyum her ne kadar uzun yıllardır ilgi duyulan bir metal ise de, hayvanlar, bitkiler veya mikroorganizmaların metabolizmasında oynadığı rollere açıklık getirilememiştir. Diğer alanlarda olduğu gibi, bilim ve teknolojiye çekişme veya

anlaşmazlık vardır. Bazı ifadelere göre, alüminyum bazı temel fonksiyonlara sahiptir. Ancak zehirlenmeye neden olabildiği de aşıkardır(Gündüz 2002).

(Myers ve ark 1928)'de yaptıkları bir çalışmada, alüminyum eklenmiş besin yedirilen farelerin, alüminyum eklenmemiş kontrol diyetle ya da alminyumsuz besin yedirilen gruplarla karşılaştırıldığında büyümenin çok daha büyük olduğunu göstermişlerdir. Bitkilerin büyüme ve gelişmesinde elementlerin faydalı etkileri 1945 yılında Hutchinson tarafından araştırılmış ve onyediyıl sonra Hackett su kültürü deneyleriyle alüminyumun yulaf, avdar ve ayır bitkilerinin büyümesini uyardığını göstermiştir.

(Horecker ve ark 1939), ve daha sonra Stich'in (1957) hücre i deneyleri, metalin süksinik dehidrojenaz ve sitokrom-C arasındaki reaksiyonu ilerlettiğini göstermişlerdir. Harrison ve ekibi (1972), heksokinazın alüminyum tarafından inhibisyonunu bildirdiklerinde, heksokinazın veya ATP ve magnezyum iyonu ile ilgili bütün fosfat aktarım sistemlerinin alüminyum için olası biyolojik hedef noktaları olabileceğini düşünmüşlerdir.(Anonim 2006)

2.1.10.1. Alüminyum toksisitesi

Yüksek derişimlerdeki alüminyum sinir sistemi için toksik olabilir. (Kopeloff ve ark 1942), maymunların frontal korteksine uygulanan alüminyum kreminin tekrarlayan ve kendi kendine gelişen klinik nöbetler oluşturduğunu gözlemlemişler ve fenitoin ve fenobarbitalin kullanımının, alüminyuma bağlı nöbetleri baskıladığı tespit edilmiştir. Alüminyum hidroksit jellerinin nöbetler oluşturmasının nedeni tam olarak açıklanamamıştır.

(Crapper ve ark 1973), kedilerde alüminyum tuzlarının enjeksiyonlarının, nöronlarda nrofibrillerdeki dejenerasyonla karakterize ilerleyen bir beyin felci oluş-turduğunu göstermişlerdir. İnsanlarda 40 yaşından sonra görülen ve ilerleyen delilik oluşturan Alzheimer hastalığında da buna benzer ancak tamamen aynı olmayan hücresel değişiklikler gözlenir.

Alzheimer hastalığı olan olguların beyinlerinin bazı bölgelerinde, Crapper'in çalışmasında kullanılan alüminyum derişimlerine yakın alüminyum derişimleri bulunmuştur. Crapper'in çalışmasındaki dört normal kedinin gri beyin dokusu 0,6-2,7 $\mu\text{g/g}$ kuru ağırlık, normal insanların beyinlerinin değişik bölgeleri 0,43-2,4 $\mu\text{g/g}$ kuru ağırlık

alüminyum içerirler. Alüminyum klorür enjeksiyonundan sonra kedi beyninin gri beyin dokusunda 3,2-32,2 µg/g kuru ağırlıkta alüminyum bulunduğu ve bir Alzheimer hastasının kortikal materyalinde ise 5,4-11,5 µg/g alüminyum olduğu belirlenmiştir.

Kronik böbrek yetersizliğinden dolayı uzun süreli diyalize giren hastalarda bazen diyaliz deliliği denilen psikoz gelişir. Bunun nedeni bilinmemektedir. Fosfor alıkonmasını önlemek için kullanılan alüminyum hidroksit 1970'ten beri (Berlyne ve ark 1970, Clarkson ve ark 1972) ve(Alfrey ve ark 1976) gibi araştırmacılara konu olmuştur. (Dunea ve ark 1978) göre, alüminyum hidroksitin kullanılması durumunda neden bazı hastalarda bu sendrom oluşurken, bazılarında görülmüyor sorusunun açıklanması gerekir. Diyaliz hastalarının pekçoğu kullandıkları ilaçlardan da büyük miktarlarda alüminyum almaktadırlar. Ancak, bu tip hastalarda alüminyumun toksik etkisinin gözlemlendiği vakalara oldukça az rastlanmaktadır. Fakat bu çalışmalar aynı zamanda alüminyumun diyaliz deliliğinde bir rol oynayabileceği görüşünü de desteklemişlerdir.

Haziran 1972'de Şikago'da su arıtma yöntemlerinde yapılan değişiklikler sonucunda diyalizde kullanılan suyun alüminyum içeriği artmıştır. Bu değişiklikler öncesinde alüminyum içeriği 0-150 µg/L arasında değişmekteydi. Saf alüminyum sülfat filtrasyon yönteminin ortaya atılmasından sonra ise en yüksek alüminyum değerleri 300-400 µg/L arasında olmuş, en düşük alüminyum seviyesiyse 100 µg/L olarak bildirilmiştir. İlk diyaliz deliliği olguları sudaki alüminyum değerlerinin değiştirilmesini takiben üç ay içinde 360 µg/L'lik alüminyum tepe değerleriyle birlikte, Eylül 1972'de ortaya çıkmıştır. 1972'nin Eylül ayı ile 1976'nın Ocak ayı arasında delilik gelişen 20 hastanın 19'u ölmüştür. Diyaliz deliliğindeki periyodik artışlar sudaki alüminyum seviyelerinin periyodik artışlarıyla aynı zamanlarda ortaya çıkmıştır. Bu geriye dönük bir araştırma olduğundan bu hastaların otopsilerine ait analiz verileri yoktur. Günümüzde literatürde sunulan kimyasal veriler yetersizdir. Diyaliz deliliği olan hastalar ile diğer kronik böbrek yetersizliği olan hastalarda serum alüminyum veya eritrosit alüminyum derişimleri arasında yeterli bağıntı bulunamamıştır. Çalışılan delilik belirtileri görülmeyen yirmibir diyaliz hastasında serum alüminyum seviyeleri 0,042-1,08 µg/mL arasındadır. Eritrosit alüminyum seviyeleri ise 0,043-0,304 µg/mL arasındadır. Diyaliz deliliği görülen üç kronik böbrek hastasında ise serum seviyeleri 0,124-1,096 µg/mL, eritrosit seviyeleri de 0,12-0,196 µg/mL'dir. Alüminyum hidroksit jel tedavisi almayan böbrek fonksiyonları normal yirmi denekte serum alüminyum seviyeleri 9-67 ng/mL arasında, eritrosit seviyeleri ise 42-88 ng/mL

arasında değişmektedir. Alüminyum dışında mutfak gereçleri kullanan normal deneklerde serum seviyeleri 20 ng/mL'nin altındadır.

Bu çalışmada verilen alüminyum değerleri, alevsiz atomik absorpsiyon spektrometrisi yöntemiyle elde edilmiştir. Numunelerdeki alüminyum başlangıçta, %1'lik sulu kupferon ile pH 6'da metilizobütil keton ile ekstrakte edilerek deriştirilmiştir.

(Clarkson ve ark 1972), alüminyum hidroksitin kalsiyum, fosfor üzerindeki etkilerini ve kronik böbrek yetersizliğinde alüminyum dengesini araştırmak için nötron aktivasyon analizini de kullanmışlardır.

Endüstride alüminyum bileşiklerine maruz kalmaktan kaynaklanan, istenmeyen etkilerle ilgili literatürün çoğunda kesin bir doz-cevap ilişkisi, yani maruz kalmanın derecesi ve sonuçtaki toksisitenin şiddeti arasındaki ilişki ortaya konulmamıştır.

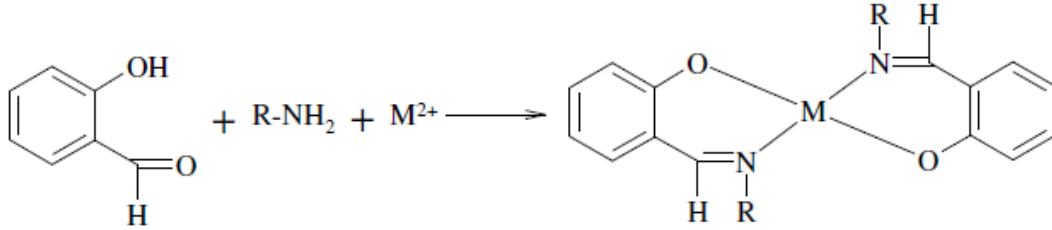
(McLaughlin ve ark 1962)'in bu konu ile ilgili bir çalışmasında, alüminyum için elde ettiği spektrografik analiz sonuçlarının mükemmel olduğu belirtilmiştir.

Alüminyum tozları bir zamanlar silkozis tedavisinde kullanılmıştı. Bu tavsiye edilmeyen uygulama o zamandan beri bırakılmıştır. Ağustos 1977'de muhtemel siyah akciğer hastalığı (kömür işçilerinin pnömokonyozu) olan ve 65 yaşına kadar endüstri işçisi olan, 75 yaşındaki bir hastanın akciğer, böbrek ve karaciğer dokularını incelenmiştir. Sadece silisyum bileşikleri için analiz yapılması istenmiş olsa da, bizmut, antimon ve alüminyumun tayini de meraktan dolayı yapılmıştır.

2.2. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyon sonucu meydana gelen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere "Schiff bazları" denir (Dede 2007, Koçak 2007, Şahin 2007). Genel olarak yapılarında C=N bulunan bileşiklere "azometin ya da imin bileşikleri" ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da "Azometin grubu" denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff 1869). 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeifer 1932). Salisilaldehit ile stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında

ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri elde edilmiştir (Schiff 1869).

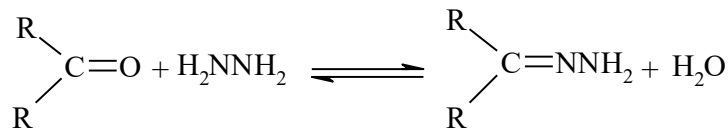


2.2.1. Schiff bazı sentezleri

2.2.1.1. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile reaksiyonları

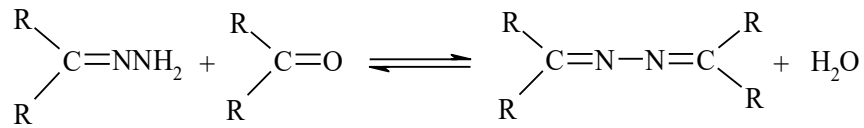
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon (kondensasyon) reaksiyonlarına girerler (Oskay 1975).

Genel reaksiyonlar;



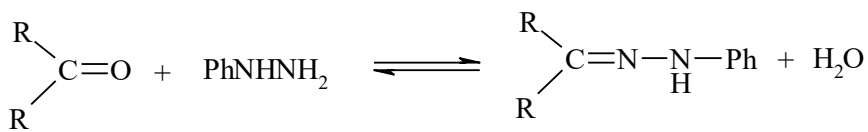
Hidrazin

Hidrazon



Hidrazon

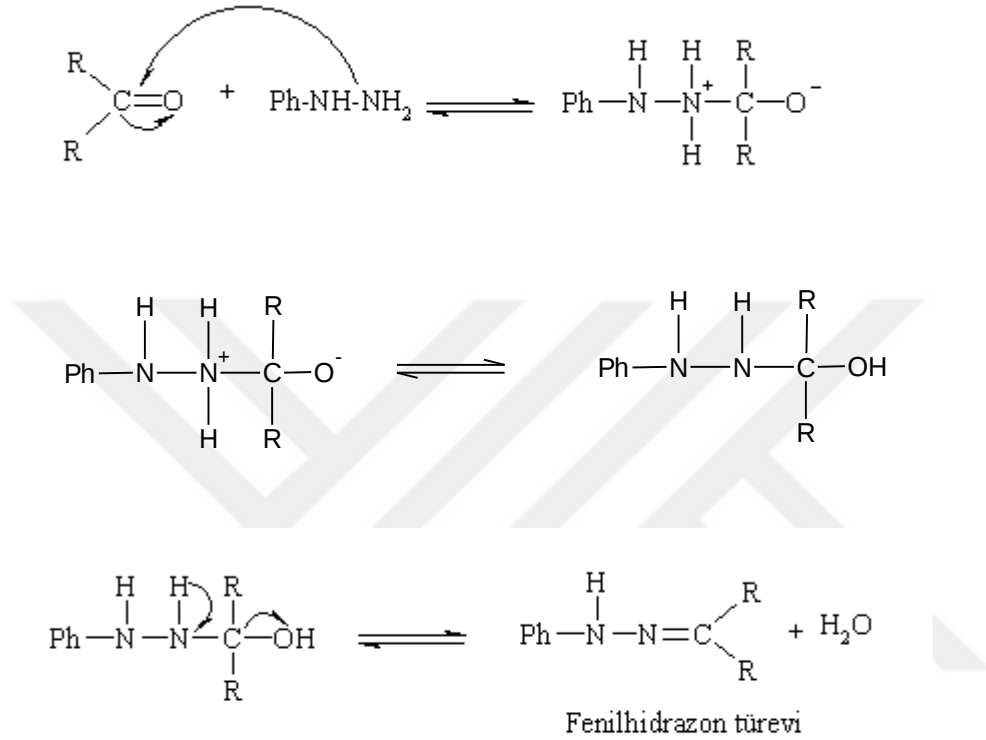
Azin



Fenilhidrazin

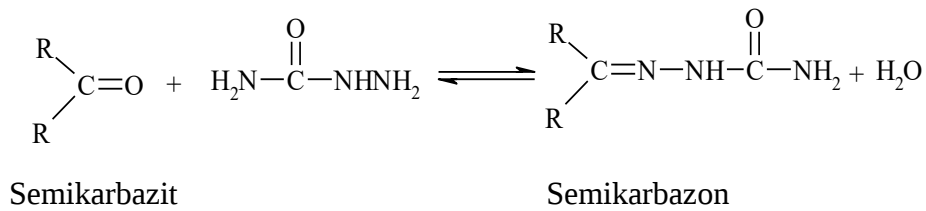
Fenilhidrazon türevi

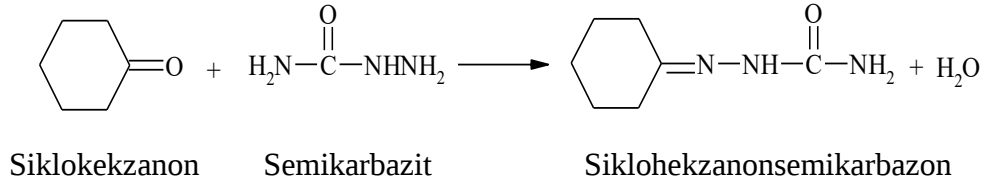
Bu türevler katı olduğundan, aldehit ve ketonların tanınmasında yararlıdır. Bütün mekanizmalar aynı olduğundan dolayı sadece fenilhidrazon türevi oluşumu mekanizması gösterilmiştir (Oskay 1975).



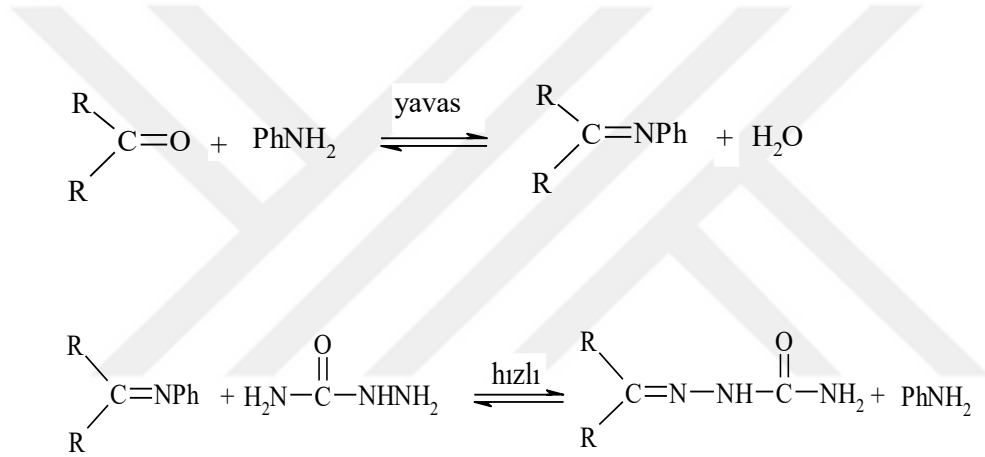
2.2.1.2. Aldehit ve ketonların semikarbazitler ile reaksiyonları

Semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ayrıca karbonil bileşikleriyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.





Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklıdır. Bir anilin semikarbazit ile karşılıklı değişiminden sonra oluşmuştur.

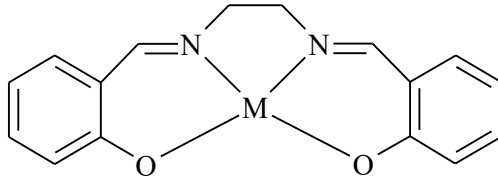


Schiff bazlar ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Büyük ihtimalle bunun sebebi azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır.

Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit, ve hidroksilamin ile reaksiyonları genelde aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılmıştır. Bunların bileşikleri olan 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar, ve oksimler keskin karakteristik erime noktaları gösteren katılardır.

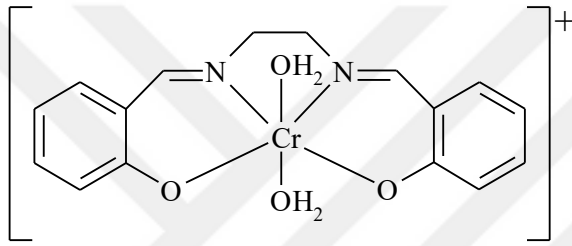
2.2.2. Bazı Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beribilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir



2.2.2.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

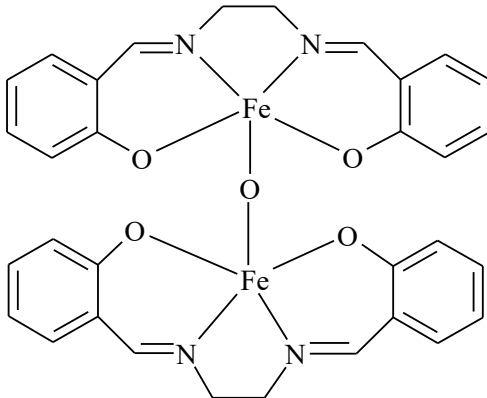
Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksini verebiliriz.



$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

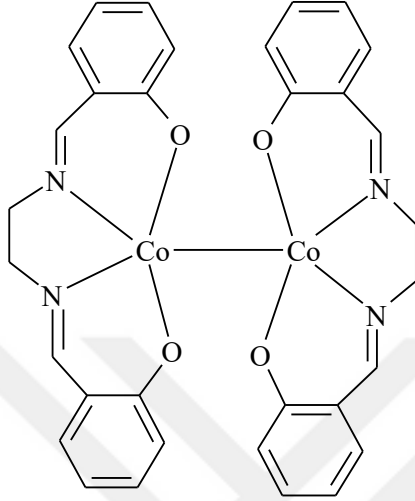
2.2.2.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri

$[\{\text{Fe}(\text{Salen})\}_2\text{O}]$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur.

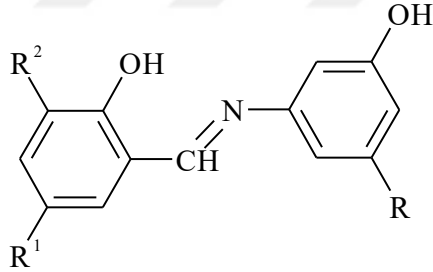


2.2.2.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

$[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer 1999).

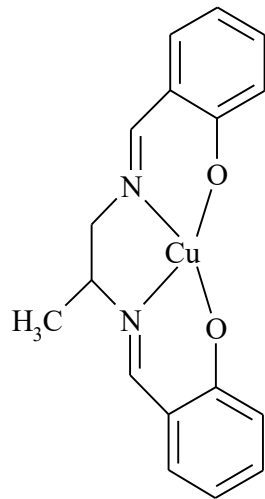


Salisilaldehit ve o-aminofenol'ün etkileşimiyle elde edilen Schiff bazı

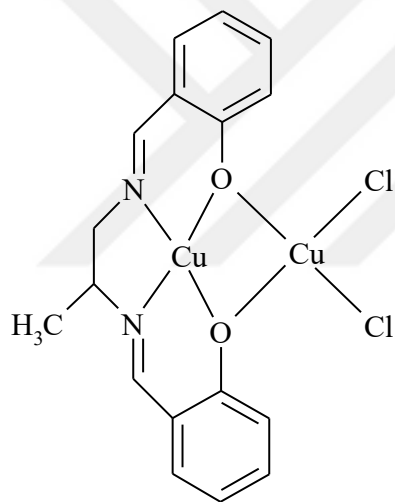


2.2.2.4. Ligand gibi davranan Schiff bazı ile metal kompleksleri

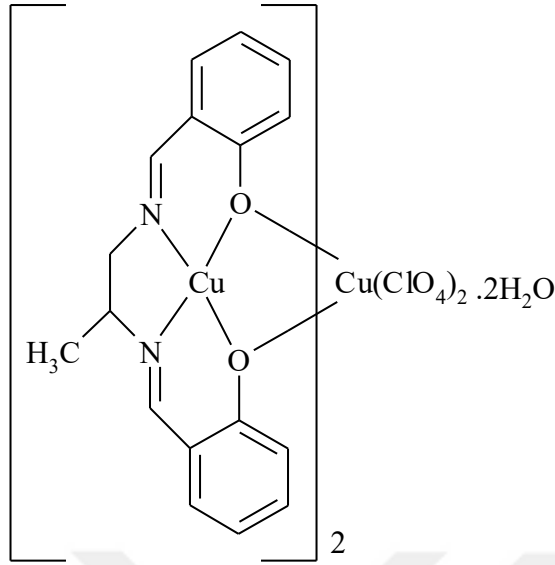
Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin Şekil a'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, (Şekil b)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden elde edilmiştir (Şekil a,b,c). Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift dişli ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (b) ve (c) kompleks (a)'nın mono ve bis şelat türevleridir.



a). Salisildiaminin Cu(II) kompleksi



b). Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi



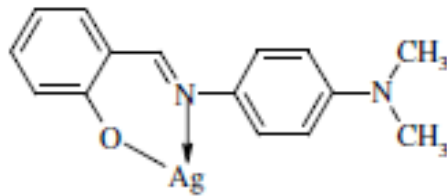
c). Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevi

2.2.2.5. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metalkompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

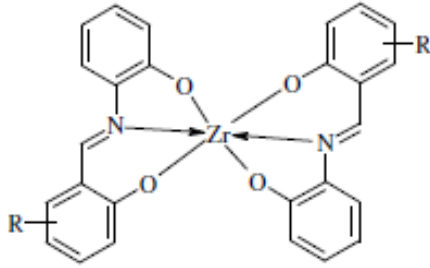
a) N-O Tipi Schiff Bazları

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilinin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı ikidışlıdır ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk ve Baran 1990).

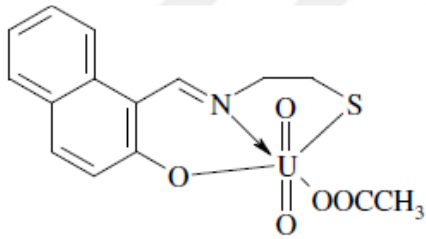


b) O-N-O Tipi Schiff Bazları

o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav 1995).

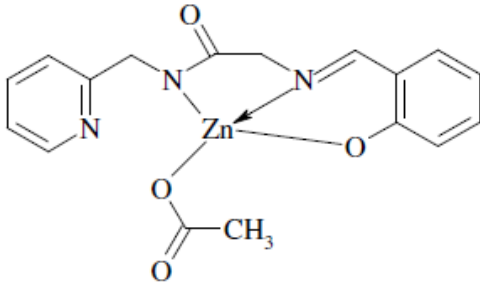


2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal 1981).



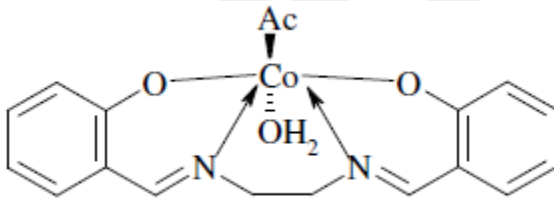
d) N-N-O Tipi Schiff Bazları

N-(glisil)-pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroglu 1982).



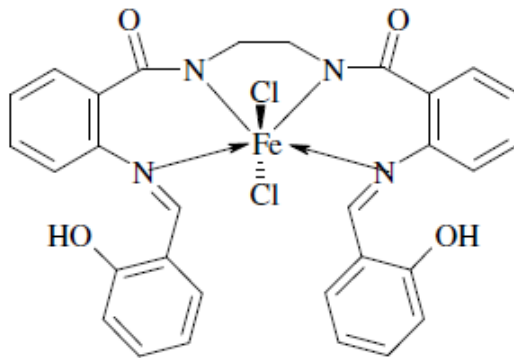
e) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazımetallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine ve ark 1994).



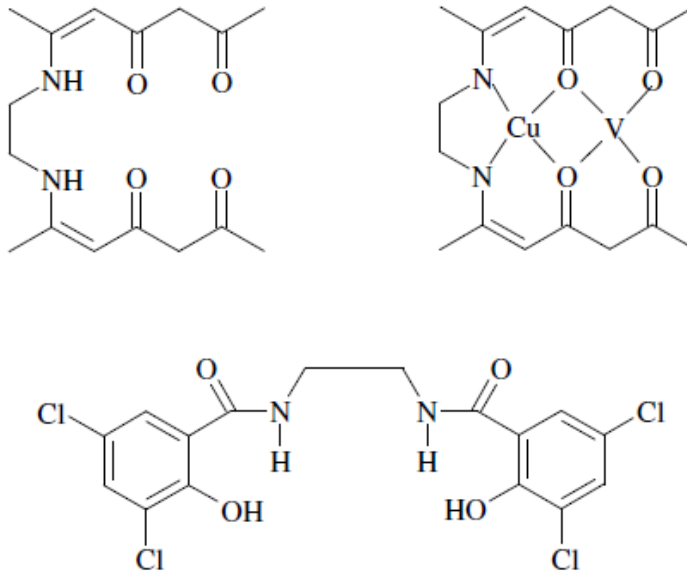
f) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoyl)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoyl)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir (Okur ve Bekaroğlu 1981).



g) Compartmental (odacıklı, bölmeli) türündeki Schiff bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “Compartmental” olarak adlandırılır (Sekil 1.11). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonlarına, α,ω -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Koç 2006).



2.2.2.6. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metalkompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin 1980).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve ark 1982, West ve Pannell 1989). Aromatikaminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh ve Rana 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarımda, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan ve ark 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon

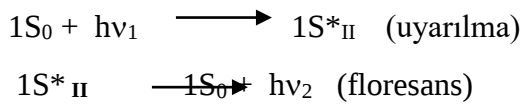
ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Buredoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiesteriskeletini kırmaktadırlar (Sigman ve ark 1979, McLachlan ve ark 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır(Reddy ve Reddy 2000). 1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir(Pope ve Sigman 1984). Bleomisin (Kane. ve Hecht 1994), pirol (Borah ve ark 1998), tiyoeter (Dülger ve ark 2000), oksim (Sağlam ve ark 2002), peptit (Garcia ve ark 2003), imidazol (Gonzalez ve ark 2002), gibi bazı ligandların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

2.3. Floresans

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa **floresans** ($h\nu_2$) denir.



Floresans ve fosforesans olayında; maddenin bir kromofor grubunda bulunan bir elektron, molekül üzerine gönderilen kısa dalga boylu ışını 10^{-14} saniye gibi çok kısa bir zamanda absorplar ve bir üst (bazen iki veya üç üst) enerji seviyesine çıkar. Buradan çeşitli mekanizmalarla temel hale döner. Madde floresans ışınları yaydığı zaman, uyarılan elektronun spinini değişmez. Elektronun spinini değiştirmeden bir üst veya iki üst seviyelerine çıkması durumundaki haline **uyarılmış singlet hal**denir. Uyarılmış singlet halinde bulunan bir molekül, temel halinde olduğu gibi hâlâ diamagnetiktir, Diamagnetik maddelere **elektronları çiftleşmiş maddelerde** denir.

Madde fosforesans ışınları yaydığı zaman elektronunun spini değişir. Başka bir deyişle, uyarılmış elektronunun spini değişen molekül, fosforesans ışınları yayar. Molekülün bu haline **triplet** denir. Triplet haldeki bir molekülde iki ortaklanmamış elektron bulunur. Bir molekül bir elektronunu kaybetmişse, böyle bir moleküle **radikal** denir. Radikal moleküller paramagnetik özellik gösterirler. Böyle moleküllere de **dubletler** denir. Dublet moleküller magnetik alan içinde iki türlü yönlenme gösterir. Bu nedenle de dubletlerin enerjice farklı iki hali vardır.

Bir molekül uyarıldığı zaman doğrudan doğruya triplet hale geçemez. Uyarılmış hali, hala singlettir. Madde bu singlet halinden triplet haline geçebilir. Bu daha sonra görülecek olan sistemler arası bir geçişle gerçekleşir.

Singlet halin ömrü 10^{-7} - 10^{-9} saniyede olduğu halde, triplet halin ömrü 10^{-4} saniyeden dakikalara ve hatta saatlere kadar değişir (ZnSiO_3). Bir molekülün absorptivitesi ne kadar büyükse (10^{-4} - 10^{-5} gibi) ömrü o kadar kısadır. Bu gibi hallerde fosforesansın meydana gelme ihtimali çok azdır.

Bir molekül absorplama ile temel elektronik ve titreşimsel durumdan uyarılmış haline geçer. Molekül uyarılmış durumda iken titreşimsel enerjisinin fazlası moleküller arası çarpışmalarla dağıtılır. Daha sonra molekül temel enerji seviyesine bir ışın yayarak floresans oluşturur.

Birçok organik ve anorganik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri moleküllerin floresans spektroskopisi ile yapılabilmektedir. Bu yöntemin en önemli özelliği duyarlı olması, yani çok daha az miktarlardaki maddelerin analizinin yapılabilmesidir. Floresans gösteren maddelerin de çok fazla sayıda olmaması bir yandan yöntemin seçici olduğunu gösterirken, diğer yandan da uygulama alanını sınırlandırmaktadır. Moleküler floresans olayı moleküldeki bağ elektronlarının bir foton ile etkilesmesinden oluşmaktadır.

2.3.1 Ekzitasyon (uyarma) ve emisyon (yayma)

Türlerin, uyarılmış hale erişmesi için birçok yol olmasına rağmen, tanım olarak fotolimünesans, aşağıdaki ışın enerjisi formlarından birinin absorplanmasıyla oluşan foto uyarmayla meydana gelir:

- ✓ Güneş ışığı, Oda ışığını da kapsayan görünür ışık, Ultraviyole ışık, X-ışınlar

Fotolüminesansda emisyon prosesi, uyarılmış bir elektronik düzeyden ışık enerjisinin yayılması şeklindedir. Fotouyarılmış türlerde, uyarılmış elektronun spinini değişmeksizin, uyarılmış halden temel hale bir geçiş olduğunda fotolüminesans **FLORESANS** olarak adlandırılır. Eğer spinde bir değişim varsa, o zaman fotolüminesansa **FOSFORESANS** adı verilir.

Organik moleküller için floresans terimi çoğunlukla, S_1 , en düşük uyarılmış singlet düzeyden, S_0 temel singlet düzeyine bir geçiş boyunca yayılan ışık enerjisi anlamına gelir. Organik moleküllerin fosforesansı ise genellikle en düşük T_1 triplet düzeyden, S_0 , temel singlet düzeyine geçiş boyunca oluşan bir ışık emisyonudur. İnorganik türlerde uyarılmış elektronun spininde bir değişim meydana geliyorsa emisyon fosforesans olarak tanımlanır.

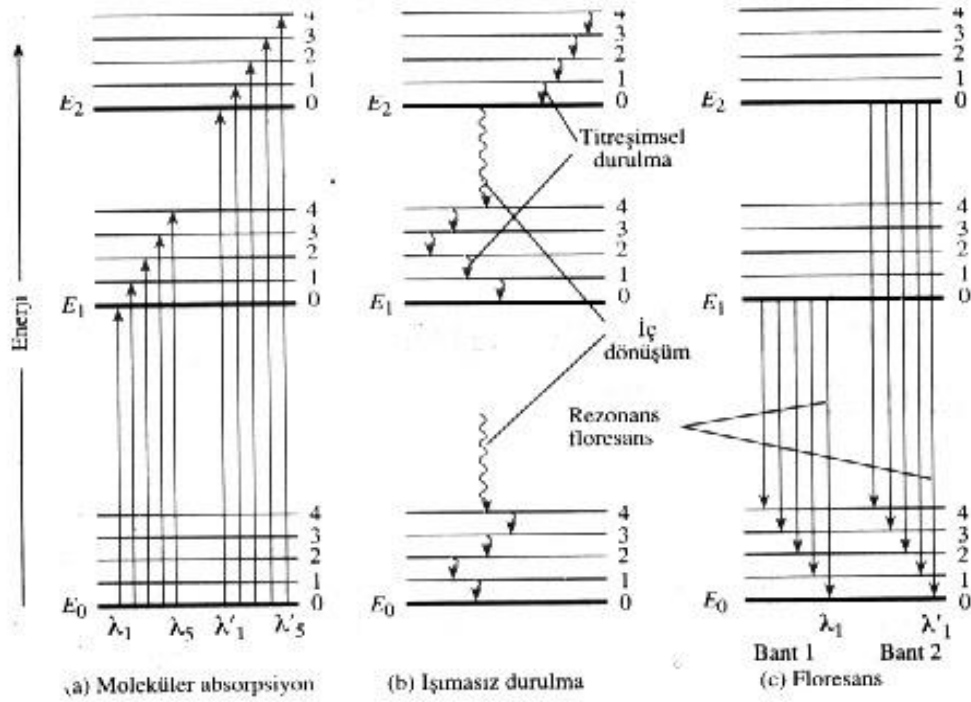
Absorpsiyon spektrofotometrisinin aksine, floresans ve fosforesans spektrometrisi uyarma ve emisyon spektrumunun her ikisini de içermektedir. Kullanılan cihazlar ise **spektroflorimetre veya spektrofosforimetre** olarak adlandırılır.

2.3.2. Moleküler floresansın özellikleri

Floresans, atom veya moleküllerin elektromagnetik ışın demetinin absorpsiyonu ile uyarılması sonucu oluşan, analitik açıdan önemli bir emisyon türüdür. Uyarılmış türler daha sonra kazanılmış enerjilerini fotonlar şeklinde salarak temel durumlarına dönerler.

Şekil 2.1.'de hipotetik bir moleküler türün basitleştirilmiş enerji şeması görülmektedir. E_0 , E_1 ve E_2 olmak üzere gösterilmiş olan üç elektronik enerji düzeyinden E_0 temel hal, E_1 ve E_2 ise uyarılmış elektronik hallerdir.

Yukarıdaki türün, λ_1 ile λ_5 arasındaki dalga boylarını içeren bir kaynak ile ışınlanması (Şekil 2.1.-a), ilk uyarılmış enerji hali E_1 'e ait beş titreşim düzeyinin bir an için kısmen dolmasına yol açar.



Şekil 2.1. Floresans emisyonunun şematik diyagramı (Jablonski diyagramı)

Benzer şekilde, bu moleküller daha yüksek enerjide ve λ_1 ile λ_5 arasındaki dalga boylarını içeren bir kaynak ile ışınlanırsa, daha yüksek enerjideki E_2 elektronik halin beş titreşim düzeyi de kısa bir süre için kısmen dolar.

Uyarılmış türlerin ömürleri kısadır. Çünkü uyarılmış atom veya moleküllerin kazanılmış aşırı enerjilerini vererek temel hale doğru durulmaları (relaksasyon) için birkaç yol vardır. Bu mekanizmaların en önemli ikisi ışımasız durulma ve floresans durulması Şekil 2.1.b ve 2.1.c’de gösterilmektedir.

Şekil 2.1.b’de ışımasız durulmanın iki türü gösterilmektedir. Titreşimsel etkisizleşme veya durulma; uyarılmış moleküller ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalarla gerçekleşir ve şekilde kısa dalgalı oklarla gösterilmiştir. Bu çarpışmalar sırasında aşırı titreşim enerjisi, şekilde belirtilen aşamalarla çözücü moleküllerine aktarılır. Çözücü moleküllerin kazandığı titreşim enerjisi, ortamın sıcaklığındaki hafif artış şeklinde kendini gösterir. Titreşimsel durulma, etkili bir süreç olup uyarılmış düzeyin ortalama ömrü ancak 10^{-15} s kadardır.

Başka bir olasılık da, uyarılmış bir elektronik düzeyin en alt titreşim düzeyi ile daha düşük enerjideki başka bir elektronik düzeyin üst titreşim düzeyi arasında oluşabilecek ışımasız durulmadır. İç dönüşüm olarak da anılan bu tür durulma Şekil 2.1.b’de iki uzun ve dalgalı ok ile gösterilmiştir. İç dönüşüm bir durulma türü olup, en düşük titreşimsel enerji

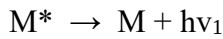
düzeyindeki bir molekülün aşırı enerjisinin aktararak o molekülün daha alttaki bir elektronik düzeye dönmesini içerir. İç dönüşüm, titreşimsel durulmaya göre çok daha az etkili olup bu nedenle bu süreçteki bir elektronik uyarılmış düzeyin ömrü 10^{-6} ile 10^{-9} arasındadır. Bu tür durulma için mekanizmalar tam olarak anlaşılmış değildir. Bununla beraber bu sürecin net etkisi ortam sıcaklığındaki hafif bir artışla kendini gösterir.

Şekil 2.1.c ise başka bir durulma süreci olan floresansı göstermektedir. Elektronik düzeylerden her birisi, dört uyarılmış titreşim düzeyi içerecek şekilde gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi elektronik olarak uyarılmış moleküller temel elektronik düzeye ait titreşimsel düzeylerden herhangi birinde durulur. Böylece moleküller floresans gösterirken ışıma bantları oluşur. Moleküler absorpsiyon bantlarındakine benzer şekilde, moleküler floresans bantları da birbirine çok yakın olan ve genellikle dalga boyu ekseninde zorlukla ayrılabilen çok sayıda çizgiden oluşmaktadır.

Şekil 2.1.c'de bant 1 ve bant 2'de en yüksek enerji veya en kısa dalga boylu floresansı gösteren λ_1 , λ_1' geçişleri, aynı şeklin (a) bölümündeki λ_1 ve λ_1' absorpsiyon geçişleri ile aynı enerjidedir. Bu çizgiler rezonans çizgileri olarak anılır, çünkü floresans ve absorpsiyon dalga boyları aynıdır.

2.3.2.1. Rezonans floresansı

Floresans ve fosforesans maddelerde ışın enerjisinin alınıp verilmesi (madde ışın etkileşmesi) kısaca,



şeklinde gösterilir. Madde önce ışın enerjisini ($h\nu$) absorplar ve uyarılmış hale (M^*) gelir. Bu halde çok kısa bir süre kaldıktan (yaşadıktan) sonra ışın enerjisi ($h\nu_1$) yayar ve eski haline veya temel haline (M) döner. Genelde $h\nu > h\nu_1$ dir. Ancak $h\nu$ 'nın $h\nu_1$ 'e eşit olduğu haller de vardır. Floresans olayında yayılan ışığın frekansı ile sistemi uyaran ışığın frekansı birbirine eşit ise buna **rezonans floresansı** denir.

Rezonans floresansı olayı:

1. Genellikle gaz halindeki atomlardan elde edilir. Bilindiği gibi bunlarda titreşim seviyeleri bulunmaz. (sadece elektronik seviyeler bulunur) Bu nedenle: element buharları absorpladıkları ışınların dalga boyunda floresans ışınları yayarlar.

2. Atomlarda ve moleküller arası çarpışmanın olmadığı bazı katı maddelerde,

3. Çözeltide oluşan uyarılmış moleküller ise daha uzun dalga boyunda floresans yaymanın yanı sıra aynı frekansta ışında yayabilirler. Sodyum buharının rezonans floresansı (sarı ışın) buna örnek verilebilir. Buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 ve 589 nm lik dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. 10^{-5} - 10^{-8} s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar.

2.3.2.2. Stokes kayması

Moleküler floresans bantlarındaki geçişler, uyarılmalarına neden olan absorplanmış ışımada bandındaki geçişlere göre daima uzun dalga boyu veya daha az enerji içermektedirler. Daha uzun dalga boylarına doğru olan bu değişime bazen **stokes kayması** olarak adlandırılır.

Stokes kayması olayını daha iyi anlamak için, Şekil 2.1.a'da görüldüğü gibi, bu ışımanın absorpsiyonuyla bir elektron ikinci uyarılmış hal olan E_2 'nin 4 sayılı titreşim düzeyine yükseltilir. E_2 düzeyinin sıfır sayılı titreşim düzeyine titreşimsel durulmalar 10^{-15} s ve daha kısa bir sürede oluşur. Şekil 2.1.b. Bu noktada sonraki durulmalar ya Şekil 2.1.b'deki ışımasız yolla veya Şekil 2.1.'deki gibi ışımalı şekilde olabilir. Işımalı yol izlenirse, temel halin çeşitli titreşim düzeylerinden herhangi birinde son bulan durulma, gösterilen bantlardan birisini (bant 2) oluşturur. Bu çizgilerin hepsi, uyarma çizgisi λ_5 'e göre daha uzun dalga boyuna veya daha düşük enerjiye sahiptir.

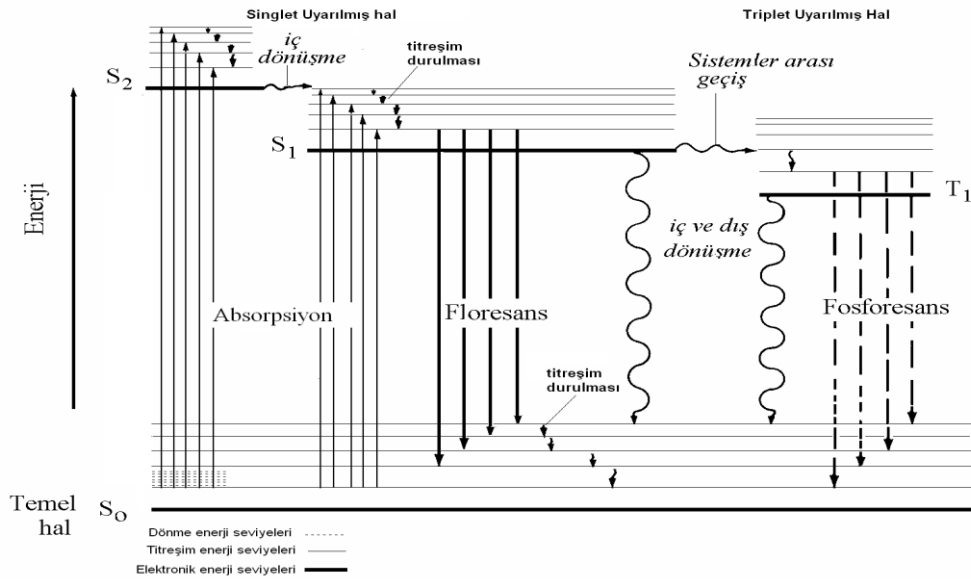
Şimdi E_2 uyarılmış halinde olup da iç dönüşüm ile E_1 elektronik haline dönen molekülleri ele alalım. Daha öncekine benzer şekilde temel hale doğru durulma ışımasız veya ışımalı yolla olabilir. Işımalı yolla durulma durumunda bant 1 türü floresans sinyalleri oluşur. Bu durumda Stokes kayması ultraviyole bölgeden görünür bölgeye doğrudur. Yine görülebileceği gibi, bant 1 türü floresans sinyalleri, yalnız yukarıda tanımlanan mekanizma ile değil, fakat aynı zamanda λ_1 - λ_5 görünür bölge dalga boylarından birisinin absorpsiyonu ile de oluşabilir,

Işımanın absorplanması sonucu uyarılan bir molekülün türlü mekanizmalarla ışıma ile temel hale dönmesine floresans adı verilir. Buna göre, ışıma absorplayan tüm moleküller floresans özelliği gösterebilir. Bununla birlikte çoğu moleküller bu davranışı göstermez; çünkü yapıları gereği olarak ışımasız yollarla durulma, floresans ışımasına göre daha büyük hızla olabilir.

2.3.2.3. Oda sıcaklığında S₁ halinin deaktivasyonu

Oda sıcaklığında S₁ hali deaktivasyonu verebilen yani, fazla elektronik enerjisini kaybetmek için S₁ düzeyini bırakıp S₀ düzeyine geri dönen dört önemli proses vardır.

1. Floresans emisyonu (yayma): $1S_1^* \longrightarrow 1S_0 + h\nu$
2. İç dönüşüm: $1S_c^* \longrightarrow 1S_0 + 1S_1$
3. Sistemler arası geçiş: $1S_1^* \longrightarrow 3T^*$
4. Çarpışmalı söndürme: $1S_1^* + Q \longrightarrow 1S_0 + 1S_1$



Şekil 2.2. Bir molekülden floresans ve fosforesans ışınların yayılma mekanizmaları.

S₀) Temel hal ve üzerindeki titreşim seviyeleri,

S₁) Birinci uyarılmış hal ve üzerindeki titreşim seviyeleri,

S₂) İkinci uyarılmış hal ve üzerindeki titreşim halleri,

A) İç geçiş,

- B) Sistemler arası geçiş,
- C) İç ve dış geçiş,
- D) Titreşim relaksasyonu

Alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci (S_1) ve ikinci (S_2) elektronik singlet hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi (T_1) birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Böyle titreşim seviyeleri olmayan maddelerin (genellikle metal buharı) bir başka özellikleri de, bunlarda $S_1 \rightarrow S_0$ geçişine ilâve olarak $S_2 \rightarrow S_0$, $S_3 \rightarrow S_0$ gibi geçişlerinin de olmasıdır. Bu son derecede önemli bir olaydır. Böyle ilâve geçişlere moleküler floresans ve fosforesans spektroskopisinde rastlanmaz. Bir maddenin absorpladığı ışın enerjisinin hiç değilse bir kısmını yeniden ışın enerjisi halinde vermesi olayına **ışın yayma, ışıma veya emisyon** denir.

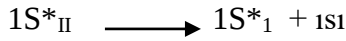
Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir. Bu molekülün uyarılması, biri uzun dalga boyunda ($S_0 \rightarrow S_1$) ve ikincisi de daha kısa dalga boyu ($S_0 \rightarrow S_2$) civarında merkezlenmiş iki ışın bandın absorpsiyonu ile meydana gelebilir. Uyarılma işleminin, molekülün çok sayıda uyarılmış titreşim halinden herhangi birine dönüşü ile sonuçlandığına dikkat ediniz. Triplet hale doğrudan uyarılma da gösterilmemiştir. Çünkü bu işlem, multiplisitede bir değişmeyi gerektirir ve önceden de bahsedildiği gibi bu geçişin olma olasılığı düşüktür bu tip düşük olasılıkla bir geçişe **yasaklanmış** denir.

Uyarılmış elektronik halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Triplet bir halde sistemler arası geçişten, sonra, iç veya dış dönüşüm veya fosforesans ile biraz daha sönüm olabilir. Uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-10} - 10^{-6} s sürer; fosforesans ise 10^{-6} - 10^2 s sürer.

2.3.2.4. İç dönüşüm (Işımasız durulma)

İç dönüşüm terimi, bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olaydır. Fakat bağıl olarak çok az bileşiğin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir.

Işık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yoldan da atabilir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise, şekilde gösterilen ve fazla enerjinin ısı şeklinde atıldığı **iç dönüşüm olayı** gerçekleşir.



Bir molekül, hangi elektronik hale uyarılırsa uyarılsın (S_1 , S_2 , S_3 gibi) en düşük enerjili halin (S_1) elektronik enerji seviyesinden floresans ışım yayarak ($\lambda_{ışınları}$) temel hale geçmesi olayına iç geçiş oluşur. Daha önce de söylendiği gibi kinin sülfat molekülü ister 250 nm'lik bir ışınla, isterse 350 nm'lik bir ışınla uyarılsın, yaydığı floresan ışının dalga boyu daima 450 nm dir. Bir iç geçişin olabilmesi için, bir molekülde bulunan S_3 uyarılma halinin titreşim enerji seviyeleriyle, S_2 uyarılma halinin titreşim enerji seviyelerinin, keza S_2 uyarılma halinin titreşim enerji seviyeleriyle, S_1 uyarılma halinin titreşim enerji seviyelerinin, hiç değilse bir kaç enerji seviyesinde çakışması gerekir. Bu şartları yerine getiren bir maddenin iki molekülü çarpıştığı zaman, S_3 halinin alt titreşim enerji seviyelerinin birinde bulunan bir molekül, enerjini S_2 halinin üst titreşim enerji seviyelerinde bulunan bir moleküle aktarır. S_2 halin, üst titreşim enerji seviyelerinde olan bu molekül titreşim yoluyla enerji yaparak, S_1 halinin üst titreşim enerji seviyelerinden birine geçer. Buradan da titreşim enerjisi yayarak en düşük enerjili S_1 halinin elektronik geçiş seviyesine, oradan da floresan ışın yayarak temel hale gelir

S_3 haline uyarıldığı halde bir molekülün S_1 halinden floresan ışın yaymasının nedeni, elektronik geçişlerin titreşim geçişlerine göre çok daha uzun sürede, elektronik geçişlerin 10^{-7} - 10^{-9} sn, titreşim geçişlerininse 10^{-13} - 10^{-14} s'de gerçekleşmeleridir. Ancak, yukarıda verilen uyarılma şartlarını yerine getiren moleküllerin sayısı oldukça sınırlı olduğundan, floresan ışın yayan moleküllerin sayısı da sınırlıdır. Bunlardan başka, bir molekülün floresan ışın yayması için, temel halinin (S_0) üst titreşim, enerji seviyesinin, S_1 halinin elektronik enerji seviyesinden çok düşük olması gerekir. Aksi halde molekül

titreşim yoluyla enerji yayar ve ışın yaymaksızın temel hale gelir. Alifatik moleküllerde temel halin üst titreşim seviyeleri, S_1 halinin elektronik seviyesine çok yakın olduğundan bunlarda floresans ışınması nadiren görülür.

İç geçiş olmasaydı, bir kromofor grup için dalga boyları bir birinden çok farklı floresan ışınlar elde edilmiş olurdu. Bu da görülen bir durum değildir.

2.3.2.5. Dissosyasyon

Dissosyasyon olayı, maddenin floresansını azaltma yönünde cereyan eder. Böyle bir olayda, molekülün bir bağı üzerine düşen çok yüksek enerjili bir ışın bağı bir elektronunu molekülden doğrudan dışarı fırlatır. Bu da bağı kopması anlamına gelir. Maddenin gün ışığında eskimesinde bu olayın büyük etkisinin olduğu zannedilmektedir.

2.3.2.6. Dış dönüşüm

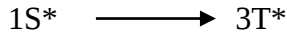
Bir molekülün üzerinde bulunan uyarılma enerjisini ortamda bulunan safsızlık moleküllerine aktararak temel hale dönmesine, dış geçiş denir. Molekülün uyarılma enerjisini diğer moleküllere aktarması, onlarla çarpışması suretiyle gerçekleşir. Buna göre çarpışma azaltılırsa, dış geçişin azalması ve floresansın (fosforesansın) artması gerekir. Böyle olduğu denel olarak gösterilebilir. Şöyleki, çözelti soğutulduğu (çarpışma azaltıldığı) zaman bir maddenin fosforesansı azalır ve floresansı artar. Bu da çarpışmanın azalması demektir. Çünkü bunlar bir birine rakip olan iki olaydır. Birinin azalması, ötekinin artması anlamına gelir. Aynı olay floresans madde, daha viskoz çözücülerde çözüldüğü zaman da görülür ve maddenin floresansı artar. En düşük enerjili singlet veya tripletin uyarılmış halden ışın yaymaksızın temel hale geçişleri belki de iç ve dış geçişlerin bir sonucudur, Şekil 2.2 (uzun dalgalı oklar).

Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir. Dış dönüşüm için delil, çözücünün floresans şiddeti üzerindeki, kuvvetli etkisini içerir; ayrıca tanecilikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) genellikle floresansı azaltır.

Dış ve iç dönüşümler, fosforesans ile o kadar başarılı bir, şekilde rekabet ederler ki, normal olarak bu tür emisyon, sadece düşük sıcaklıklarda; çok viskoz ortamlarda veya katı yüzeyle absorplanmış moleküllerde gözlenir.

2.3.2.7. Sistemler arası çapraz geçiş

Uyarılmış singlet türü bir molekülden yine ışımasız yoldan daha düşük enerjili triplet türü uyarılmış bir molekül oluşabilir. Olasılığı oldukça az olan ve bu nedenle yavaş bir içimde gerçekleşen bu olayda üst orbitaldeki elektronun spini terse çevrilir. Bu olaya **sistemler arası geçiş** adı verilir.



Sistemler arası, geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multipli sitesinde bir değişme olur. Sistemler arası çapraz geçişlerde, uyarılmış molekülde bulunan bir elektronun spini değişir ve molekül singlethalden triplethale geçer. Bu da kısaca şöyle açıklanabilir. Bir molekülün birinci uyarılma halinin elektronik seviyesi, kendisinin uyarılmış fosforesans halinin titreşim seviyelerinden biriyle çakışırsa (aynı enerji seviyesindeyse) uyarılmış molekülün elektronu, spin değiştirerek çapraz olarak bu titreşim seviyesine geçer. Titreşim yoluyla fosforesans halinin elektronik seviyesine gelir ve oradan ışın yayar. iç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri, örtüşürse/bu geçişin olasılığı artar. Şekil de gösterilen singlet, triplet geçişi buna bir örnektir. Burada, en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir.

Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır. Böyle geçişler, iyot, brom, klor, kükürt gibi ağır element ihtiva eden moleküllerde daha çok görülür. Buna ağır atom etkisi denir. Bunlarda spin/orbital etkileşmelerinin çok fazla olduğu zannedilmektedir. Örneğin, naftalinin fosforesans etkisi, halojenli benzen çözücüler içinde en fazla iyodobenzende, en az da florobenzende görülür. Ayrıca bir çözeltide bulunan oksijen gibi paramanyetik bir madde de fosforesansı artırır. (sistemler arası çapraz geçişleri kolaylaştırır)

2.3.2.8. Titreşim relaksasyonu

Titreşim relaksasyonu (titreşim yoluyla enerji atma) floresans olayına rekabet eden, onu ortadan kaldırmaya çalışan olaylardan birisidir. Molekül üzerine düşen ışının enerjisine göre titreşim seviyelerinden birine yükselir. Ancak uyarılmış moleküldeki titreşim enerjisi hemen atılır. Atılma uyarılmış molekülün çözücü molekülleriyle çarpışması sonucu çözücü moleküllerine geçmesi suretiyle olur. Bu şekilde bir enerji atılması 10^{-14} saniye gibi çok kısa bir zamanda gerçekleşir ve molekül uyarılmış halin en altında bulunan elektronik geçiş seviyesine gelir, Şekil 2-2. Geldiği elektronik seviye örneğin S_2 ise gene titreşim yoluyla enerji atar ve S_1 elektronik seviyesine gelir. S_2 elektronik seviyesinden S_1 elektronik seviyesine geliş gene 10^{-14} saniye gibi çok kısa zamanda olur. Ancak, S_1 den temel hale geçme zamanı titreşim zamanına göre çok uzun, 10^{-7} – 10^{-9} saniyedir. Molekül bu sürenin sonunda floresan ışın yayarak temel halin titreşim seviyelerinden birine iner. Bu iniş rastgele kuralına göre gerçekleşir. Buradan da temel halin en alt seviyesine geçer. Bu geçiş de gene titreşim yoluyla gerçekleşir. Böyle olduğu molekülün spektrumunda bir birine çok yakın emisyon piklerinin görülmesinden anlaşılır. Çözeltide, ısı haline dönüşen titreşim enerjisi absorplanan enerjinin oldukça büyük bir yüzdesi olduğundan, floresans (fosforesans) ışınlarının dalga boyları uzun olur. Buna uzun dalga boylarına kayma veya Stokes kaymasından kaynaklanır.

2.3.2.9. Çarpışmalı söndürme

Absorpsiyon yapan madde çözelti halindeyse, uyarılmış madde çarpışmalar sonucu enerjisini titreşim enerjisi halinde çözücünün moleküllerine aktarabilir. Böylece çözücü moleküllerin kinetik enerjileri artar ve ortam az da olsa ısınır.

Işık absorpsiyonu için 10^{-15} s gibi çok kısa bir süre gerekir ve uyarılmış singlet halde bulunan bir molekülün ömrü 10^{-10} – 10^{-6} s, uyarılmış triplet halde bulunan bir molekülün ömrü ise 10^{-6} – 10^2 s'dir. İç dönüşüm ve sistemlerarası geçiş olaylarının süreleri ise sırasıyla yaklaşık 10^{-12} – 10^{-8} s'dir. Floresans olayı sistemi uyaran ışına ortadan kalkınca 10^{-10} – 10^{-6} s kadar daha sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^2 s kadar daha devam eder. Temel hale dönme süresi maddenin molar absorplama katsayısının artmasıyla azalır.

2.3.2.10. Titreşimsel durulma

Şekilde görüldüğü gibi, elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Bununla beraber, çözültide, aşırı titreşim enerjisi, uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu hemen kaybedilir. Sonuç, bir enerji aktarımı ve çözücü sıcaklığındaki çok az bir artıştır. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü 10^{-12} s veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir. Sonuç olarak, çözültiden floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir. Bununla beraber, elektron, temel halin titreşim seviyelerinden herhangi birine dönebileceği için, birbirine yakın birçok pik oluşur. Daha sonra, daha fazla titreşimsel durulma ile elektron, hızla temel elektronik halin en düşük titreşim seviyesine dönecektir.

2.3.2.11. Absorpsiyon ve emisyon hızları

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Böylece ışın absorplanır. Absorpsiyonla ışın enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Böyle ışın enerjisini absorplamış olan atom, iyon veya moleküller uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış bir atom veya molekül 10^{-8} sn kadar yaşayabilir. Sonra absorpladığı ışın enerjisini geri vererek tekrar eski haline veya temel haline döner. Madde tarafından absorplanan ışın enerjisinin geri verilmesi, genellikle ısı şeklinde olur ve madde çok az ısınır. Maddenin titreşim enerjisi artar. Atomların ve iyonların sınırlı sayıda uyarılmış halleri vardır. Bu nedenle sınırlı sayıda ışın enerjisini veya sınırlı sayıda ışın dalgalarını absorplarlar. Atomik absorpsiyon ve Moleküler absorpsiyon olmak üzere 2 tür vardır. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır.

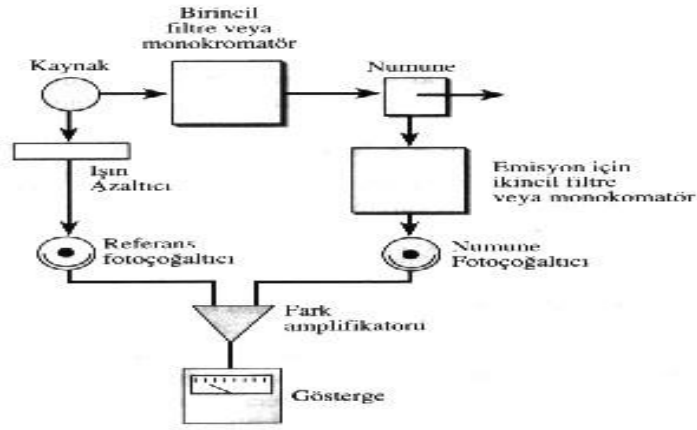
Bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür. Bu işlem 10^{-14} - 10^{-15} saniyede tamamlanır. Diğer taraftan, floresans emisyonu önemli derecede daha yavaş hızda oluşur. Burada, uyarılmış halin ömrü, uyarılma işlemine karşılık gelen absorpsiyon pikinin molar absorptivitesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, 10^3 - 10^5 aralığındaki molar absorptiviteler için

uyarılmış hallerin ömrü 10^{-7} - 10^{-9} s'dir. Geçiş olasılığının daha küçük olduğu zayıf absorplayıcı sistemler için ömür, 10^{-6} - 10^{-5} s kadar uzun olabilir. Önceden de belirttiğimiz gibi, tripletten singlete geçişin ortalama hızı, buna karşılık gelen singlet-singlet geçişininkinden daha azdır. Bu nedenle, Fosforesans emisyonu 10^{-4} -10 s veya daha fazla bir süre gerektirir.

Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekilde düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımasız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

2.3.3. Lüminesans spektrofotometreleri

Fotolüminesans ölçülmesi için kullanılan cihazların (Şekil 2.3) çeşitli bileşenleri, ultraviyole görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerdir. Şekilde florimetreler ve spektroflorometrelerdeki bu bileşenlerin tipik bir dizilişi görülmektedir. Hemen hemen bütün floresans cihazlarında güç kaynağındaki dalgalanmaları dengelemek (etkisini gidermek) için çift-ışınlı optik sistem kullanılır. Numuneden gelen ışın, önce floresans uyaracak ışınları geçiren, fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlandıran bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer.



Şekil 2.3. Fotolüminesans ölçümleri için kullanılan cihaz

Fotolüminesans ölçümlerinden önce, uyarma ve emisyon spektrumu ve lüminesans kuantum verimi bilinen bir madde ile (örneğin kinin sülfat çözeltisi) ölçüm yapılarak, aletin kalibre edilmesi gerekir. Görünür bölge ve mor ötesinde lüminesans gösterdiği bilinen yaklaşık 3000 organik bileşik için kabaca tayin alt sınırı 1 ppm olarak verilmektedir.

2.3.4. Floresansı etkileyen faktörler

1- Molekül yapısının etkisi,

- Çift bağ konjugasyonunun geniş bir şekilde delokalize olmasına,
- Molekülün rijitliğine, düzlemsel olmasına ve

c) Bağlı bulunan sübstitüentlere etkisi,

2- Sıcaklık,

3-Çözücü etkisi,

4- pH etkisi,

5- Derişimin etkisi,

6- Viskozite etkisi,

7. Çözünmüş oksijen ve paramagnetikler,

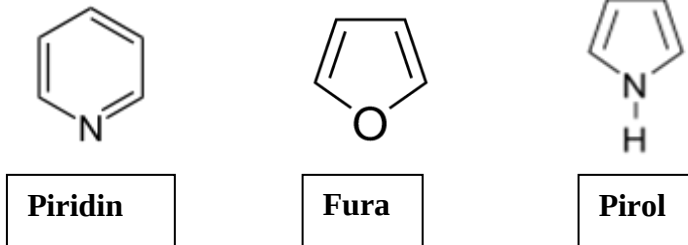
8. Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi,

9. Floresans Üzerine Grupların Etkisi,

2.3.4.1. Molekül yapısının etkisi

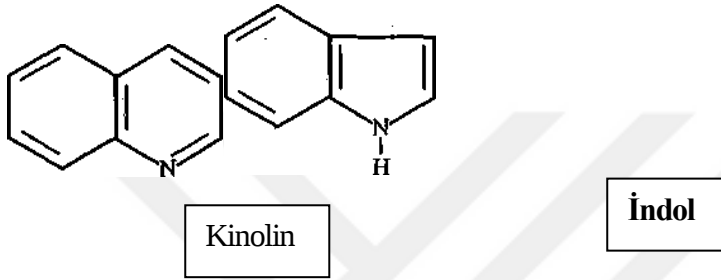
Moleküllerde düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması,konjugasyon ve halka sayısının artması genellikle floresans verimini artırır.En şiddetli floresans ışınlarını yapısında düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine imkân veren aromatik halka ihtiva eden bileşikler verir. Ayrıca yapısında çok sayıda konjüge çifte bağ ihtiva eden alifatik ve alisiklik aromatik halkalar da floresans özellik gösterirler. Ancak, bunların sayısı aromatik bileşiklerin sayısına göre çok azdır.Bunlardan başka karbonil grubu içeren alifatik ve alisiklik bileşiklerle çok sayıda çifte bağ içeren konjuge sistemler de floresans özelliği gösterirler. Bu özellikleri aromatik halkaların

kondesasyonuyla daha da artar. Piridin, tiyofen, pirol, furan gibi heterosiklik halkalar floresans özelliği göstermezler.



Bir çok sübstitüe olmamış aromatik bileşik floresans özellik gösterir. Bunların kuvantum verimleri halka sayısıyla ve bu halkaların kondanse olma dereceleriyle orantılı olarak artar. Ancak, aromatik olmalarına rağmen, floresans özelliği göstermeyen bileşikler de vardır. Bunlara pridin, furan, pirol gibi maddeler örnek verilebilir. Bunun nedeni, böyle

bileşiklerde en düşük enerjili geçişin $n \rightarrow \pi^*$ olmasıdır. Bu tip bir geçiş sonucu uyarılan maddeler kolaylıkla triplet hale geçerler ve sadece fosforesans özelliği gösterirler. Buna karşılık bunlara bir benzen halkası kondense olursa, molar absorptivite artar. Daha önce de söylendiği gibi molar absorptivitesi artan bir maddenin uyarılmış halinin ortalama ömrü çok kısalmıştır. Ömrü böyle kısa olan maddeler de şiddetli floresans ışını yayarlar. Buna göre yukarıda verilen heterosiklik aromatik halkalardan meydana gelen **kinolin**, **indol** gibi maddeler oldukça şiddetli floresans özelliği gösterirler.



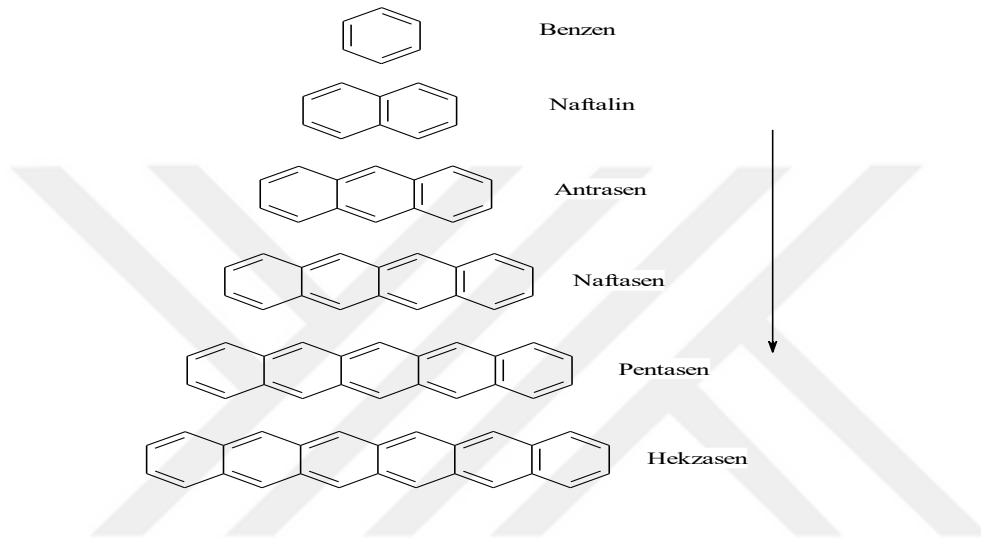
Azot içeren basit heterosiklik halkalarda $n \rightarrow \pi^*$ düşük enerjili elektronik geçişleri olduğundan, bunlarda haller arası geçiş daha kolay olur ve uyarılmış singlet hal kolayca uyarılmış triplet hale dönüşür. Triplet halden temel hale dönüş ise fosforesans yayma yoluyla olur ve fosforesansın olduğu yerde de floresans azalır veya yok olur. Buna karşılık azotlu bir aromatik halka olan piridin, aromatik bir halkaya kondense olursa, kinolinde görüldüğü gibi floresans özelliği görülür. İndol, izokinolin gibi azot içeren kondense bileşikler de floresans özelliği gösterirler.

2.3.4.1.a. Konjügasyon etkisi

Konjügasyona hem aromatik hem de alifatik bileşiklerde rastlanır. Bu iki bileşik türü karşılaştırıldığında zaman; aromatik konjügasyonda π elektronları delokalize durumda, alifatik konjügasyonda ise lokalize durumda olduğu görülür. Yani π elektronları aromatik bileşiklerde düşük bir enerjiyle uyarılabilirken alifatik bileşiklerde molekül yapısını bozmadan uyarılabilecek kadar gevşek bağlı değildirler. Ancak alifatik karbonil bileşikleri floresans kuantum verimini çok düşük olacak şekilde bir floresans yapabilirler. Çünkü karbonil oksijeni üzerindeki bağ yapmamış elektron çifti π^* orbitaline düşük bir enerji ile uyarılabilir. Yukarıda belirtildiği gibi aromatik bileşiklerde konjuge durumdaki çift bağların

π elektronları delokalize durumdadır. Halka sayısı arttıkça delokalizasyon da artar. Bunun sonucu olarak da halka sayısı arttıkça floresans şiddeti artar.

Benzende floresans yüksek enerjili fotonlarla gerçekleştirilirken pentasende düşük enerjili fotonlarla olmaktadır. Benzendeki floresans daha yüksek enerjili olan UV bölgede olurken, pentasendeki floresans görünür bölgede olur.



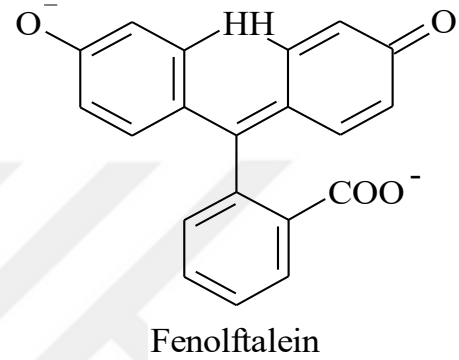
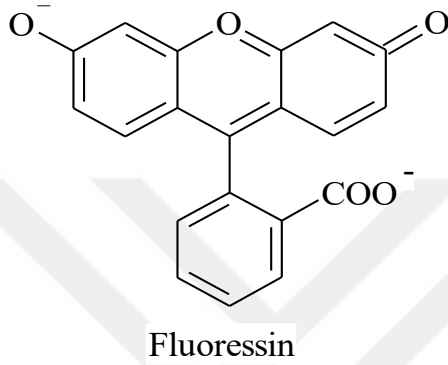
2.3.4.1.b. Molekölün rijitliğinin ve düzlemselliğinin etkisi

Bir molekülün yapısının rijid (Sabit, hareketsiz) olması onun floresans özelliğini artırır, örneğin, flörenin floresans bifenilden 5 defa daha şiddetlidir. Rijitlik, molekülün esnek olmama özelliği olarak ifade edilebilir. Rijit bir molekül üzerine düşen fotonun enerjisi titreşim enerjisine dönüştürülemez ve geriye yansıtılır. Bu sert ve parlak bir metal blok üzerine düşürülen ışığın geriye yansımaya benzetilebilir.

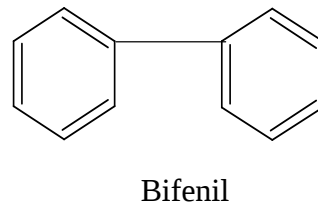
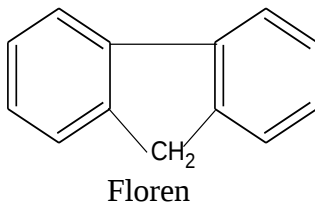
Rijid olmayan moleküllerde iç dönüşme daha kolay olduğundan, ışınlamasız enerji kaybı olasılığı çok daha fazladır. Bu hal, bilindiği gibi floresans şiddetini azaltır. Bundan başka rijid olmayan bir molekülün bir tarafı, Öteki tarafına göre daha zayıf enerjiyle uyarılmış olabilir. Bu da floresans emisyonunu azaltan bir etkidir. Yapabilen moleküllerde çözünmüş oksijen ile molekülün yaydığı ışığı absorplayabilecek bir başka madde, lüminesans verimini önemli ölçüde azaltır. Özellikle fosforesans çalışmalarında çözünmüş oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Çözünmüş oksijen genellikle

floresans ışımasının şiddetini azaltır. Moleküler oksijen paramagnetik olduğundan, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırıp floresansı azaltır teki paramagnetik maddeler de benzer şekilde davranırlar.

Örnek olarak, yapıları birbirine çok benzeyen floressein ve fenolftalein moleküllerini ele alalım. Floresseinin alkol-su karışımındaki çözeltisi çok kuvvetli floresans olduğu halde, fenolftaleinin çözeltisi floresans özellik göstermez.

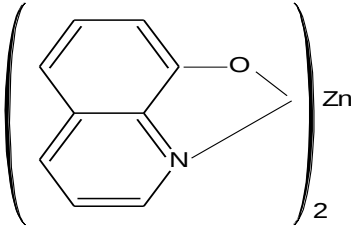


Floressein molekülü rijit bir yapıya sahip olduğu halde fenolftalein molekülü rijit değildir. Bu nedenle fenolftalein uyarıldığı zaman temel hale, ışımasız olarak dönüş söz konusudur.



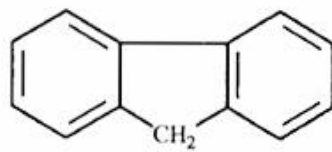
Florenin floresansı, bifenilden 5 defa daha şiddetlidir. Floresans özelliği gösteren boya bir yüzeyde adsorbe edilince emisyon şiddeti daha da artar. Bunun nedeni boyanın tutulduğu yüzeyde rijiditesinin artmasıdır.

Şelat kompleksi veren bir ligand bir katyonla kompleks verdiği zaman rijiditesi artar ve dolayısıyla floresans emisyonu artar. Örneğin, çinko katyonuyla 8-hidroksikinolinin verdiği kompleks şiddetli floresanstır.

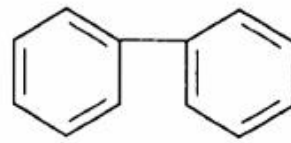


En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil grupların veya fazla sayıda konjüge çift bağlı yapılar içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.

Yapısal rijitlik (yapısal esnemezlik) floresansı artıran bir faktördür. Bir molekülün yapısının rijid olması onun floresans özelliğini artırır. Floresans özelliği gösteren bir boya bir yüzeyde absorbe edilince emisyon şiddeti daha da artar. Bunun nedeni, boyanın tutulduğu yüzeyde rijiditesinin artmasıdır. Bu, flörenle bifenilin kuvantum verimleri karşılaştırılarak gösterilebilir. Şöyleki, aynı şartlarda flörenin kuvantum verimi yaklaşık %100 iken, bifenilinki 0,2 dir. Florenle, bifenil arasındaki başlıca fark florendeki fazladan bir metilen grubudur. Bu grubun kendisinin floresans özelliği hiç yoktur. Görevi sadece iki fenil grubunun birbirine göre durumlarını tespit etmek ve molekülü daha rijit hale getirmektir.



flören



bifenil

Rijit olmayan moleküllerde iç dönüşme daha kolay olduğundan ışın yaymaksızın enerji kaybı olma ihtimali çok daha fazladır. Bu hal, bilindiği gibi floresans şiddetini azaltır. Bundan başka, rijit olmayan bir molekülün bir tarafı diğer tarafına göre daha zayıf bir enerjiyle uyarılmış olabilir. Bu da floresans verimini azaltabilir. Buna, daha başka örnekler de verilebilir. Ayrıca, böyle floresans özelliği gösteren maddeler bir katı yüzeyinde adsorbe edilirlse, floresans özellikleri bir miktar daha artar. Bu da katı yüzeyin de maddenin rijitliğini artırdığı anlamına gelir. Yapısal rijitliğe bir başka örnek de

kelatlaştırma özelliği olan ligantlardır. Örneğin, 8-hidroksi kinolinin floresans özelliği, çinko iyonu ile kompleks verdiği zaman şiddetle artar. Çünkü, kompleks içinde 8-hidroksi kinolin daha rijit bir hale gelir.

Bir molekülde rijitliğin olmaması, muhtemelen iç geçişleri kolaylaştırmakta ve dolayısıyla floresansı azaltmaktadır. Madde floresans ışıması yapmadan temel hale geçmektedir. Örneğin; Fluoresein çözelti içinde kuvvetli floresans göstermesine karşılık moleküler katılık göstermeyen fenolftaleinin böyle bir özelliği yoktur. Floressein molekülü rijit bir yapıya sahip olduğu halde fenolftalein molekülü rijit değildir. Bu nedenle fenolftalein uyarıldığı zaman temel hale dönmek için iç dönüşümü tercih edilir.

2.3.4.1.c. Moleküldeki süstitüentlerin etkisi

Lüminesent bir bileşikteki, bileşiğin (π) elektronlarını delokalize edebilen süstitüentler genellikle, uyarılmış singlet hal ve temel hal arasında oluşan muhtemel bir ışık geçişini artırır. Bu sonuç floresansı da artırır. Genellikle orto-para pozisyonundaki süstitüentler halkaya elektron verirler ve muhtemelen oluşacak floresansı artırırlar. Meta-pozisyonundaki süstitüentler halkadan elektron çekerler ve muhtemel floresansı azaltırlar. Aromatik bileşiklerin floresansına bilinen bazı süstitüentlerin etkileri aşağıdaki Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Molekülün bünyesinde veya molekülün çözündüğü çözücüde bulunan ağır bir atom (I veya Br gibi) molekülün floresans verimini azaltır, triplet oluşumu verimini artırır ve bu nedenle genellikle fosforesans verimi artar. $-\text{NO}_2$ gibi π elektronunu delokalize eden (gevşeten) süstitüentler, floresansı ya azaltırlar ya da tamamen yok ederler. Örneğin, benzen UV bölgede floresans yapar. Bu moleküle ($-\text{NH}_2$) grubu süstitüe edilirse floresansı artar ve yüksek dalga boyuna kayar. ($-\text{NO}_2$) ile süstitüe edilirse floresans özelliği tamamen kaybolur. Bunun nedeni, anilinde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) bağ yapmamış elektron çifti bulunması, nitrobenzende ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$) bu halin görülmemesidir. Bağ yapmamış elektron çiftleri düşük enerjili ışık fotonlarıyla molekül yapısını bozmadan bir üst enerji seviyesine uyarılabilirler. Floresans verimine süstitüentlerin etkisini benzen halkası ve benzen halkasına bazı süstitüentler üzerinde incelenecek olursa, benzen halkasının süstitüsyona uğradığı hem absorpsiyon hem de floresans bandında bir değişimin olduğu ve floresans şiddetinin de çoğu kez değiştiği görülür.

Çizelge 2.1. Aromatik bileşiklerin floresansına bilinen bazı süstitüentlerin etkileri

Madde	Floresans Dalga Boyu(nm)	Bağıl floresans şiddeti	Formülü
Benzen	270-310	10	C ₆ H ₆
Toluen	270-320	17	C ₆ H ₅ CH ₃
Propilbenzen	270-320	17	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇
Florobenzen	270-320	10	C ₆ H ₅ F
Klorobenzen	275-345	7	C ₆ H ₅ Cl
Bromobenzen	290-380	5	C ₆ H ₅ Br
İyodobenzen	-----	0	C ₆ H ₅ I
Fenol	285-365	18	C ₆ H ₅ OH
Fenolat	310-400	10	C ₆ H ₅ O ⁻
Anisol	285-345	20	C ₆ H ₅ NH ₂
Anilin	310-405	20	C ₆ H ₅ NH ₂ ⁻
Anilinyum iyonu	-----	0	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺
Benzoik asit	310-390	3	C ₆ H ₅ COOH
Benzonitril	280-360	20	C ₆ H ₅ CN

Süstitüentler arasında halojenlerin farklı bir yeri vardır. Şöyleki: halojen süstitüsyonda, halojenin atom numarasının artmasıyla maddenin floresans şiddeti azalır. Örneğin, benzenin floresans şiddeti 10 kabul edilirse, florobenzenin de 10 dur. Buna karşılık klorobenzenin 7, bromobenzenin 5 ve iyodobenzenin sıfırdır. Buna daha önce de söylendiği gibi **ağır atom etkisidir**. Ağır atom etkisinde kalan bir madde kolayca triplet hale geçer ve floresansı azalır veya sıfır olur. İyodun floresans üzerine etkisi kısmen de olsa **predisosyasyonla** açıklanabilir. Başka bir deyişle iyodobenzende kolayca kopacak bir bağ bulunur. Benzen halkasına bir karboksilik grubu süstitüe olursa, halkanın floresans emisyonu azalır. Çünkü böyle bir sistemde daha düşük enerjili $n - \pi^*$ geçişi vardır. Bu geçişin floresans özelliği ise $\pi - \pi^*$ geçişininkine göre çok daha zayıftır. Kısaca molekülün bünyesinde veya molekülün çözündüğü çözücüde bulunan bir ağır atom (I veya Br gibi) molekülün floresans verimini azaltır, triplet oluşumu verimini artırır ve bu nedenle genellikle fosforesans verimi artar.

2.3.4.2. Sıcaklıkve çözücü etkisi

Sıcaklığın yükselmesi çarpışmayı artırdığı ve dönüşmeyi kolaylaştırdığı için floresans ışıması azalır. Kullanılan çözücüler floresans şiddetinin veya floresansın görüldüğü dalga boyunun değişmesine neden olabilir.Çözücünün genellikle uyarılmış

durumundaki moleküller ile H bağı oluşturmaları temel hale ışımasız dönüş işleminin hızını arttırdığından floresansın şiddetinde azaltma olur. Çözücünün polarlığının artmasında floresansı etkiler. Çünkü polar çözücüler $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde enerji farkını genellikle artırarak floresans ışımasını azaltır. Bazı hallerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi $n \rightarrow \pi^*$ geçişinkinin altına bile düşer. İçinde ağır atomlar içeren çözücüler, örneğin, karbontetraklorür ve etilyodür, floresans ışımasının şiddetini azaltır. Ağır atomlar floresant madde üzerinde olduğu zaman da aynı özelliği gösterirler. Atom numarası arttıkça spin ve toplam orbital momentleri arasındaki etkileşmeler büyür ve uyarılmış triplet hale dönüşmesi olasılığı artar. Triplet hal fosforesansı artırır, floresansı azaltır.

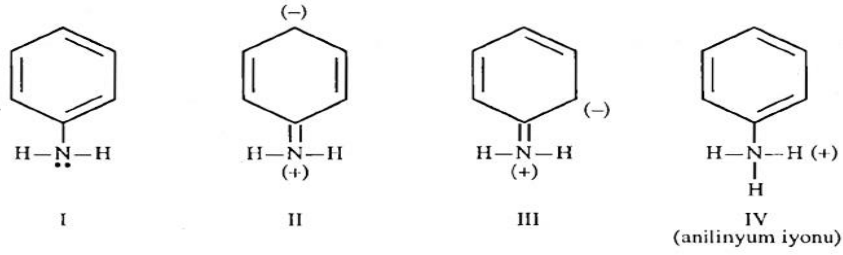
2.3.4.3. Viskozite etkisi

Sıcaklığın artması ve çözücünün viskozitesinin azalması, uyarılmış molekül ile diğer moleküllerin çarpışması ve ayrıca sistemler arası geçişlerin olasılığını arttırmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskoziteli ortamda ise dinlenme zamanı uyarılmış durumun ömründen daha uzun olmakta ve floresans artmaktadır.

2.3.4.4. pH etkisi

Proton aktarımı tepkimeleri çok hızlı tepkimeler olduğundan, proton aktarımının temel durumdaki moleküllerle olduğu gibi, uyarılmış moleküllerle de gerçekleşme olasılığı çok yüksektir. Ortamın pH'ındaki değişimler, hem temel hem de uyarılmış molekülleri etkileyeceği için pH, bir floresans verimini etkileyen bir faktör olabilir.

Asidik veya bazik bir süstitüent ihtiva eden aromatik bir maddenin floresansı ortamın pH'na bağlıdır. Böyle maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış (molekül) hallerinin hem floresans şiddetleri, hem de yaydıkları floresan ışınların dalga boyları birbirinden farklıdır. Bunlara anilin ve fenolün molekül ve iyon halleri örnek verilebilir.



Anilin, nötral ve bazik ortamda ultraviyole ve görünür alan floresansı yayar. Viyole floresans maddenin molekül halinden (I), görünür alandaki floresans ise, maddenin rezonans hallerinden (II ve III) ileri gelir. Bu II ve III hallerim uyarmak, daha uzun dalga boylu ışınlarla gerçekleşir. Buna karşılık anilinyum iyonu floresans vermez veya çok az verir. Anilinyumun rezonansı, benzenin rezonansı kadardır. Benzene bilindiği gibi çok zayıf floresans verir. Bu da kantitatif amaçlar için kullanılamaz. Bu olay, asit ve baz indikatörlerinin pH ile değişmesine benzer. Bundan yararlanarak renkli çözeltilerin titre edilmeleri teklif edilmiştir. Örneğin, 1-naftol-4-sülfonik asidin) fenolik halinin (sadece sülfonik asit grubundaki protonun verilmiş hali) floresansı, ultraviyole bölgesinde olduğundan gözle görülemez. Buna karşılık fenolat halinin (fenol protonu da verilmiş) floresansı gözle görülebilir. Bu değişme çok küçük bir pH aralığında gerçekleşir. Bu özelliğinden yararlanılarak madde ayarlı bir hazla titre edilebilir.



Bazla maddenin sülfonik asit grubunun titrasyonu sona erip de fenol grubu titre edilmeye başlanınca, floresans görülür ve bu anda titrasyona son verilir. İşin en ilginç yönü, bu değişimin fenol protonundan beklenenden daha aşağı bir pH da gerçekleşmesidir. Bunun nedeni uyarılmış halin asidin sabitinin, temel halin asit sabitinden daha büyük olmasıdır. Bu titrasyonun dönüm noktasıdır. Ancak, bu şekilde bulunan dönüm noktasının pH'sı, maddenin asitlik sabitinden hesaplanandan farklıdır. Bunun nedeni maddenin uyarılmış halinin asitlik sabitinin temel halinin asitlik sabitinden farklı olmasıdır. Maddelerin uyarılmış hallerinin asit ve baz sabitleriyle uyarılmamış hallerinin asit ve baz sabitleri arasında büyüklük bakımından 4-5 mertebesinde (10^4 - 10^5 katı) farklılıklar görülür. Bu nedenle floresanstan analitik amaçlarla yararlanmak gerekiyorsa,

çok iyi pH ayarlaması yapmak gerekir. Uyarmayla asit ve baz sabitinin değişmesi çok rastlanan bir olaydır.

2.3.4.5. Derişimin etkisi

Floresans radyasyonunun şiddeti, maddenin derişimiyle orantılıdır. Floresans, derişim arttıkça artar, ancak belli bir noktada derişim çok fazla arttırıldığında artık derişimle orantılı olarak artmaz ve hemen hemen sabit kalır

2.3.4.5.1. Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi

Yayılan foton sayısının, absorplanan foton sayısına oranı o molekülün kuantum verimini verir. Kuantum verimi, Φ ile gösterilir.

$$\Phi = \frac{\text{floresans gösteren kuantum sayısı}}{\text{toplam uyarılmış kuantum sayısı}}$$

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Uyarılmış moleküller titreşim enerjilerini atarak, ışın yayarak en alt elektronik enerji seviyesine geldiklerinde bile, bunların hepsi ışın yaymaz. Ancak belirli bir yüzdesi yayar. Bu yüzdeye kuantum verimi denir.

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{öa} + k_a}$$

2.3.4.6. Çözülmüş oksijen ve paramagnetikler

Çözülmüş oksijen genellikle floresans ışımasının şiddetini azaltır. Bunun nedeni, maddenin fotokimyasal indüksiyonla oksitlenmesidir. Ancak, genellikle paramanyetik oksijen molekülünün etkisiyle bağlanma yoluyla kuinçing olayı meydana gelir. Bu sistemler arası geçişi ve dış geçişi etkiler ve triplet hal ortaya çıkar. Moleküler oksijen

paramagnetik olduğundan, singlet halin triplet hale dönüşmesini kolaylaştırıp floresansını azaltır. Bu nedenle analizden önce çözeltiden çözünmüş havanın uzaklaştırılması uygundur.

Oksijenden başka Fe^{+3} , CO^{+2} , N^{+2} , Cu^{+2} gibi paramagnetik ve dış d orbitalleri dolmamış geçiş elementleri de floresansı söndürmektedir. Bunların etkileri de oksijende olduğu gibidir. Hg^{+2} , Au^{+2} gibi diyamagnetik atomlarda floresansı azaltmaktadır. Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi diyamagnetik hafif metaller floresansı değiştirmezler.

2.3.4.7. Gelen ışının dalga boyunun ve şiddetinin etkisi

Lüminesans verimi, sadece iç dönüşüm, sistemler arası geçiş ve enerji aktarımı gibi fiziksel olaylarla değil, uyarılmış düzeylerde ortaya çıkabilecek bağ kopması ve ürün oluşması gibi olaylar yüzünden de azalabilir. Ayrıca gelen ışının şiddetinin artması floresansı artırır.

Floresans ışıması meydana getiren dalga boylarının alt sınırı 250 nm kadardır. Bu nedenle $\sigma^* \rightarrow \sigma$ geçişine tekabül eden floresanslara pek rastlanmaz. Anılan dalga boyuna kadar olan ışınlar ancak $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow n$ geçişleri meydana getirebilirler. 200 nm'lik bir ışının enerjisi 140 kcal/mol kadardır. Bu büyüklükteki enerji floresans ışıması yapan molekülün bağlarından bir kısmını koparır.

Bir molekülün uyarılması ne kadar enerjili olursa olsun, en düşük uyarılmış hale titreşim relaksasyonu veya iç dönüşüyle gelir ve ondan sonra floresans ışıması yapar. Gelen ışının şiddetinin (yoğunluğunun) artması, floresansı artırır.

2.3.5. Florimetrisinin bazı uygulama alanları

Floresans spektroskopisi, optik bir yöntem olarak gittikçe artan önem kazanmaktadır. Yöntemin duyarlı ve seçimli olması, uygulama alanını genişletmiştir. Aynı zamanda florimetri, numunelerde çok düşük derişimlerdeki türlerin tayinine olanak sağladığı, biyokimyada, besin endüstrisinde, nadir toprak elementlerinin analizinde, son yıllarda büyük önem kazanan çevre kimyasında, hava ve çevre kirliliğine yol açan bazı zehirli gazların, atık organik bileşiklerin ve eser metal atıklarının tayininde, farmakolojide,

klirik numunelerin analizinde, tarım kimyasında ve pek çok organik ve inorganik bileşimin analizinde oldukça tercih edilen bir enstrümental metottur.

2.3.5.1. Analitik uygulamaları

Florimetri, çok düşük derişimlerdeki numunelerin tayinine olanak sağladığı için besin endüstrisinde, farmakolojide, klinik numunelerde, biyokimyasal bileşiklerin analizinde, hava ve çevre kirliliği tayinlerinde, tarım kimyasında ve pekçok organik ve inorganik bileşimin analizinde tercih edilen bir enstrümental metottur.

Floresans ve fosforesans yöntemleri absorbanza dayalı spektrofotometrik ölçümlerden daha düşük derişim aralıklarına uygulanabilir. Yüksek duyarlık ışık kaynağının gücünü artırmak suretiyle sağlanabilir. Ancak fotolüminesans yöntemlerinin kesinlik ve doğruluğu absorpsiyona dayalı spektrofotometrik yöntemlerden daha düşüktür.

Floresans oluşturan kompleks oluşturarak metal iyonlarının emisyonu ölçülebilir. Florometrik analizin organik ve biyokimyasal türlere çok sayıda uygulaması vardır. Florometrenin en önemli uygulamaları, gıda ürünleri, ilaç, klinik numuneler ve doğal ürünlerin analizidir.

Fosforesans ve floresans yöntemleri birbirlerini tamamlama eğilimindedirler. Çünkü kuvvetli floresans yapan bileşikler zayıf fosforesans, kuvvetli fosforesans yapan bileşikler de zayıf floresans yaparlar. Örneğin, bitişik halkalı aromatik hidrokarbonlar arasında, halojenler veya sülfür gibi daha ağır atomları içerenler, genellikle kuvvetli olarak fosforesans yaparlar; diğer taraftan, ağır atom içermeyen aynı tip bileşikler fosforesanstan daha çok floresans yapma eğilimindedir.

Fosforimetri, nükleik asitler, amino asitler; pirin ve pirimidin, enzimler, petrol hidrokarbonları ve pestisitler gibi maddeleri de kapsayan çok çeşitli organik ve biyokimyasal türlerin tayini için kullanılmıştır. Bununla beraber, bu yöntem, florometri kadar yaygın kullanım alanı bulmamıştır. Bunun sebebi, düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulması ve fosforesans ölçmelerindeki daha zayıf kesinlik olabilir. Diğer taraftan, fosforesans işlemlerinin potansiyel olarak daha yüksek seçiciliği cezbedicidir. Davranıştaki bu farkın sebebi, etkili fosforesansın uyarılmış triplet haldeki molekül sayısını artırmak için hızlı sistemler arası geçişe ihtiyaç duyması, dolayısıyla uyarılmış singlet derişimini ve böylece de fosforesans şiddetini azaltmasıdır.

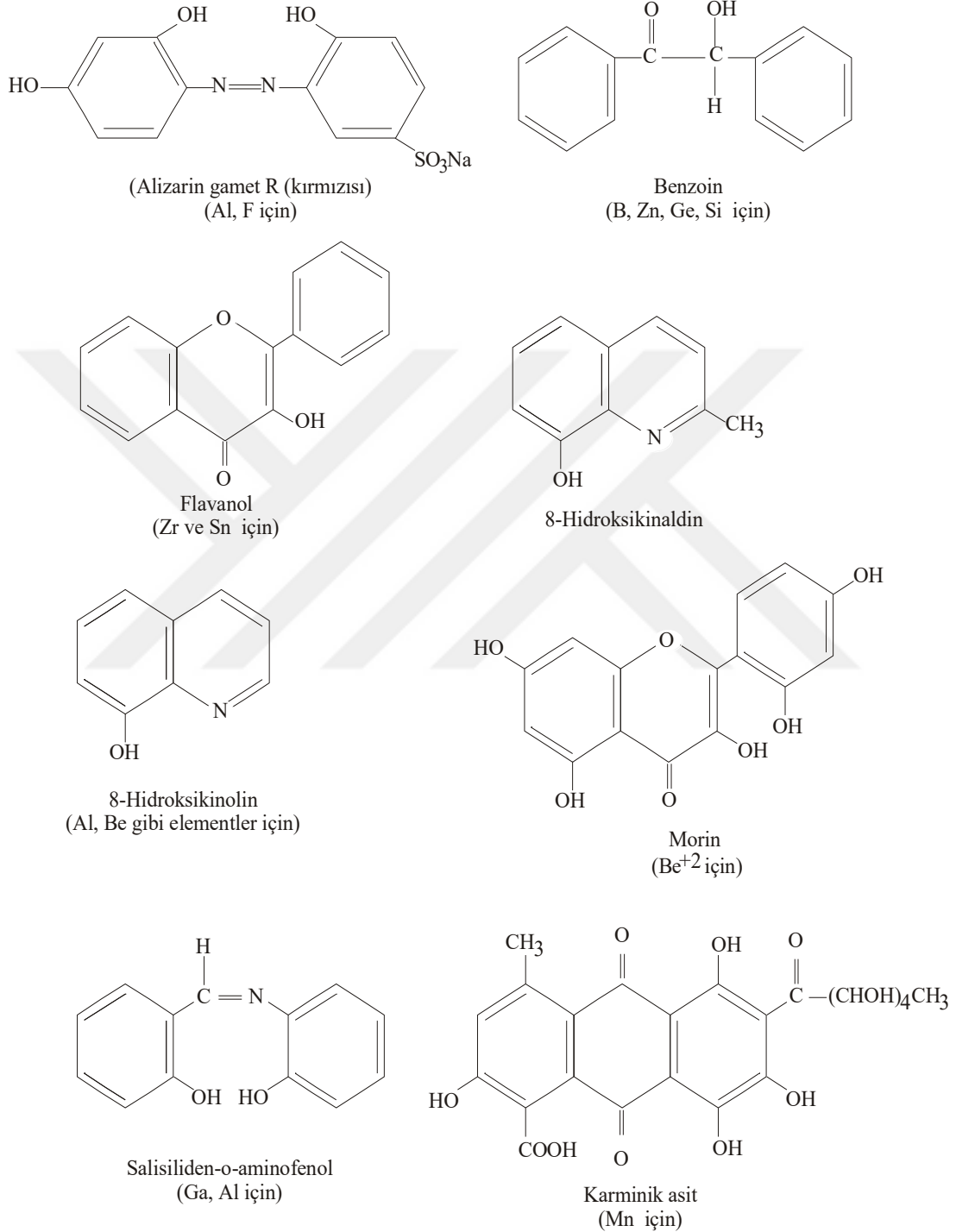
2.3.5.1.1. İnorganik analizler

Florimetrik olarak tayini yapılan inorganik maddeler başlıca üç gruba ayrılırlar. Birincisi doğrudan analiz yöntemidir; bunda, bir floresans şelat oluşturularak bunun emisyonu ölçülür. İkinci yöntemde, analizi yapılan maddenin söndürülme (guenching) özelliğinden yararlanılır; yöntem floresanstaki azalmanın ölçülmesine dayanır (anyon analizlerinde çok kullanılır). Katyonlar uygun şelatlaştırıcı maddelerle floresant kompleks verebilir. Bu şekilde floresant kompleksler veren katyonlar renksiz katyonlardır ve bunların kompleksleri genellikle renksizdirler. Renkli kompleks oluşturan iyonlar spektrofotometrik yöntemle kolayca tayin edilebilirler. Renksiz kompleks oluşturan iyonları da tayin etme olanağı vermesi nedeniyle florimetriye spektrofotometrinin tanımlayıcısı da denebilir.

a) Analit molekülün kendi doğal floresanının ölçüldüğü direkt metotlar: Nadir toprak elementlerinin analizleri ve floresans özelliğe sahip uranil (IV) iyonunun (UO_2^{+2}) tayini, floresein, rodamin-B, kuvartz ve bir kalsiyum florür minerali olan fluorspar'ın tayini örnek olarak verilebilir. Bunlar, doğrudan doğruya uygun bir çözeltileri hazırlanarak tayin edilebilirler. Çözeltilerinde doğal olarak floresans özellik gösteren türlere en önemli örnek lantanitler ve aktinitlerdir. Bunların ortak özellikleri UV ışınının absorpsiyonuyla daha yüksek enerjili orbitale yükseltilebilen f elektronlarının dolmamış enerji düzeyinin varlığıdır.

b) Floresant olmayan bir analitin, floresant bir türeve dönüştürüldüğü veya floresant olan bir kompleks oluşturmak üzere şelatlaştırıcı bir madde (ajan) ile analitin reaksiyonuna dayanan türevlendirme metotları: Florometrik tayin, bunların bir floresant madde ile tepkimeye sokulup yeni bir floresant ürün veya etiketlenmiş ürün oluşturulması ile yapılır. Bu yöntemin nicel eser analizlerde geniş bir kullanım alanı vardır. Bazı organik bileşiklerin geçiş metal katyonlarıyla verdikleri kompleks bileşiklerin tayini, benzokinonun siyanürle reaksiyonu ile floresant 2,3-disiyano-dihidroksikinon halinde tayini örnek olarak verilebilir. Genellikle kompleksleştirici madde olarak kullanılan organik ligandlar oksijen ve azot gibi heteroatomlar içerir ve floresant

değillerdir. Florimetrik bir reaktifin ilavesiyle tayin edilmekte olan inorganik elementler arasında Al, Au, B, Be, Ca, Cd, Cu, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Mg, Nb, Pd, Rh, Ru, S, Sb, Se, Si,



Sm, Sn, Ta, Te, Th, W, Zn ve Zr yer almaktadır.

Şekil 2.4. Florimetrik reaktif olarak kullanılan bazı genel kompleksleştirici maddeler.

Florimetrikreaktif olarak kullanılan, genel kompleksleştirici maddelerin bazılarının yapıları Şekil 2.4' de verilmiştir.

Florimetrik reaktifler kullanılarak yapılan doğrudan tayinlere ek olarak dolaylı tayinler yapmak da mümkündür. Analite, floresant olmayan bir kompleksin aşırısı ilave edildiğinde, analit, kompleksin yapısında bulunan metale liganddan daha kuvvetle etki eder ve komplekste ligand ile yerdeğiştirir. Böylece serbest hale gelen ligand miktarıyla, dolayısıyla analit miktarıyla orantılı bir floresans ortaya çıkar.

Geçiş elementlerinin katyonlarının şelat kompleksleri floresans özellik göstermezler. Bunun nedenleri şöyledir, (Gündüz 2002):

- a) Geçiş elementleri katyonları genellikle paramanyetiktir. Paramanyetik maddeler haller arası geçişi kolaylaştırdıklarından singlet hal kolayca triplet hale dönüşür.
- b) Geçiş elementleri katyonlarında enerjice birbirlerine çok yakın enerji düzeyleri olduğundan, iç dönüşmeler kolaydır.

c) Analitin quenching (engelleme, söndürme) etkisinin, bazı floresans türlerin analitik sinyalinin şiddetinin azalmasına sebep olduğu söndürme (quenching) metotları: Bu metodun prensibi, floresant türlere ait floresans emisyonunun analit tarafından söndürülmesidir. Bunun sonucunda da analit derişimi artarken floresans şiddeti düşer. Floresans, floresant türlerin analit ile kimyasal bir reaksiyon vererek bozulmasından dolayı azalır. Bu metot, farklı söndürme etkisine sahip birden fazla benzer özellikteki maddenin seçimli olarak tayin edilmesinde kullanılan bir metottur. Örneğin, halojenürlerin seçimli tayinleri (Cl^- , Br^- , I^-) kinin üzerine farklı engelleme etkisinde bulunma özelliklerinden yararlanarak yapılabilir. Quenching verimi halojenin kütlesiyle orantılı olarak artar. Yayılan floresans ısının çözeltideki bileşenler tarafından sogurulması nedeniyle şiddetinin azalması olayına söndürme denir. Maddenin kendi kendini söndürmesi olayına çevreye bağlı sönme (self quenching) denir. Derişim artması ile bu durum ortaya çıkar (Brand, 1997 74). Söndürme; uyarılmış durumundaki moleküllerin safsızlık olarak bulunan yabancı moleküller ile çarpışması sonucu ışımasız enerji kaybı ile de olabilir. (safsızlık söndürmesi: impurity quenching). Ayrıca ortamda bulunan çözünmüş haldeki oksijen, ağır metaller veya para magnetikler sistemler arası geçiş hızını etkilediklerinden sönmeye neden olabilirler.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Singh ve arkadaşlarının 2012 yılında yayınlanan “1,3-difenil-1H-pirazol-4-karboksaldehit schiffbazı ile kobalt, bakır, nikel ve çinko komplekslerinin antimikrobiyal, spektroskopik, termal ve floresans incelemeleri” başlıklı çalışmalarında 1,3-difenil-1H-pirazol-4-karboksaldehit ve 4-amino-5-merkapt-3-metil/H-1,2,4-triazol [HL¹⁻²] iki yeni schiff bazı ve onların kobalt, nikel, bakır ve çinko kompleksleri sentezlenmiştir ve elementel analizler, spektral (UV-vis, IR, ¹H NMR, Floresans) çalışmaları, termal teknikler ve manyetik ölçümler tarafından karakterize edilmiştir. Cu(II) için kare düzlem geometri ve Co(II), Ni(II) ve Zn(II) için oktahedral geometri önerilmiştir. Schiff bazının biyolojik etkinliğini ve biyolojik etkinliği üzerine metal iyonlarının rolünü değerlendirmek için *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*’a karşı in vitro antibakteriyel, *Aspergillus niger* ve *Aspergillus flavus*’a karşı antifungal çalışması yapılmıştır. Pek çok durumda metal iyonlarıyla koordinasyonu üzerine daha yüksek etkinlik sergilenmiştir.

Amelin ve arkadaşlarının 2011 yılında yayınlanan “Reaktif selüloz matrisi üzerine dinamik önderiştirme kullanılarak Al(III), Be(II) ve Ga(III) ‘ün katı faz florimetrik tayini” başlıklı çalışmalarında indikatör selüloz matrisin yüzeyi üzerine doğal sulardan analitlerin önderiştirmesi, örnek önişlemi sağlayan ve onların floresansını eş zamanlı ölçen bir florometre geliştirilmiştir. Cihazda, L-711UVC ultraviyole ışık diot ve eşzamanlı kırmızı (615 nm), yeşil (540 nm) ve mavi (465 nm) spektrum bölgelerini kaydeden dijital renk sensör S9706 ışık diot kullanılmıştır. Bu florometrenin uygulanmasının avantajı, Be(II) ve Ga(III) 0.1–10 µg/L ve Al(III) 1–100 µg/L tayini örneği ile gösterilmiştir.

Dong ve arkadaşlarının 2008 yılında yayınlanan “Salen-tip bisoksim ligandlarıyla Co(II) ve Cu (II) komplekslerinin spektroskopik davranışları, kristal yapıları ve sentezleri” başlıklı çalışmalarında iki salen-tip ligandı (H₂L¹, 4,4’-dikloro-2,2’-[(1,3-propilen)dioksibis(nitrilometidin)]difenil ve H₂L², 4,4’-dinitro-2,2’-[etilendioksibis(nitrilometilidin)]difenol ve onların kompleksleri ([CoL¹(MeOH)]₂(OAc)₂Co}.2MeOH ve [CuL²]₂) sentezlemiştir ve elementel analizler ¹H NMR, FT-IR ve UV-Vis, TG-DTA ve tek kristal X-Ray kristalografi ile karakterize edilmiştir. Kristolografik veriler Co(II) kompleksleri için oktahedral yapı ve Cu(II) kompleksi için kare piramit yapı önermiştir. Ayrıca DMSO’ da Cu(II) komplekslerinin floresans davranışı incelenmiştir.

Li ve arkadaşlarının 2010 yılında yayınlanan “3-kardaldehit kromon tiyosemikarbazon ile geçiş metal komplekslerinin sentezi, kristal yapıları, biyolojik etkinlikleri ve floresans incelemeleri” başlıklı çalışmalarında 3-kardaldehit kromon tiyosemikarbazon (L) ve onun geçiş metal kompleksleri sistematik olarak sentezlenmiştir ve karakterize edilmiştir. Zn(II) ve Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları, tek kristal X-Ray kırınım analizi tarafından tanınmıştır. Zn(II) kompleksi UV ışığı altında mavi floresans gösterir ve onun floresent özelliği katı fazda araştırılmıştır. Ligandın etkileşimleri ve DNA ile Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri, spektral ve viskozite çalışmaları tarafından araştırılmıştır. Zn(II) kompleksi DNA’ya daha güçlü bağlanır. In vitro antioksidant testleri süperoksit ve hidroksil radikallerine karşı bileşenlerin önemli ölçüde antioksidant etkinliğe sahip olduğunu ve Cu(II) kompleksinin temizleme etkileri Zn(II) ve Ni(II) komplekslerinden ve bazı standart mannitol ve vitamin C gibi antioksidantlardan daha güçlü olduğunu göstermiştir.

(Zhang ve ark 2000) yılında yaptıkları “n-Hekzanol içerisinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu sonrası doğal sularda çözünmüş alüminyumun florimetrik tayini” konulu çalışmada, doğal sularda çözünmüş eser miktardaki alüminyumun tayini için duyarlı ve seçici bir ekstraksiyon-florimetri yöntemi geliştirilmiştir. Alüminyum-lumogallion kompleksi (Al-LMG), n-hekzanol içerisine ekstrakte edilmiş ve böylece floresans aslında 20 kata kadar arttırılabilmektedir. Literatürdeki diğer yayınlarla kıyaslandığında, bu yöntemin matriks etkilerinden bağımsız olduğu, florür ve demirden kaynaklanan bozucu etkinin sırasıyla Be^{2+} ve o-fenantrolin ile önemli ölçüde azaltıldığı anlatılmıştır. Çözünmüş alüminyumun gözlenebilme sınırı 0,25 nM, geleneksel floresans tekniklerde %5 kesinlikle alüminyum seviyesi 40 nM ve rutin analizlerde ise % 6,7 kesinlikle alüminyum seviyesi 1,0 nM olarak verilmiş ve geliştirilen yöntemin dedeksiyon limitinin geleneksel floresans tekniklerdekenden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Değişik doğal su örnekleri için, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) tekniğiyle kalibrasyon arasında, %5-10’luk bir fark göstermiştir. Çalışmada geliştirilen yöntemle uluslararası SRN 1643C referans materyalin analizinde, sertifikada verilen değerlerle birbirine uygun bir sonuç elde edilmiştir.

(Manuel ve ark 1997) yılında yaptıkları, “Deniz suyunda nanomolar seviyelerde çözünmüş alüminyumun direkt florimetrik tayini” konulu çalışmada, deniz suyunda nanomolar seviyelerde çözünmüş alüminyumun direkt tayini için oldukça duyarlı bir

yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, salisilaldehit pikolinoilhidrazon (SAPH) ile alüminyum kompleksinin oluşması esasına dayanmaktadır. Bu kompleks pH 5,4'de ($\lambda_{uy}=384$ nm, $\lambda_{em}=468$ nm) mavi-yeşil bir maksimum floresans gösterdiği ifade edilmiştir. SAPH'nin alüminyumla oluşturduğu floresant şelatın stokiometrik mol oranı 1:3, Al:reaktif, $[Al(SAPH)_3^{3+}]$ olarak verilmiştir. Çalışılan yöntemin ortalama gözlenebilme sınırının 9,8 nM olduğu ($3,7 \times 10^{-8}$ - $9,3 \times 10^{-7}$ M derişim aralığında ve $1,66 \times 10^{-7}$ M'da %1,85'lik bir kesinlik hesaplanmıştır) ve kalibrasyon ve/veya standart ekleme yöntemi kullanılarak hem sentetik hem de gerçek numunelerdeki deniz suyunda çözünmüş alüminyumun tayini için başarıyla uygulandığı belirtilmiştir. Yabancı iyonlar için tolerans sınırları, maskeleyici ajanların ilavesinden önce ve sonraki değerleriyle verilmiştir. Sonuç olarak, önerilen yöntem spektrofotometrik yöntemle kıyaslanmıştır.

(Hao ve Shen 2000) yılında yaptıkları "Nükleik asitlerin florimetrik tayini için salisiliden-o-aminofenol ile alüminyum (III) kompleksinin kullanımı" konulu çalışmada, pH 5,9 olan hekzametilentetraamin-HCl tampon ortamında alüminyumun salisiliden-o-aminofenol (SAP) ile verdiği kompleksin, 410 nm uyarma dalga boyun-da floresans piki alınmış, nükleik asit varlığında, nükleik asidin oda sıcaklığında 8 dakika içerisinde kompleks ile, floresant olmayan bir ürün vermek üzere reaksiyona girdiği ve alüminyum kompleksinin floresans şiddetinde bir azalmaya yol açtığı anlatılmıştır. Nükleik asitlerin tayini için bu temele dayanan yeni bir florimetrik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Buzağı timus DNA'sı, balık sperm DNA'sı ve maya RNA'sı için kalibrasyon grafiklerinin, sırasıyla 5,0, 4,0 ve 3,0 $\mu\text{g/mL}$ 'ye kadar doğrusal olduğu ve gözlenebilme sınırları da sırasıyla 49, 52 ve 62 ng/mL olduğu belirtilmiştir. Sentetik numuneler analiz edilerek, beş ölçüm sonucunda %3,0-6,0'lık bir bağıl standart sapma olduğu hesaplanmıştır. İnsan kanından elde edilen ekstraksiyondaki DNA, buzağı timus DNA'sı için hazırlanan kalibrasyon grafiği kullanılarak tayin edilmiş ve sonucun, etidiyum bromür tahlilindekiyle birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca bazı bilinen florimetrik yöntemlerle kıyaslandığında, bu işlemin daha duyarlı, seçici, güvenilir, tekrarlanabilir ve pratik olduğu ifade edilmiştir. Kompleksle, buzağı timus DNA'sının birleşme sabiti iki grafik yöntemiyle hesaplanmıştır. Çalışmada, kompleks ile nükleik asitler arasındaki bağlanma reaksiyonunun, bir ara şelasyon tarzında ilerlediği öne sürülmüştür.(Resing 1994)yılında yaptıkları "Uygun bir ön deriştirmeyle deniz suyundaki alüminyumun akış-injeksiyon analiziyle florimetrik tayini" konulu çalışmada, deniz suyundaki alüminyumun, akış-injeksiyon analiziyle (FIA) gemi bordasından (geminin yan duvarlarından) tayini için

oldukça duyarlı bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, 8-hidroksikinolin tutturulmuş bir reçine kolonunda alüminyumun uygun bir ön deriştirilmesi yapılmıştır. Alüminyum daha sonra asitlendirilmiş deniz suyuyla reçineden FIA sistemi içersine elüe edilmiş, elüe edilen alüminyum bir şelat oluşturmak üzere lumogallion ile reaksiyona sokulmuş ve bu kompleksin floresans özelliğinden yararlanarak tayin edilebilmiştir. Floresans, misel formundaki deterjan Brij-35'in ilavesiyle yaklaşık olarak beş kat arttırılmıştır. Bu yöntem, yaklaşık olarak 0,15 nM'lik bir gözlenebilme sınırına ve 2,4 nm'de %1,7'lik bir kesinliğe sahiptir. Ayrıca yöntem yaklaşık 3 dakikalık bir çevirim süresine sahiptir ve kolaylıkla otomatikleştirilebilir. Hızlı, kullanımı kolay ve suni kirliliklerden bağıl serbest-lik sağlayan bu yöntem deniz suyundaki alüminyumun gemi bordasından tayini için ideal olduğu ifade edilmiştir.

Morisige 1980 yılında yaptığı diğer bir çalışmada, alüminyum, galyum, indiyum, skandiyum ve berilyum için florimetrik reaktif olarak 17 adet alkilenmiş salisiliden-o-aminofenol türevini tespit etmiştir. Alüminyum, galyum ve berilyum komplekslerinin şiddetli floresant, skandiyum ve indiyum komplekslerinin ise zayıf floresant olduğunu belirlemiştir. Alüminyum, galyum ve berilyum komplekslerinin floresans özellikleri ve bu metallerin florimetrik tayini için gerekli şartlar belirlenmiştir. 2-hidroksi-4-metilanilin-N-2-hidroksi-4-metilbenzilidenin, floresansın tekrarlanabilirliği ve duyarlılığından dolayı iyi bir reaktif olduğu ifade edilmiştir. Optimal (en iyi) tayin aralığı 0,005-3 µg Al/25 mL, 0,1-7 µg Ga/25 mL ve 0,02-7 µg Be/25 mL olarak verilmiştir. Optimal koşullarda, 1:1 metal-ligand kompleksleri oluştuğu belirlenmiştir. Metal-ligand oranları alüminyum, berilyum ve galyum için sürekli değişken veya kinetik metodlarla florimetrik olarak tayin edilmiştir. Optimal reaksiyon koşulları ve tayini bozan iyonların etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada salisiliden-o-aminofenolin, -CH=N- grubuna m- veya p- pozisyonunda alkil grupları bağlanarak oluşturulan aromatik Schiff bazı türevleri incelenmiş ve bunların metal komplekslerinin floresans özelliklerine süstitüentlerin etkileri incelenmiştir. Deneyler, %8'lik N,N-dimetilformamit (DMF) ortamı ve amonyum asetat tamponunda yapılmış, alüminyum ile Schiff bazlarının reaksiyonu çok yavaş olduğu için, çözeltiler pH ayarlandıktan sonra 50°C'da 10 dakika ısıtılmıştır. Alüminyum kompleksinin pH 5,5±0,2'de galyum kompleksinin pH 4,0±0,2'de ve berilyum kompleksinin pH 9,5±0,2'de maksimum floresans gösterdikleri belirtilmiştir.

Sakamoto ve ark., 1991 yılında yaptıkları çalışmada; N,N'-disalisiliden-1,3-propandiaminin(H_2saltn) bakır (II) veya nikel (II) kompleksiyle etkileşmesi sonucunda europium (III)'ün floresansındaki sönmeyi incelemişlerdir. Europium (III)'ün metanol içerisinde incelenen floresansı üzerine bakır (II) veya nikel (II) kompleksinin birlikte varlığının etkisi araştırılmıştır. 394 nm'deki uyarma dalga boyunda, 580, 593, 618, 687 ve 696 nm emisyon bandlarındaki floresans şiddetinin bakır (II) veya nikel (II) iyonlarının ilavesiyle büyük ölçüde söndüğü, fakat bu olayın basit metal tuzlarıyla değil, bakır (II) nitrat trihidrat veya nikel (II) nitrat hekzahidrat gibi kompleks tuzlarasöz konusu olduğu belirtilmiştir. Europium (III) iyonunun ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) N,N'-disalisiliden-1,3-propandiamin kompleksinin floresans şiddetinin, $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu (NO}_3)_2 \cdot 3H_2O$ veya $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$ ilave edildiğinde farkedilebilir bir değişiklik göstermediği ancak $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu}$ veya Ni'in N,N'-disalisiliden-1,3-propandiamin kompleksinin ilavesiyle oldukça azaldığı gözlenmiştir. Genellikle, uyarılmış türlere yakın uyarılmış haldeki diğer moleküller sayesinde, ışımasız enerji kaybıyla lüminesans şiddetinin azalacağı kabul edilir. Çalışmanın sonucunda floresansı söndürme konusunda Cu (saltn) kompleksinin, Ni (saltn) kompleksinden etkili olduğunu ve bunu bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının elektronik yapılarının farklı olmasıyla ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir.

4.MATERYAL VE YÖNTEM

DHDPE schiff bazının DMF, metanol, ACN ortamlarında ve DHDBP schiff bazının DMF, metanol, etanol, ACN ortamlarında florimetrik parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Florimetrik parametrelerin belirlenmesi için belirtilen çözücü ortamlarında schiff bazlarının uygun derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak, uyarma dalga boyları 10'ar nm aralıklarla değıştirilip emisyon spektrumları alınarak ve her bir schiff bazının, her bir çözücüde maksimum floresans şiddetine sahip oldukları uyarma ve emisyon dalga boyları belirlenmiştir. Daha sonra DHDBP' nin uygun derişimlerde kobalt, bakır, nikel, çinko ve DHDPE ' nin uygun derişimlerde çinko, bakır, kobalt, nikel, alüminyum metalleri ile belirtilen çözücü ortamlarında oluşturduğı uygun kompleksler ve en uygun deney koşulları tayin edilmiştir. Bu amaçla pH, çözücü ortamı, kompleks oluşum süresi, schiff bazı ve metal derişimi, sıcaklık koşulları, iyon etkisi incelenmiş, çözelti ortamında oluşturulan kompleksin, belirlenen en uygun koşullar altında su örneklerinde alüminyum miktarları florimetrik yöntemle tayin edilmiştir.

4.1. Kullanılan Cihazlar

4.1.1. Spektroflorimetre

Bu çalışmada floresans ölçümleri PERKIN ELMER LS/55 marka spektroflorimetre ile yapıldı. Uyarma ve emisyon monokromatorlarının slit aralığı ise 10-5 nm olarak ayarlandı ve tüm ölçümler bu aralıkta yapıldı. Optik uzunluğu 1 cm olan kuvars bir küvet kullanıldı.

4.1.2. pH-metre

Maddeler ACCULAB ATILON marka hassas terazi kullanılarak tartıldı. Deney çözeltilerinin pH'larını ayarlamak amacıyla METTLER TOLEDO marka pH-metre ve aynı marka kombine cam-pH elektrodu kullanıldı. pH-metrenin kalibrasyonu, Merck firmasından temin edilen pH 4, pH 7 ve pH 10 tampon çözeltileri kullanılarak yapıldı.

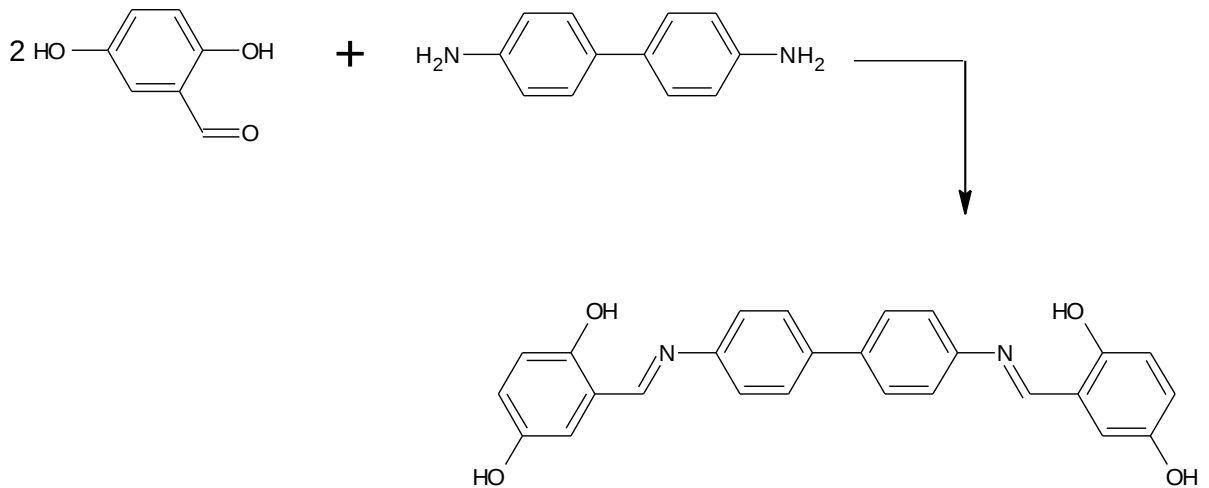
4.1.3. Saf su cihazı, su banyosu ve ısıtıcı

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan ultra saf su Pure Lab Option-Q ELGA DV25 marka ultra saf su cihazdan elde edildi. Sıcaklığı 25⁰C’de sabit tutabilmek için WiseCircu marka sirkülasyonlu su banyosu ve çözeltiyi karıştırmak için ULTRASONIC LC/30H marka su banyosu kullanıldı.

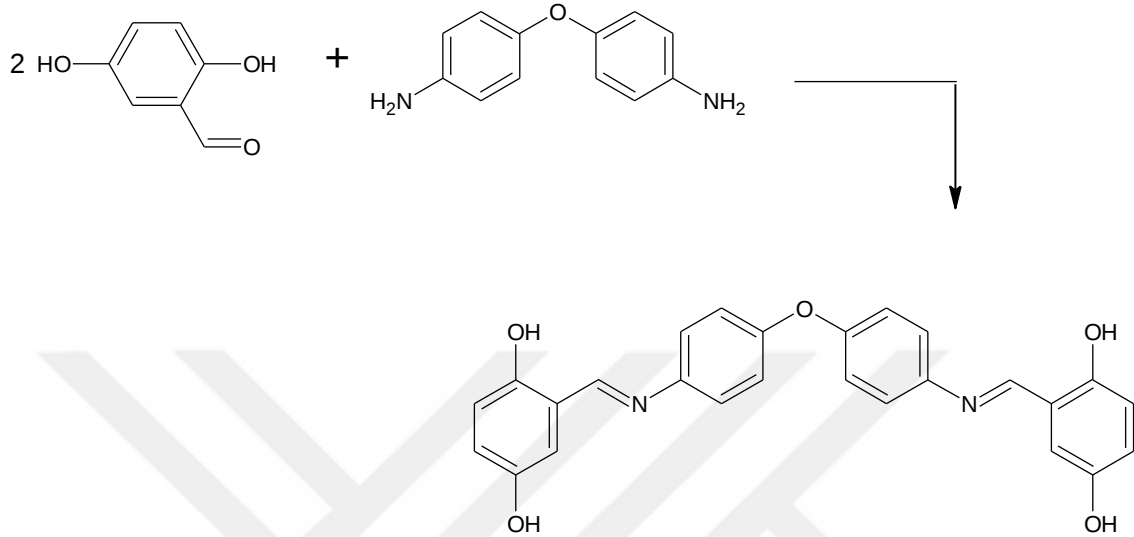
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4.2.1. Schiff bazları

Çalışmada kullanılan schiff bazı, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'diaminobenzen (DHDBP) aşağıdaki reaksiyona göre sentezlendi, oluşan turuncu kristaller süzüldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.



Çalışmada kullanılan schiff bazı, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diamino difenileter (DHDPE) aşağıdaki reaksiyona göre sentezlendi, oluşan sarı kristaller süzüldü, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Koçak, 2007, Şahin, 2007).



DHDBP ve DHDPE'nin DMF, metanol, etanol, ACN'de 10^{-3} M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır.

4.2.2 Çözücüler

Deneyel işlemlerde kullanılan ACN, metanol, etanol, DMF Merck firmasından ekstra saflıkta seçilerek temin edildi.

4.2.3 Amonyum asetat çözeltisi

Deney çözeltilerinin pH'sını ayarlamak amacıyla kullanılan %20'lik amonyum asetat çözeltisi, Merck firmasından temin edilen ekstra saflıktaki amonyum asetat, metanol kullanılarak hazırlandı.

4.2.4. Hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi

Deney çözeltilerinin pH'sını ayarlamak için kullanılan 1M HCl ve 1M NaOH çözeltileri, Merck firmasından alınan %37'lik ekstra saf hidroklorik asit ve ekstra saf sodyum hidroksitten, saf su kullanılarak hazırlandı.

4.2.5. Stok Metal Çözeltileri

Al, Zn, Ni, Cu, Co standart stok çözeltileri (1000 ppm), Merck firmasından temin edilen 1000 ppm'lik standart çözeltilerinden, uygun çözücüler kullanılarak hazırlandı. Her gün, stok çözeltiden uygun çözücüler ile seyreltilerek belirli (4.3 'te belirtilen) derişimlerdeki çalışma çözeltileri hazırlandı.

4.2.6. Bozucu iyonların çözeltileri

Bozucu iyonların etkisinin incelenmesinde kullanılan magnezyum, çinko, kalsiyum, kadminyum, bakır, krom, mangan, potasyum, kobalt, baryum, nikel, sodyum, demir, kromat standart çözeltileri Merck firmasından ekstra saflıkta seçilerek temin edildi. Bunların uygun derişimlerdeki (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} M) çözeltileri ACN'de hazırlanarak kullanıldı.

4.2.7. Maskeleyici ajan çözeltileri

Amonyum tiyosiyanat, kobalt(II) için Merck firmasından ekstra saflıkta seçilerek temin edildi, DMF ortamında uygun derişimde ($2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-6}$ M) hazırlandı.

Sodyum tiyosülfat, bakır (II) için Merck firmasından ekstra saflıkta seçilerek temin edildi, su ortamında uygun derişimde ($2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-6}$ M) hazırlandı.

EDTA, Merck firmasından ekstra saflıkta seçilerek temin edildi, su ortamında uygun derişimde (10^{-5} M) hazırlandı.

4.2.8. Su Numuneleri

Çalışmada alüminyum tayini için doğal su numunesi olarak, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı musluk suyu, Selçuklu ilçesi

Musalla Bağları Mezarlığı eşme suyu, KOSKİ' ye giriş suyu, Meram ilçesindeki dere suyu kullanılmıştır.



4.3. Deneysel işlem

Schiff bazıyla kompleks oluşumuna dayanarak alüminyumun ve diğer metallerin spektrofotometrik tayini için bu çalışmada kullanılan deneysel işlem şöyledir:

DHDPE' nin DMF, metanol ve asetonitril (ACN) ortamlarında, DHDBP 'nin DMF ve etanol ortamlarında 10^{-3} ve 10^{-4} M 'lık çözeltileri hazırlanıp floresans ölçümleri yapıldı. DMF ve etanol ortamlarında DHDBP' nin kobalt, bakır, çinko, nikel kompleksleri için, DMF ve etanol ortamındaki 1mL 10^{-3} M DHDBP'nin çözeltisi (10^{-4} MDHDBP olacak şekilde) üzerine, 1 mL DMF ve etanol ortamında tek tek kobalt, bakır, çinko, nikelin 10^{-3} M'lık çözeltisi eklenip 10 mL' ye DMF ve etanol ile tamamlanarak hazırlanan çözeltilerin floresans şiddetlerinin ölçümü yapıldı. 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-6}$ M Nikel içeren DHDBP-Ni komplekslerinin çözeltileri, 1mL DHDBP'nin etanol ortamındaki 10^{-3} M çözeltisi üzerine 1 mL etanol ortamında tek tek nikel 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$ M'lık çözeltisi eklenip 10 mL' ye etanol ile tamamlanarak hazırlandı ve floresans şiddetlerinin ölçümü yapıldı. Sonuçlara göre aralık daraltıldı ve 10^{-5} , $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} M'lık nikel çözeltileri etanol ortamı için DHDBP ile aynı şekilde kompleks yapıp floresans ölçümleri yapıldı. DHDPE 10^{-3} M-Zn 10^{-4} M 'lık kompleksi ACN ortamında benzer şekilde hazırlandı. DHDPE 10^{-4} M-Zn 10^{-3} M, DHDPE 10^{-4} M-Zn 10^{-5} M, DHDPE 10^{-5} M-Zn 10^{-4} M, DHDPE 10^{-3} M-Zn $5 \cdot 10^{-4}$ M, DHDPE $5 \cdot 10^{-4}$ M-Zn 10^{-3} M, DHDPE $5 \cdot 10^{-4}$ M-Zn 10^{-4} M, DHDPE 10^{-4} M-Zn $5 \cdot 10^{-4}$ M, DHDPE 10^{-4} M-Zn $5 \cdot 10^{-5}$ M, DHDPE $5 \cdot 10^{-5}$ M-Zn 10^{-4} M, DHDPE $5 \cdot 10^{-5}$ M-Zn 10^{-5} M, DHDPE 10^{-5} M-Zn $5 \cdot 10^{-5}$ M 'lık kompleksler hazırlanıp floresans ölçümleri yapıldı. Aynı işlemler bakır, kobalt, nikel için ACN ortamında ve daha sonra çinko, bakır, kobalt, nikel için DMF ortamında yapıldı. ACN ortamında 10^{-4} M'lık DHDBP çözeltisi ile çinko ve bakırın en derişik $5 \cdot 10^{-5}$ M en seyreltik 10^{-7} M olacak şekilde çözeltilerinden kompleksler hazırlanıp floresans şiddetleri ölçüldü. Aynı şekilde etanol ortamında çinko ve nikel kompleksleri hazırlanıp floresans şiddeti ölçümleri yapıldı. Aynı derişimlerde aynı şekilde DMF ortamında kobalt, bakır, nikel, çinko kompleksleri 5 dk su banyosunda tutulup floresans şiddetleri ölçüldü. Metanol ortamında 10^{-3} M'lık DHDPE çözeltisi ile kobalt, nikel, bakır ve çinkonun 10^{-4} M'lık çözeltilerinden kompleksler hazırlanıp floresans şiddeti ölçümleri yapıldı. Metanol ortamında 10^{-4} M'lık DHDPE çözeltisi ile 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} M'lık kobalt, nikel, bakır, çinko çözeltilerinden kompleksler hazırlanıp floresans şiddeti ölçümleri yapıldı. DMF ortamında 10^{-4} M'lık DHDPE çözeltisi ile 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} M'lık kobalt, nikel, bakır, çinko çözeltilerinden kompleksler hazırlanıp floresans

şiddeti ölçümleri yapıldı. DMF ortamında 10^{-3} M'lık DHDPE çözeltisi ile 10^{-3} , 5.10^{-4} , 5.10^{-5} , 10^{-5} M'lık kobalt, nikel, bakır, çinko çözeltilerinden kompleksler hazırlanıp floresans şiddeti ölçümleri yapıldı. DMF, metanol ve ACN ortamlarında, %20'lik amonyum asetat tamponunda, pH=4' de (1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH ayarlandı), DHDPE derişimi 10^{-4} M, Al derişimleri 10^{-4} , 5.10^{-5} , 10^{-5} , 5.10^{-6} , 10^{-6} , 7.10^{-6} , 9.10^{-6} M olacak şekilde çözeltiler hazırlanıp floresans şiddeti ölçümleri yapıldı. DMF, metanol ve ACN ortamlarında, %20'lik amonyum asetat tamponunda, pH=4' de (1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH ayarlandı), DHDPE derişimi 10^{-5} M, Al derişimleri 10^{-3} , 8.10^{-4} , 6.10^{-4} , 4.10^{-4} , 2.10^{-4} , 10^{-4} , 8.10^{-5} , 6.10^{-5} , 4.10^{-5} , 2.10^{-5} , 10^{-5} M olacak şekilde çözeltiler hazırlanarak floresans şiddetleri ölçüldü. En uygun deney koşulları, DHDPE derişiminin 10^{-4} M ve Al derişimlerinin 10^{-6} , 2.10^{-6} , 3.10^{-6} , 4.10^{-6} , 5.10^{-6} , 6.10^{-6} , 7.10^{-6} , 8.10^{-6} , 9.10^{-6} , 10^{-5} , 2.10^{-5} , 3.10^{-5} , 4.10^{-5} , 5.10^{-5} , 6.10^{-5} , 7.10^{-5} , 8.10^{-5} , 9.10^{-5} , 10^{-4} M ([Al]= 0.027, 0.054, 0.081, 0.108, 0.135, 0.162, 0.189, 0.216, 0.243, 0.27, 0.54, 0.81, 1.08, 1.35, 1.62, 1.89, 2.16, 2.43, 2.70 ppm) olduğu ve ACN ortamında %20'lik amonyum asetat tamponunda bulundu. Bozucu iyon etkilerine bakıldı, florimetrik yöntem kullanılarak standart ekleme metodu ile doğal su numunelerinde Al tayini yapıldı.

4.3.1. En uygun Deney Koşullarının Belirlenmesi

Öncelikle DHDPE ve DHDBP 'nin çözücü ortamları belirlenip çinko, bakır, nikel, kobalt ile kompleks oluşturacağı en uygun derişimlerde ve çözücü ortamlarında, çoklu spektrum taramaları yapılarak en uygun uyarma ve emisyon dalga boyları, bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri belirlendi. Ancak DHDBP 'nin metal komplekslerinden çok iyi ve uygun sonuçlar alınamaması sebebiyle, sadece DHDPE ile alüminyumun kompleks oluşturacağı en uygun koşullar belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla pH, çözücü ortamı, kompleks oluşum süresi, bozucu iyon etkisi, Schiff bazı derişimi ve sıcaklık koşulları incelendi. Bu optimal koşullarda standart ekleme metodu ile doğal su numunelerinde alüminyum tayini yapıldı.

4.3.1.1. Uyarma ve emisyon dalga boylarının belirlenmesi

DHDPE ve DHDBP 'nin çeşitli derişimlerinde ve çözücü ortamlarında uyarma dalga boyu 200 - 400 nm aralığında 10'ar nm değiştirilerek emisyon spektrumları kaydedildi. Aynı şekilde, her iki Schiff bazının bazı metal komplekslerinin de dalga boyu

taramaları yapılarak emisyon spektrumları kaydedildi. Alınan sonuçlara göre DHDPE' nin 10^{-4} M' lık ACN ortamındaki çözeltisinin uygun ve alüminyum kompleksinin de maksimum floresans şiddeti verdiği gözlemlendi. DHDPE ve DHDPE-Al kompleksi için en uygun uyarma ve emisyon dalga boyları belirlendi.

4.3.1.2.Kompleks oluşum süresinin belirlenmesi

1 mL DHDPE, 1 mL Al^{3+} , 1 mL tampon çözeltisi ile pH 4' e ayarlanır ve 10 mL 'ye ACN ile tamamlanıp DHDPE(10^{-4} M) - Al (0.027-2.70 ppm) olacak şekilde her derişim için 5,10,15,20,25,30 dk ultrasonik banyoda bekletilip belirlenen uyarma dalga boyunda dört kez emisyon spektrumları alınarak floresans şiddetleri belirlendi.Kompleks oluşum süresi dakika olarak floresans şiddetine karşı grafiğe geçirildi. Kompleks oluşumu için en uygun süre belirlendi.

4.3.1.3.Uygun pH'nın belirlenmesi

Kompleks oluşumu için en uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla, kompleks oluşum süresinin belirlenmesinde çalışılan çözeltilerdeki alüminyum derişimlerinin herbirinde pH 2,3,4,5,6,7 yapıp optimum sürede bekletildi, belirlenen uyarma dalga boyunda dört kez emisyon spektrumları alınarak floresans şiddetleri belirlendi. Kompleks oluşum pH'sı floresans şiddetine karşı grafiğe geçirildi. Kompleks oluşumu için en uygun süre belirlendi. 0.027-0.27 ppm' de pH=7 ' de çökme oldu. En uygun pH'dan tam emin olmak için tam orta derişim olan 0.27 ppm' de pH 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 değerlerinde çalışıldı ve kompleks oluşumu için en uygun pH değeri belirlendi.

4.3.1.4.Kompleks oluşumuna sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Kompleks oluşumuna sıcaklığın etkisinin belirlenmesiamacıyla, aynı derişimlerde, aynı ortamda, herbir derişim için optimum pH değerinde, su sirkülasyonlu sıcaklık ceketli olan özel bir reaksiyon hücresinde, sıcaklık kontrollü su banyosunda sıcaklık 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C'ye ayarlanarak optimum sürede bekletilerek,belirlenen uyarma dalga boyunda dört kez emisyon spektrumları alınarak floresans şiddetleri belirlendi.

Kompleks oluşum sıcaklığı floresans şiddetine karşı grafiğe geçirildi. Kompleks oluşumu için en uygun sıcaklık belirlendi.

4.3.1.5.Kompleksin floresans şiddetine alüminyum derişiminin etkisinin belirlenmesi

DHDPE -Al kompleksinin optimum pH'da, 0.027-0.27 ve 0.27-2.70 ppm alüminyum içeren çözeltilerinin (herbir çözelti ACN ortamındadır ve 1 mL % 20'lik amonyum asetat tamponu içermektedir) floresans şiddetleribelirlenen dalga boylarında ölçülerek, alüminyum derişimine karşı grafiğe geçirildi.

4.3.1.6.Yabancı iyonların etkisinin belirlenmesi

Alüminyumun florimetrik tayinine, çeşitli anyon ve katyonların bozucu etkisi incelemek amacıyla, optimum alüminyum derişimi içeren çözeltiliye, incelenen iyonun alüminyuma oranı sırasıyla 1000, 100, 10, 1 olacak şekilde incelenen iyonu içeren çözelti eklenerek belirlenen optimum şartlarda çözeltiler hazırlandı. Her bir çözeltinin floresans şiddeti ölçülerek, DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetinde meydana getirdikleri farklar belirlendi. Ayrıca, bozucu etki yapan iyonların bazılarının, tayini bozucu etkisini önleyebilmek amacıyla ortama çeşitli ajanlar ilave edilerek floresans şiddetleri ölçüldü. Kobalt için amonyumtiyosiyanat, bakır için sodyumtiyosülfat ajanları ile çalışıldı. Ajan çalışmasında alüminyum maskelenmemesi için eklenen iyonun en fazla iki katı derişimi kullanıldı.

4.3.1.7.Su numunelerinde alüminyum tayini

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı musluk suyu, Selçuklu ilçesi Musalla Bağları Mezarlığı çeşme suyu, KOSKİ ' ye giriş suyu, Meram ilçesindeki dere suyuna,en uygunkoşullardaflorimetrik yöntem ile alüminyum tayini uygulandı.Su örneklerinde uygulanan deneysel işlem şöyledir: 1 mL DHDPE 10^{-3} M, 1 mL tampon, 1 mL su numunesi 1 mL alüminyum derişimleri 0.027-0.27 ppm olacak şekilde standart alüminyum çözeltisi eklendi, pH 4.5 yapıp 10 mL ye ACN ile tamamlandı.KOSKİ' ye giriş suyunda amonyum tiyosiyanat ve sodyum tiyosülfat ajanları alüminyum derişiminin iki katı derişimde olacak şekilde kullanıldı. 1 mL amonyum tiyosiyanat, 1 mL sodyum tiyosülfat, 2 mL KOSKİ' ye giriş suyu, 2 mL DHDPE

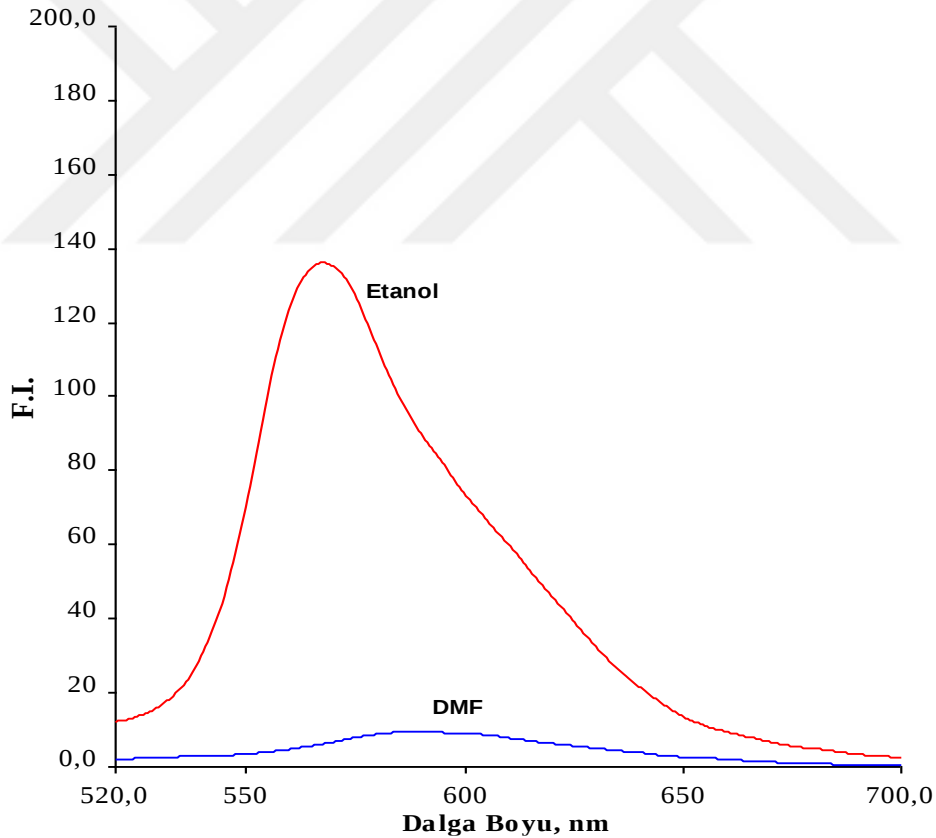
10^{-3} M, 1 mL tampon, 2 mL alüminyum derişimleri 0.027-0.27 ppm olacak şekilde standart alüminyum çözeltisi eklendi, pH 4.5 yapıp 20 mL ye ACN ile tamamlanarak belirlenen en uygun dalga boylarında standart ekleme metodu ile florimetrik tayinleri yapıldı. İçme suyunda diğer iyonların çok az miktarda ya da bulunmayacağı düşünüldüğünden ajansız tayin yapıldı. Fakat KOSKİ' ye giriş suyunda alüminyum dışındaki metalleri tutması açısından EDTA ile çalışma düşünüldü. EDTA alüminyumu tutup tutmadığını kontrol etmek amacıyla, 10^{-5} M EDTA çözeltisine 10^{-6} M alüminyum çözeltisi eklenerek floresans ölçümü yapıldı. KOSKİ' ye giriş suyunda amonyumtiyosiyanat ve sodyumtiyosülfat ajanları alüminyum derişiminin iki katı derişimde olacak şekilde kullanıldı.



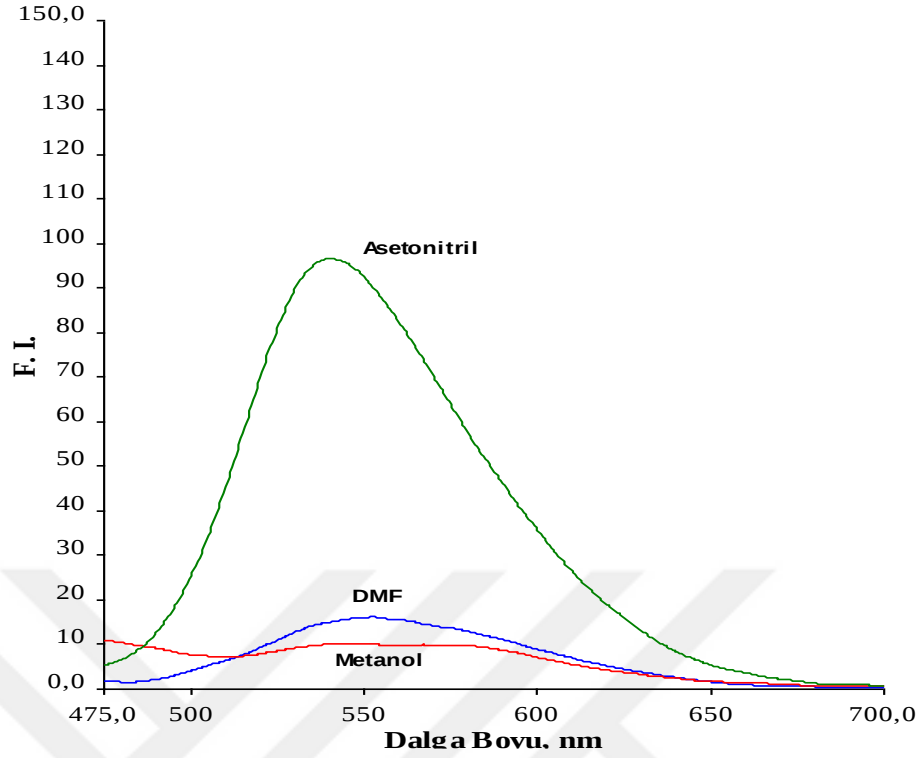
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1.Uyarma ve Emisyon Dalga Boylarının Belirlenmesi

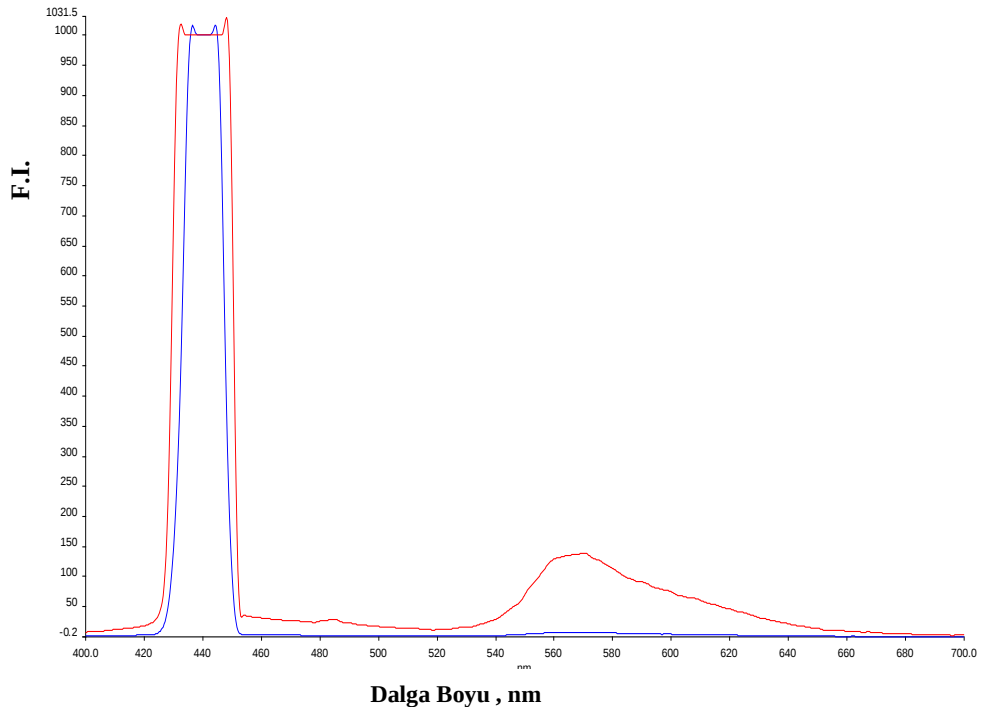
Belirlenen en uygun derişim ve çözücü ortamlarında, uyarma dalga boyu 200 - 400 nm aralığında 10'ar nm değıştirilerek her iki Schiff bazının ve bazı metal komplekslerinin emisyon spektrumları kaydedildi (Şekil 5.1-5.12). Alınan sonuçlara göre DHDPE' nin 10^{-4} M'lık ACN ortamındaki çözeltisinin en uygun ve alüminyum kompleksinin de maksimum floresans şiddeti verdiği gözlemlendi. DHDPE ve DHDPE-Al kompleksi için en uygun uyarma ve emisyon dalga boyları belirlendi. Buna görespektrumlarından dalga boyları, DHDPE için $\lambda_{uy} = 441.20$ nm, $\lambda_{em} = 542.25$ nm; DHDPE-Al kompleksi için $\lambda_{uy} = 280.59$ nm, $\lambda_{em} = 391.26$ nm olarak tespit edilmiştir.



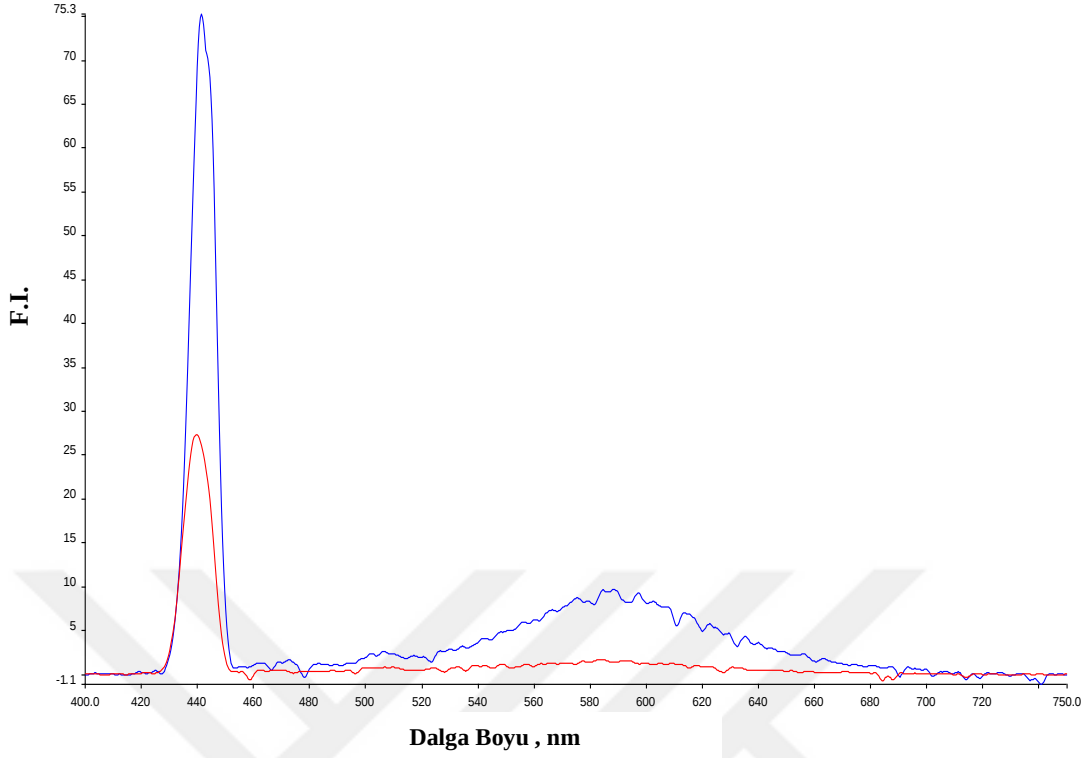
Şekil 5.1. DHDPB'nin etanol ve DMF ortamında emisyon spektrumları. Etanol ortamında, $\lambda_{uy} = 440.04$ nm, $\lambda_{em} = 567.93$ nm F.I.=136.11, DMF ortamında, $\lambda_{uy} = 460.44$ nm, $\lambda_{em} = 590.43$ nm F.I.= 9.82. [DHDPB] = 10^{-4} M.



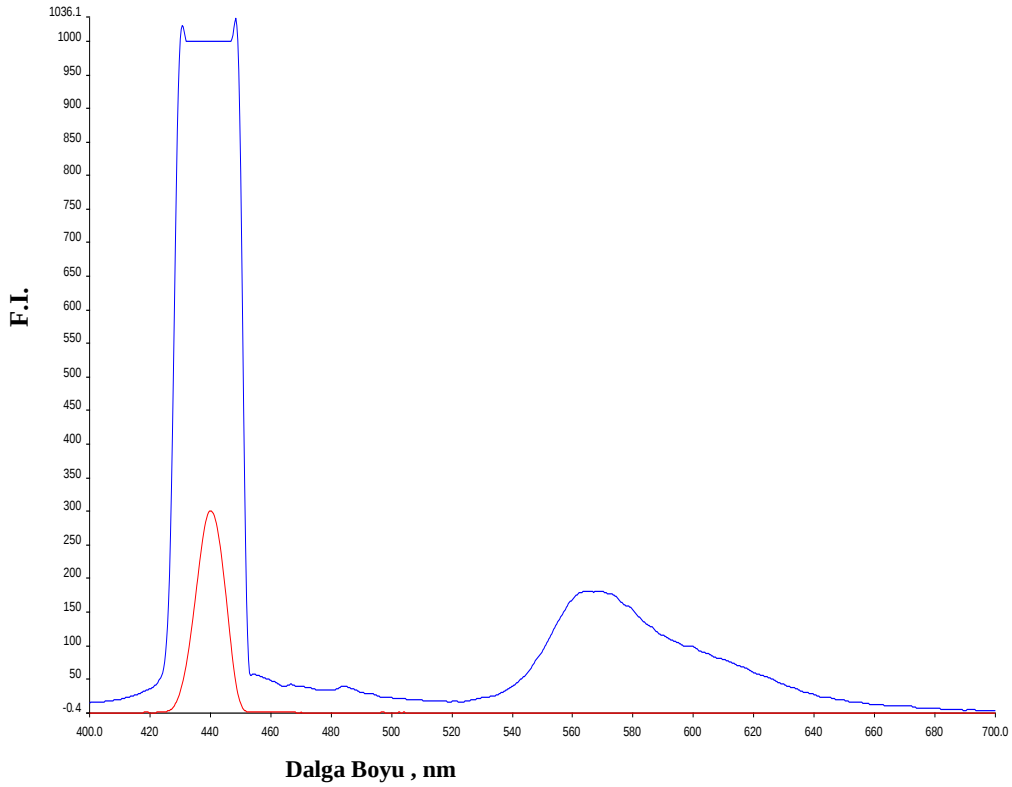
Şekil 5.2. DHDPE'nin asetonitril, metanol ve DMF ortamında emisyon spektrumları. Asetonitril ortamında, $\lambda_{uy} = 441.20$ nm, $\lambda_{em} = 542.25$ nm F.I.=96.38, metanol ortamında, $\lambda_{uy} = 441.20$ nm, $\lambda_{em} = 552.03$ nm F.I.=10.00, DMF ortamında, $\lambda_{uy} = 441.20$ nm, $\lambda_{em} = 552.03$ nm F.I.= 16.18. [DHDPE] = 10^{-4} M.



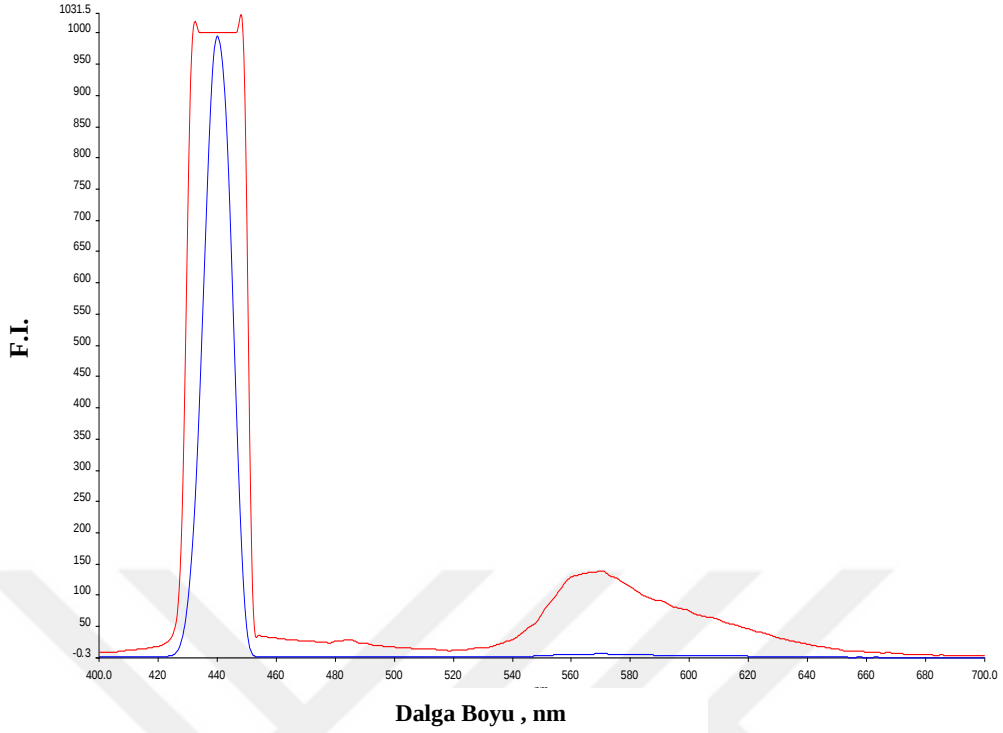
Şekil 5.3. DHDPB(F.I.=139.37) ve DHDPB-Co (F.I.=7.23) kompleksinin etanol ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 439.66$ nm, $\lambda_{em} = 570.02$ nm, [DHDPB] = 10^{-4} M, [Co²⁺] = 10^{-4} M.



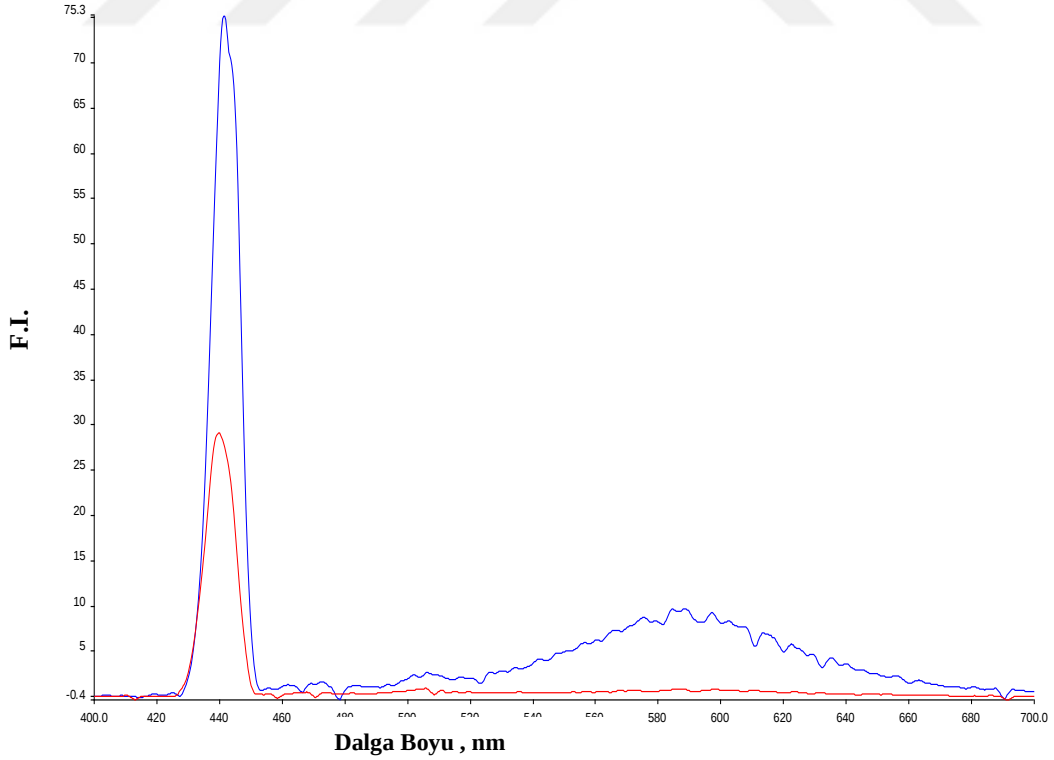
Şekil 5.4. DHPB (F.I.=9.74) veDHPB-Co (F.I.=1.40)kompleksinin DMF ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 441.33 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 570.02 \text{ nm}$, $[\text{DHPB}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$.



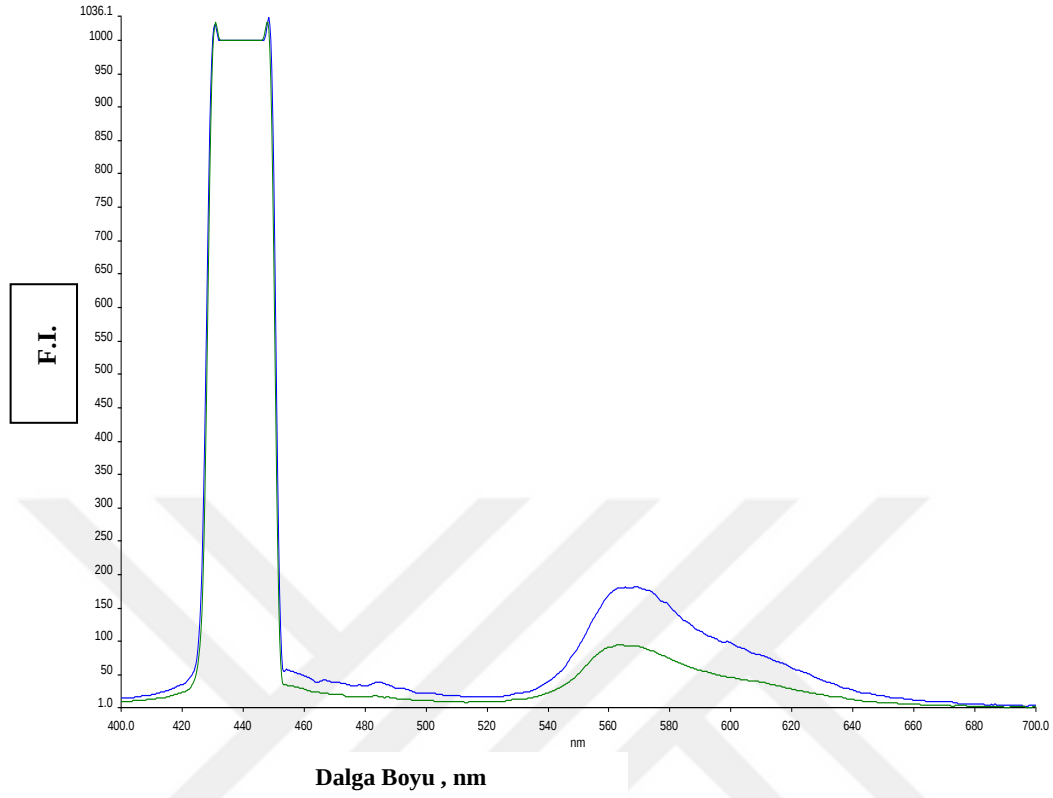
Şekil 5.5. DHPB (F.I.=181.67) veDHPB-Cu (F.I.=0.18)kompleksinin asetonitril ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 438.91 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 569.20 \text{ nm}$, $[\text{DHPB}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$.



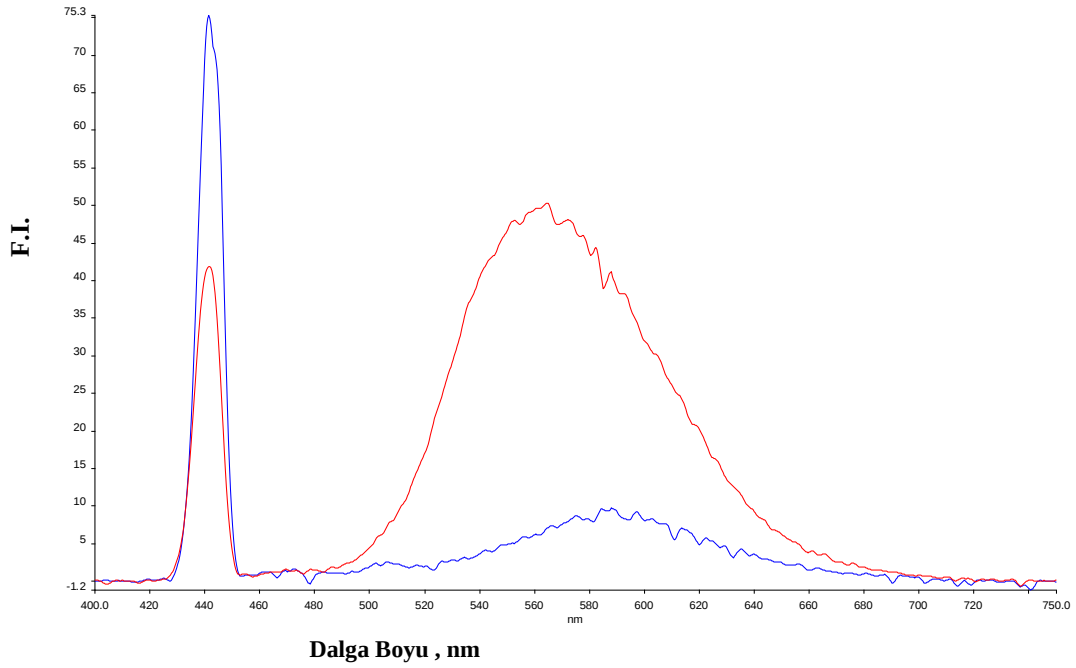
Şekil 5.6. DHDPPB (F.I.= 139.37) ve DHDPPB-Cu (F.I.=6.20) kompleksinin etanol ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 439.66\text{nm}$, $\lambda_{em} = 570.02\text{nm}$, $[\text{DHDPPB}] = 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4}\text{ M}$.



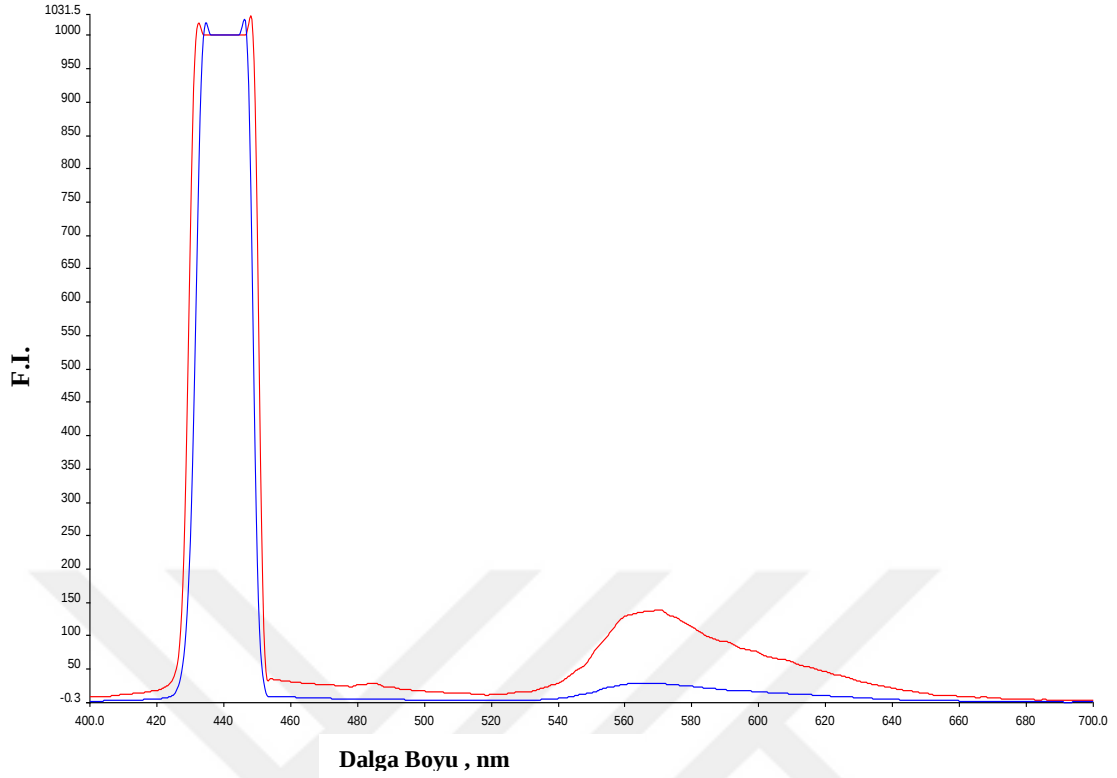
Şekil 5.7. DHDPPB (F.I.=9.74) ve DHDPPB-Cu (F.I.=0.79) kompleksinin DMF ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 441.33\text{nm}$, $\lambda_{em} = 588.15\text{ nm}$, $[\text{DHDPPB}] = 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4}\text{ M}$.



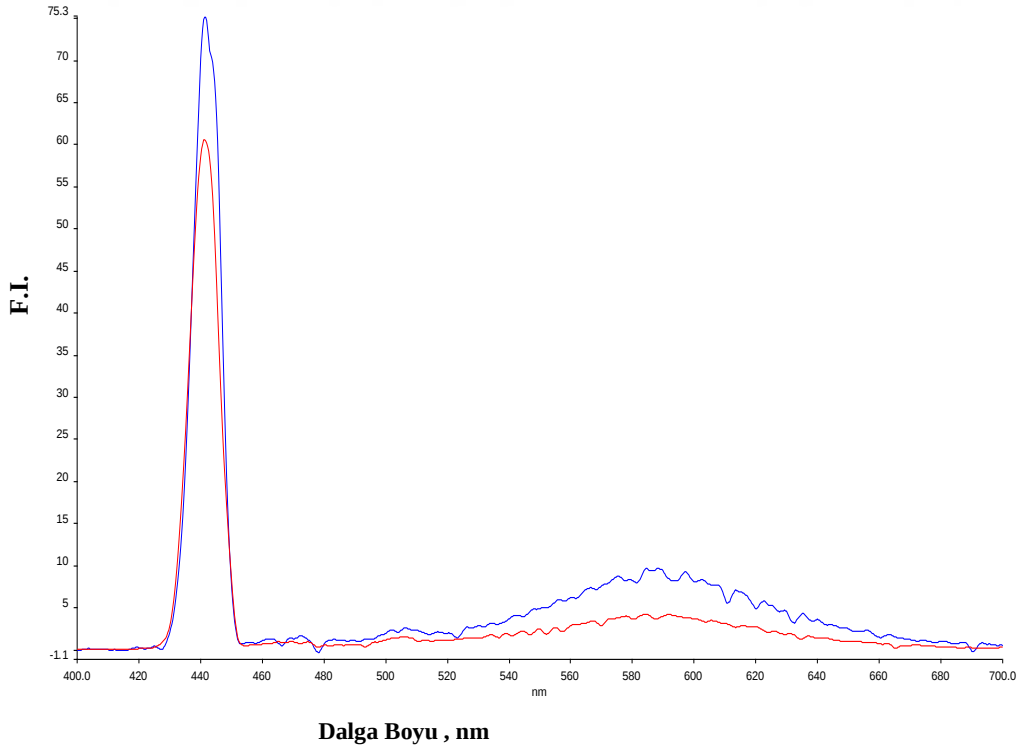
Şekil 5.8. DHDPPB (F.I.=181.67) ve DHDPPB-Zn (F.I.= 92.67) kompleksinin asetonitril ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 438.91$ nm, $\lambda_{em} = 569.20$ nm, $[DHDPPB] = 10^{-4}$ M, $[Zn^{2+}] = 10^{-4}$ M.



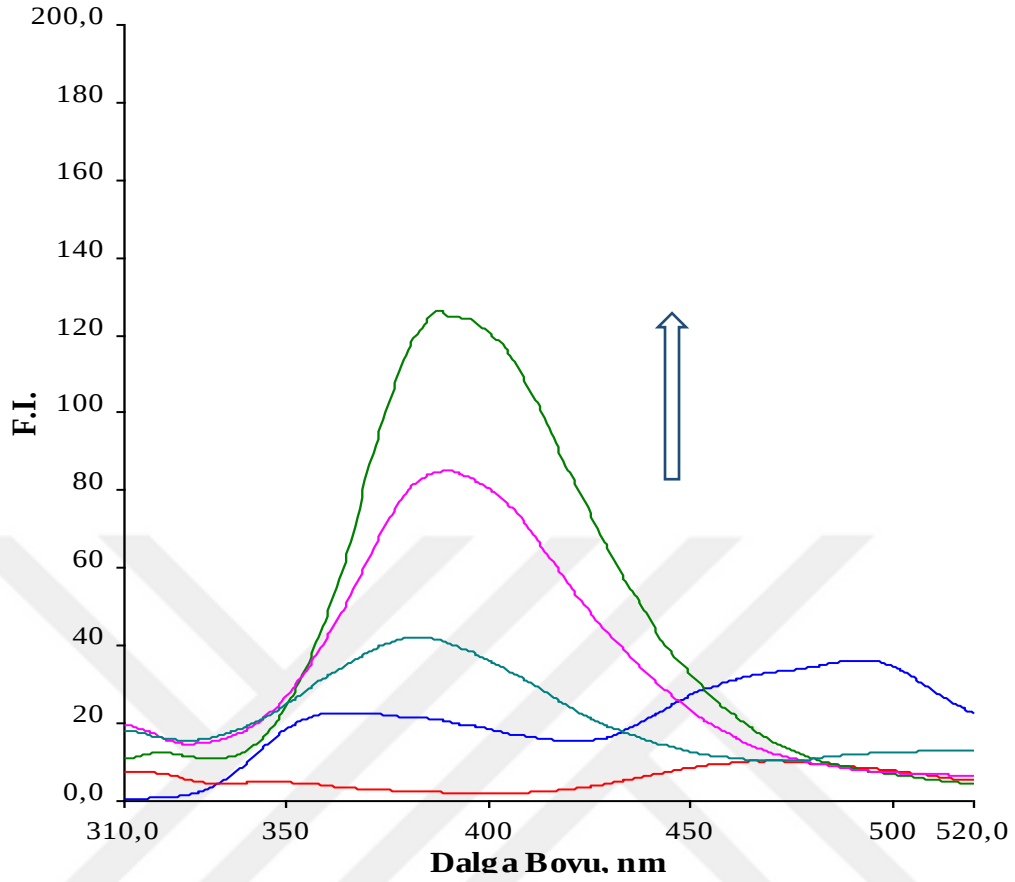
Şekil 5.9. DHDPPB (F.I.= 9.74) ve DHDPPB-Zn (F.I.= 41.16) kompleksinin DMF ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 441.33$ nm, $\lambda_{em} = 588.15$ nm, $[DHDPPB] = 10^{-4}$ M, $[Zn^{2+}] = 10^{-4}$ M.



Şekil 5.10. DHDPB (F.I.= 139.37) ve DHDPB-Ni (F.I.= 28.62) kompleksinin etanol ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 439.66$ nm, $\lambda_{em} = 570.02$ nm, [DHDPB] = 10^{-4} M, $[Ni^{2+}] = 10^{-4}$ M.



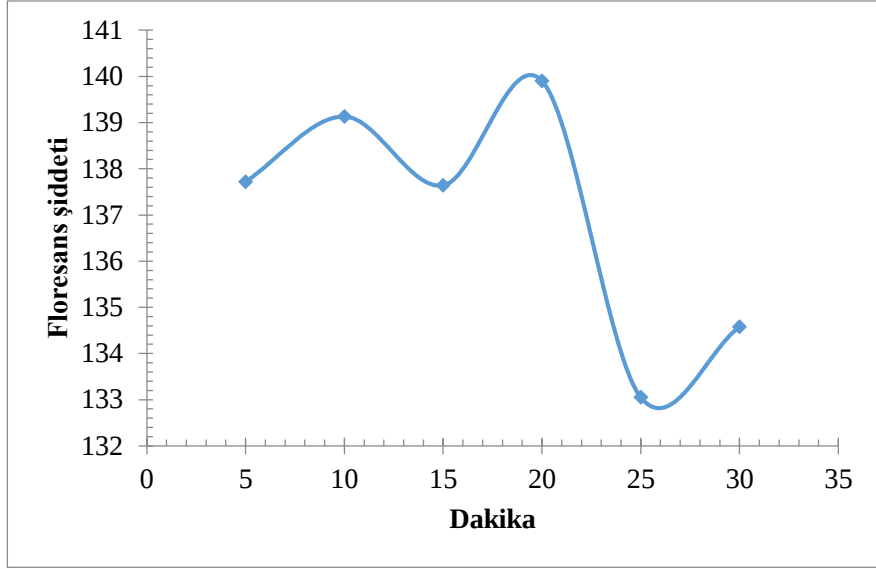
Şekil 5.11. DHDPB (F.I.= 9.74) ve DHDPB-Ni (F.I.= 3.72) kompleksinin DMF ortamında emisyon spektrumları. $\lambda_{uy} = 441.33$ nm, $\lambda_{em} = 588.15$ nm, [DHDPB] = 10^{-4} M, $[Ni^{2+}] = 10^{-4}$ M.



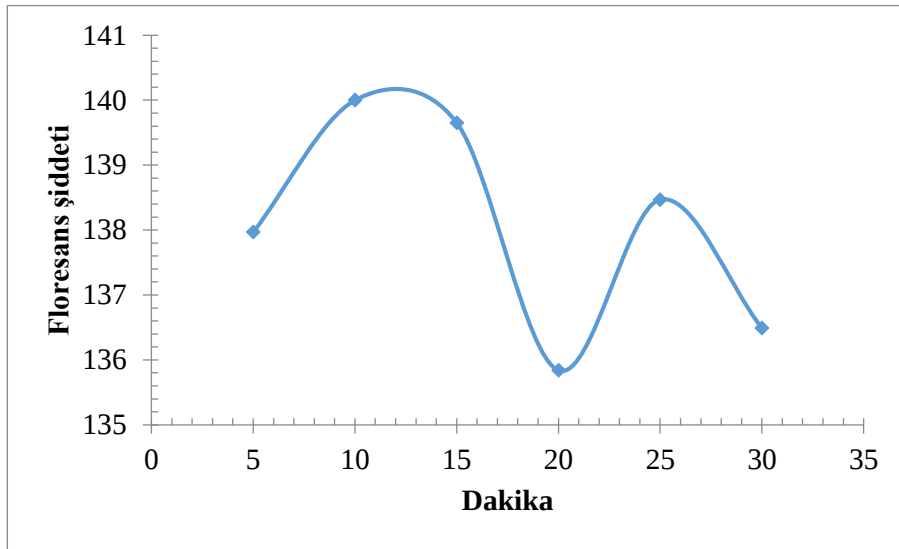
Şekil 5.12. Çeşitli alüminyum derişimlerinde DHDPE-Al kompleksinin emisyon spektrumları. pH= 4, ACN ortamı (F.I.= 2.17), $\lambda_{uy} = 280.59$ nm, $\lambda_{em} = 391.26$ nm, [DHDPE] = 10^{-4} M (F.I.= 20.20) , [Al³⁺]= 0.027(F.I.= 40.68), 0.27(F.I.= 85.11), 2.70(F.I.= 124.96) ppm.

5.2.Kompleks Oluşum Süresinin Belirlenmesi

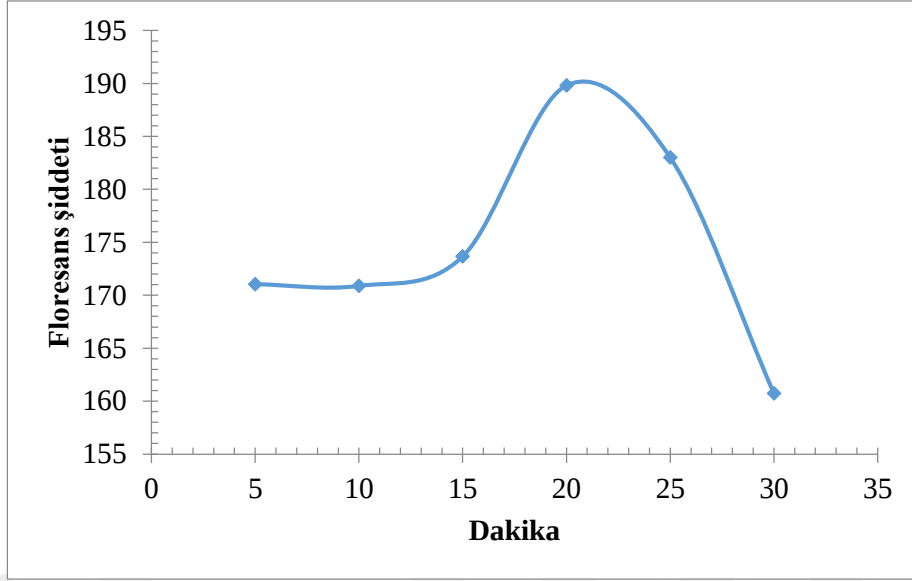
Belirlenen en uygun koşullarda, [Al³⁺] = 10^{-4} - 10^{-6} M aralığında herbir derişim için pH 4’deasetonitril ortamında, belirlenenuyarma ve emisyon dalga boylarında, DHDPE-Al kompleksi için en uygun oluşum süresini belirlemek amacıyla 5-30 dakika aralığında floresans şiddetleri okunup çizgisel grafik çizilmiştir (Şekil 5.13 - Şekil 5.23). En uygun kompleks oluşum süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir.



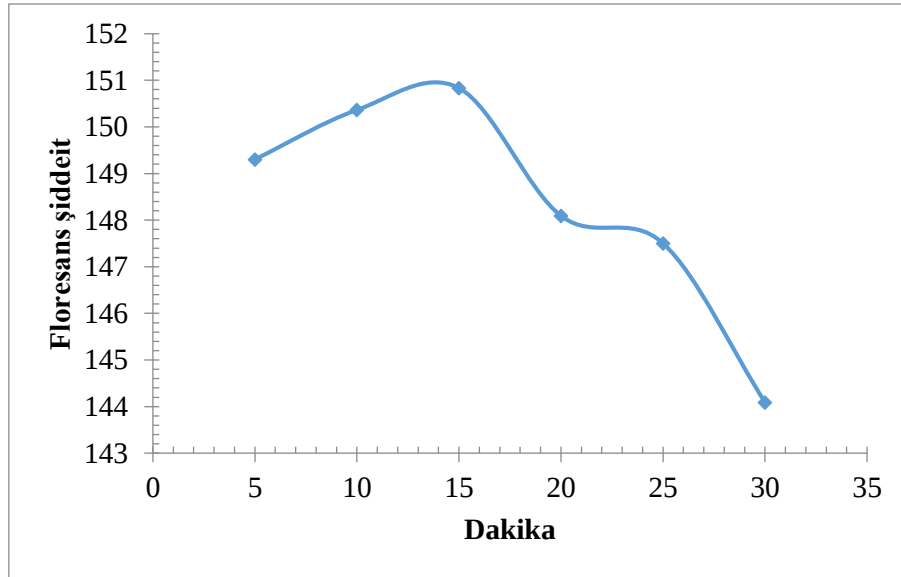
Şekil 5.13. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleks oluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} \text{ M}$, $[Al^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 482.51 \text{ nm}$).



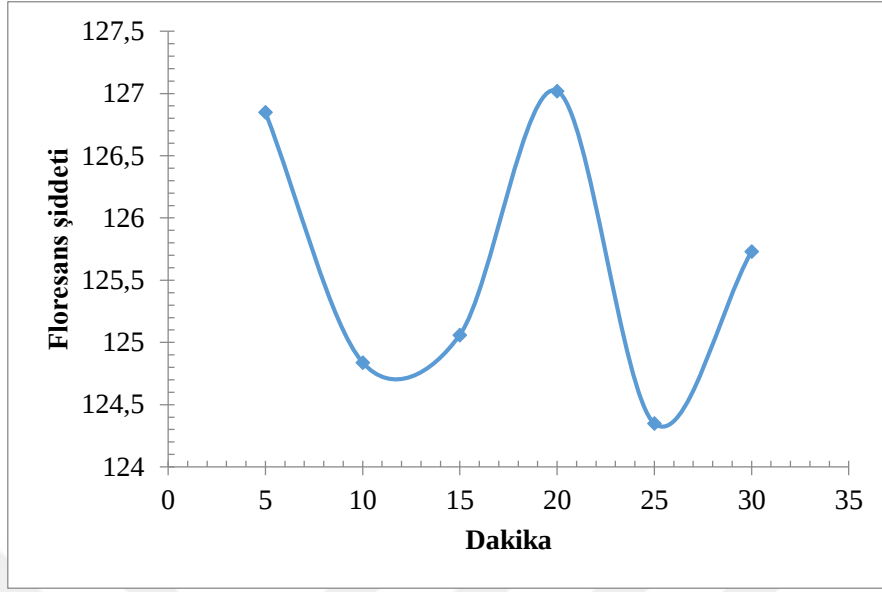
Şekil 5.14. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleks oluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} \text{ M}$, $[Al^{3+}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 479.81 \text{ nm}$).



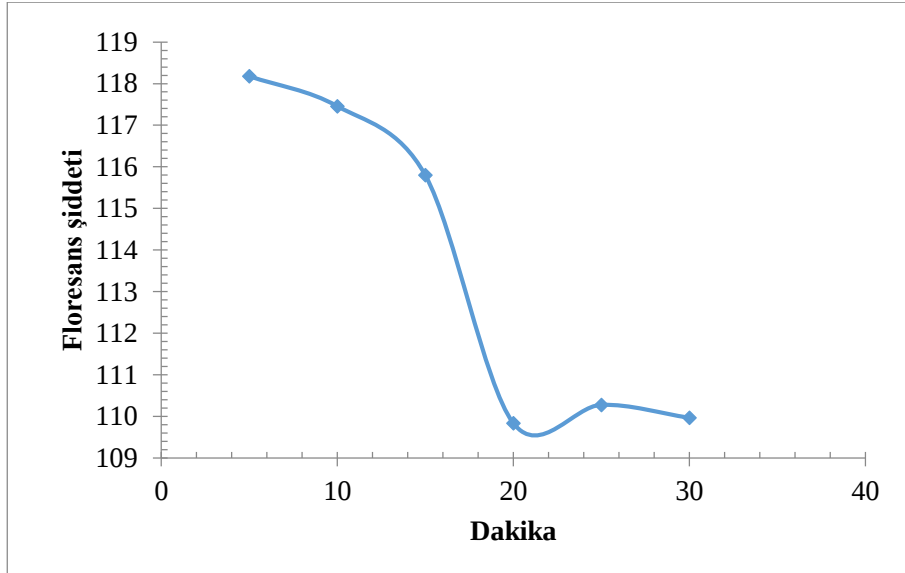
Şekil 5.15. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleksoluşumsüresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 6 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 480.59 \text{ nm}$).



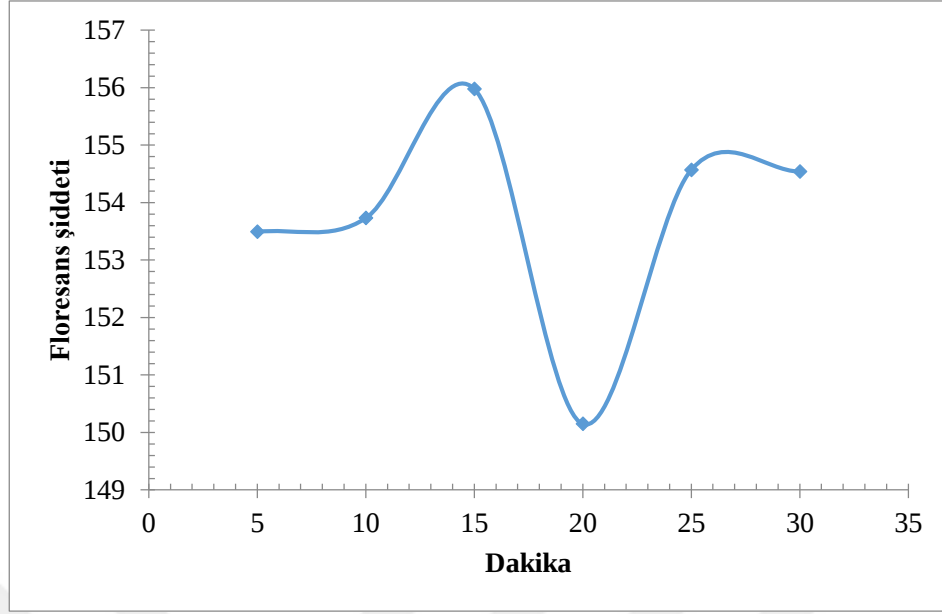
Şekil 5.16. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleksoluşumsüresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 4 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 481.87 \text{ nm}$).



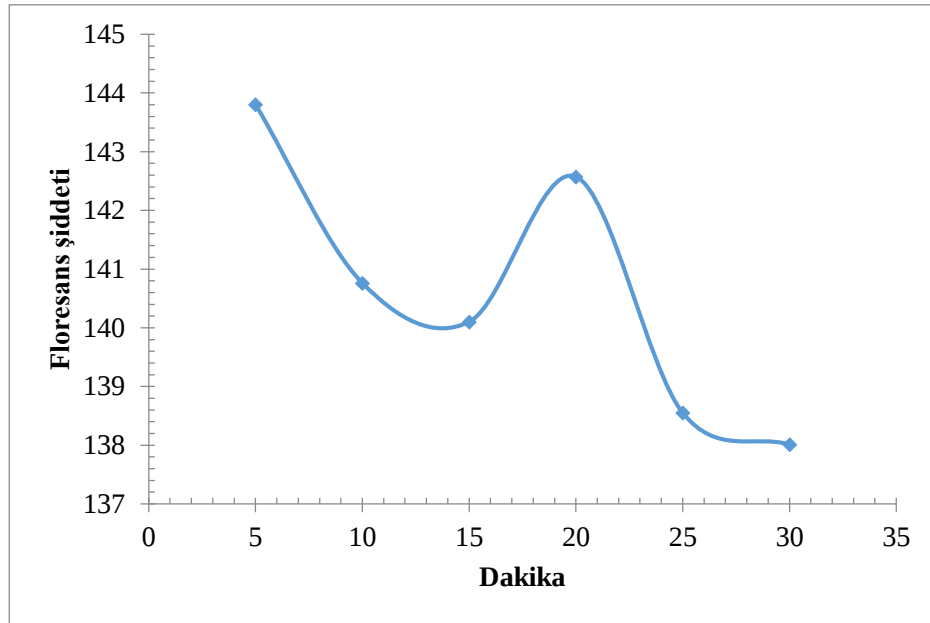
Şekil 5.17. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleksoluşumsüresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} \text{ M}$, $[Al^{3+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 483.16 \text{ nm}$).



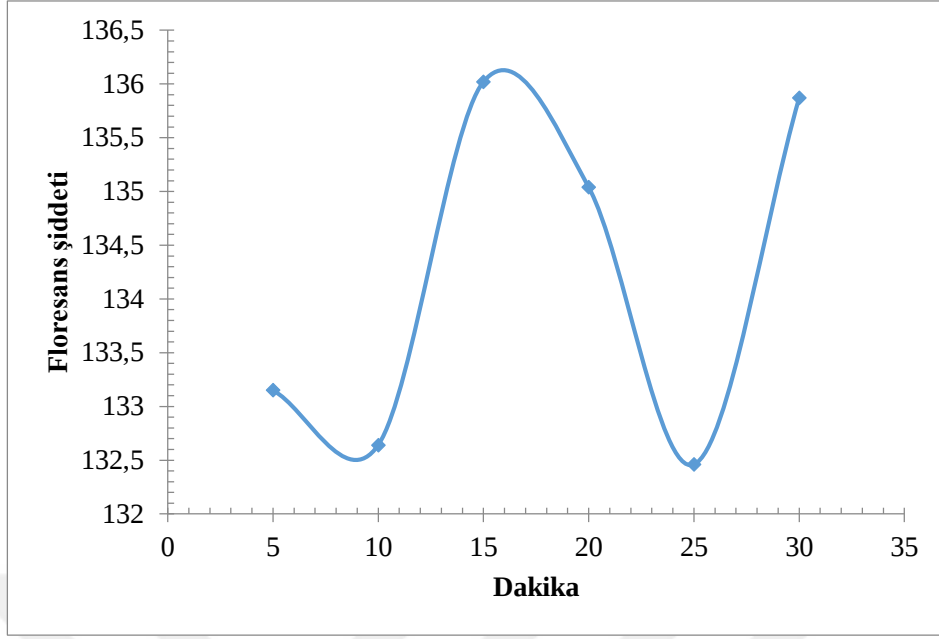
Şekil 5.18. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleksoluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} \text{ M}$, $[Al^{3+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 485.08 \text{ nm}$).



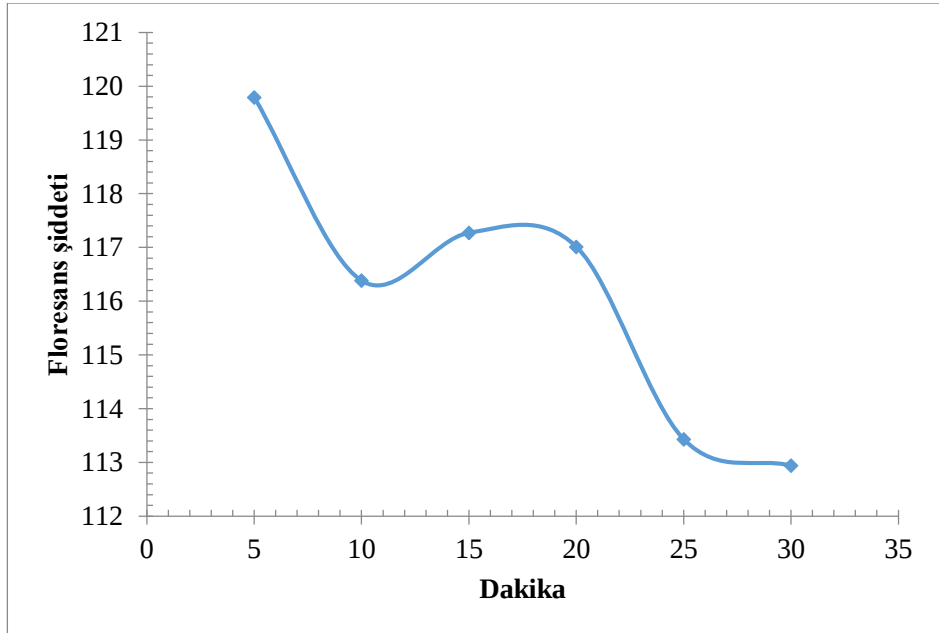
Şekil 5.19. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleks oluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 8 \cdot 10^{-6} M$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 nm$, $\lambda_{em} = 480.70 nm$).



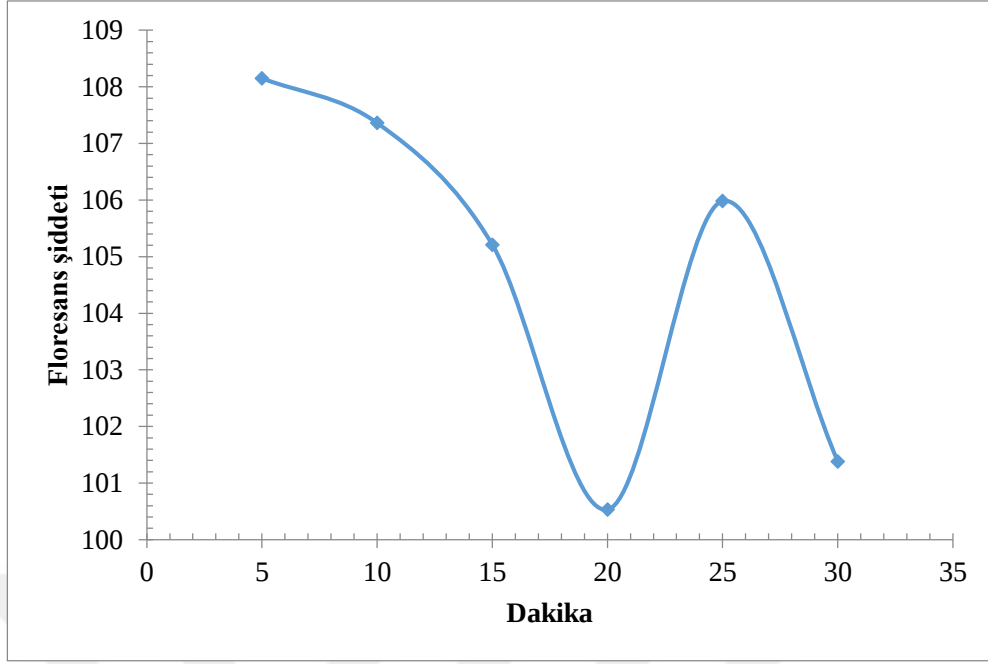
Şekil 5.20. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleks oluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 6 \cdot 10^{-6} M$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 nm$, $\lambda_{em} = 480.59 nm$).



Şekil 5.21. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleks oluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6} M$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 479.85 \text{ nm}$).



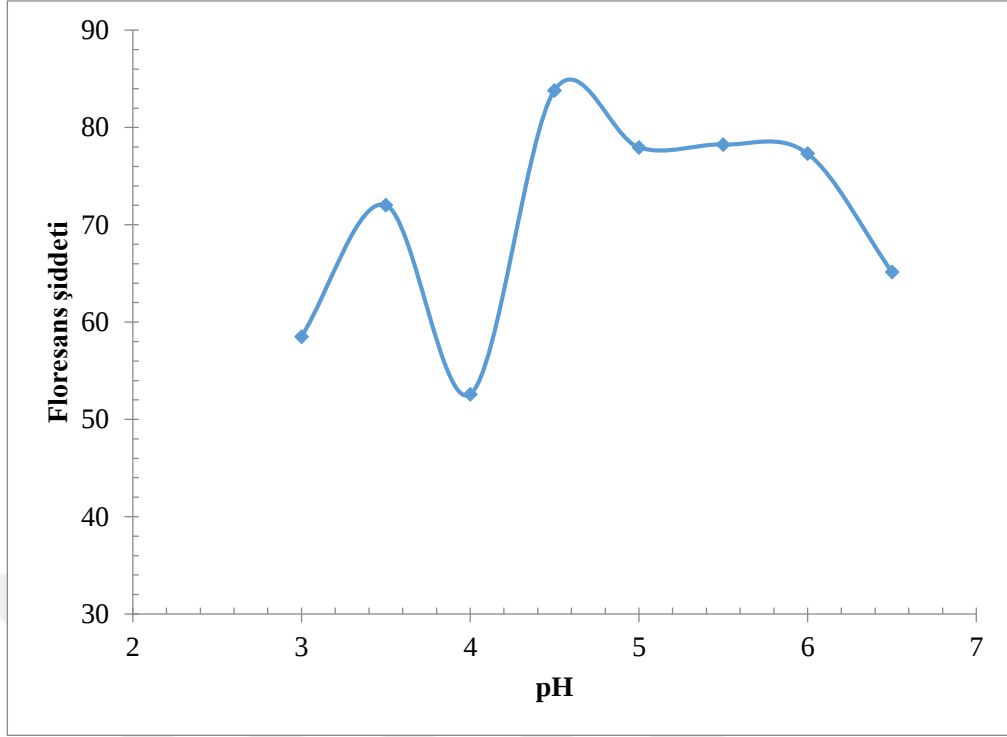
Şekil 5.22. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleks oluşum süresinin etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 2 \cdot 10^{-6} M$, $pH = 4$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 482.51 \text{ nm}$).



Şekil 5.23. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine farklı Al derişimlerinde kompleksoluşumsüresinin etkisi (Deney koşulları: [DHDPE] = 10^{-4} M, $[Al^{3+}] = 1.10^{-6}$ M, pH = 4, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 484.44$ nm).

5.3.Uygun pH'nın Belirlenmesi

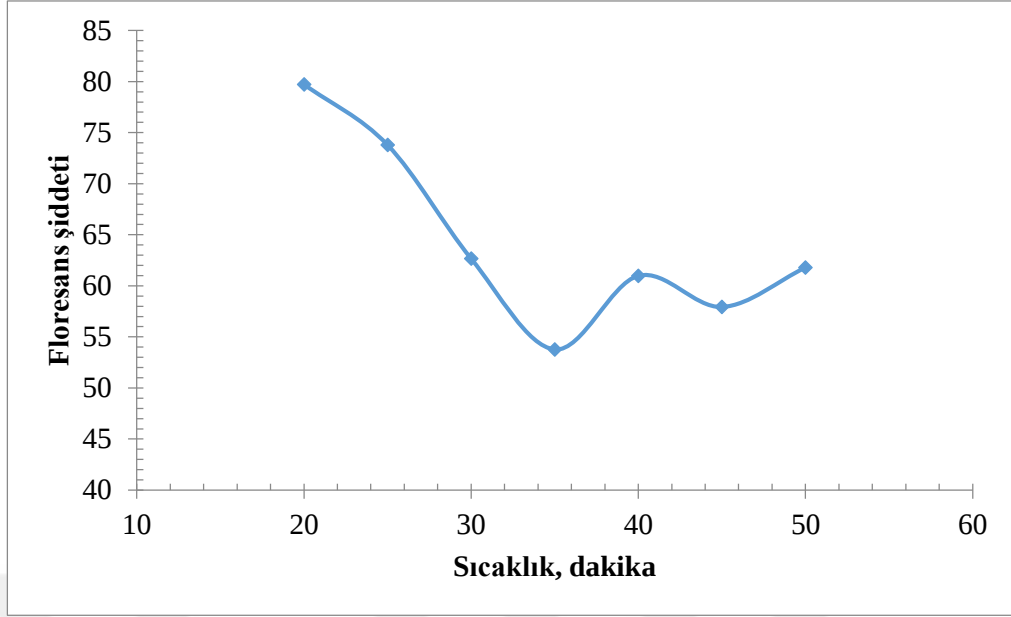
Belirlenen en uygun koşullarda, 10^{-5} M alüminyum derişiminde asetonitril ortamında, belirlenen uyarma ve emisyon dalga boylarında, DHDPE-Al kompleksininoluşumuiçin en uygun pH değerini belirlemek amacıyla pH 3-7 aralığındadeğiştirilerek floresans şiddetleri okunup çizgisel grafik çizilmiştir (Şekil 5.24). Grafikten de görüldüğü gibi pH 6'dan sonra floresans şiddetinde belirgin bir azalma olmuştur. pH 7'de çözeltide çökme gözlemlenmiştir. Bunun sebebi pH 6'dan sonra alüminyum hidroksitin çökmeye başlamasıdır. Bu nedenle DHDPE-Al kompleksi için en uygun pH 4.5 olarak belirlenmiştir.



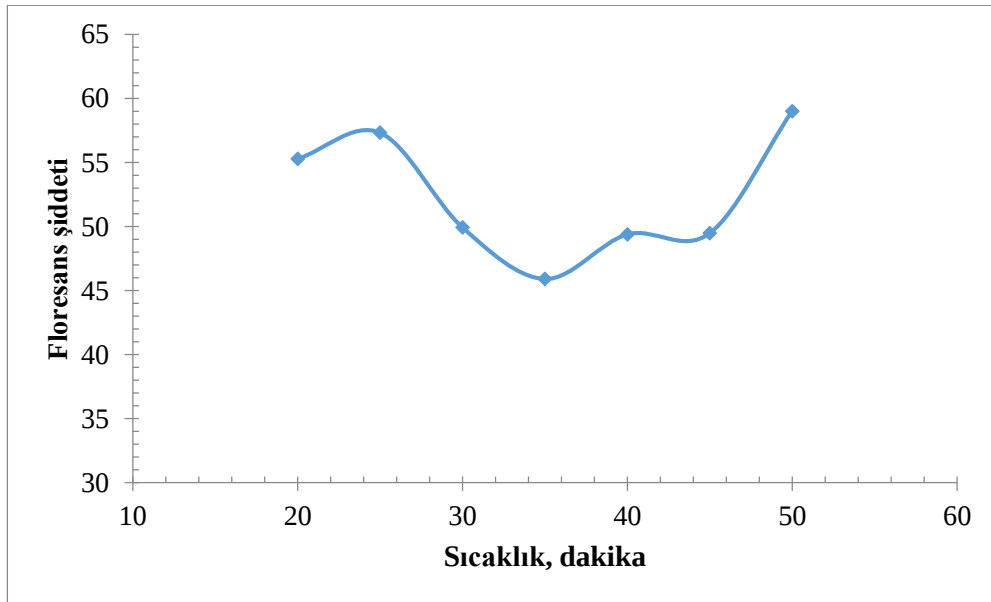
Şekil 5.24. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine pH'nın etkisi (Deney koşulları: [DHDPE] = 10^{-4} M, $[Al^{3+}] = 1.10^{-5}$ M, dk = 20, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).

5.4.Kompleks Oluşumuna Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

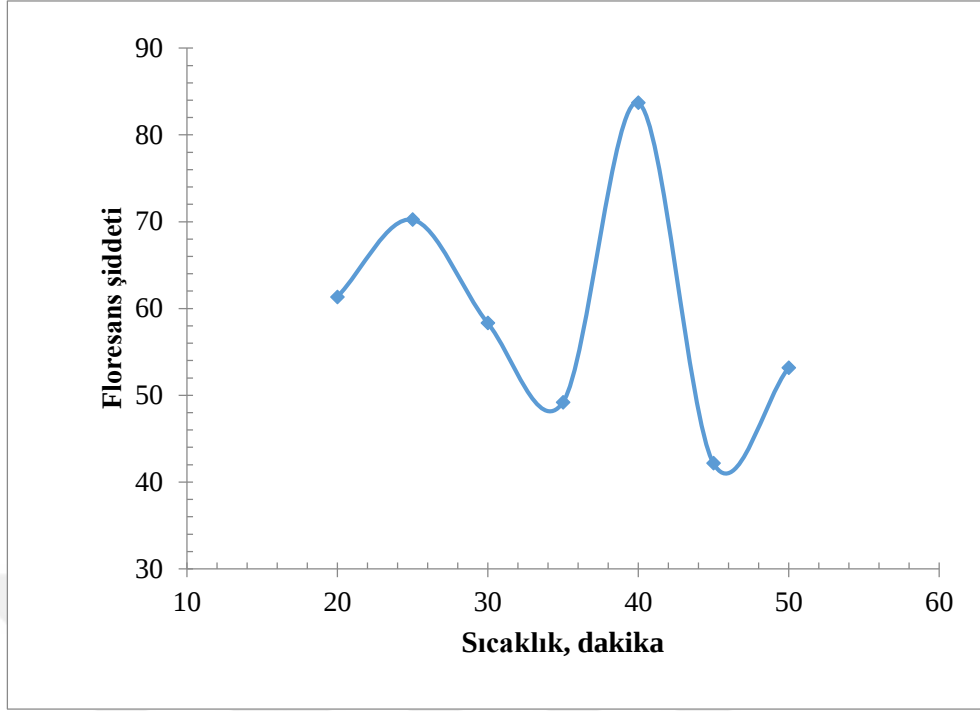
Belirlenen en uygun koşullarda, $[Al^{3+}] = 10^{-4} - 10^{-6}$ M aralığında herbir derişim için pH 4.5'de asetonitril ortamında, belirlenen uyarma ve emisyon dalga boylarında, DHDPE-Al kompleksi için en uygun oluşum sıcaklığını belirlemek amacıyla 20-50°C sıcaklık aralığında 5'er birim değiştirilerek floresans şiddetleri okunup çizgisel grafik çizilmiştir (Şekil 5.25 - Şekil 5.35). En uygun kompleks sıcaklığı 25°C olarak belirlenmiştir.



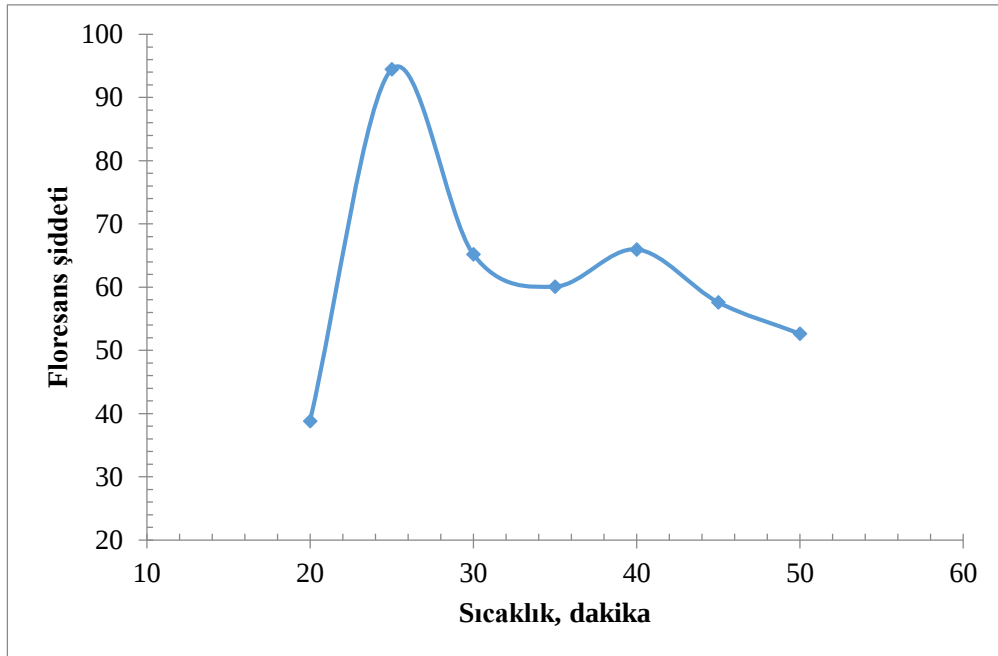
Şekil 5.25. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4}$ M, $[Al^{3+}] = 1.10^{-4}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



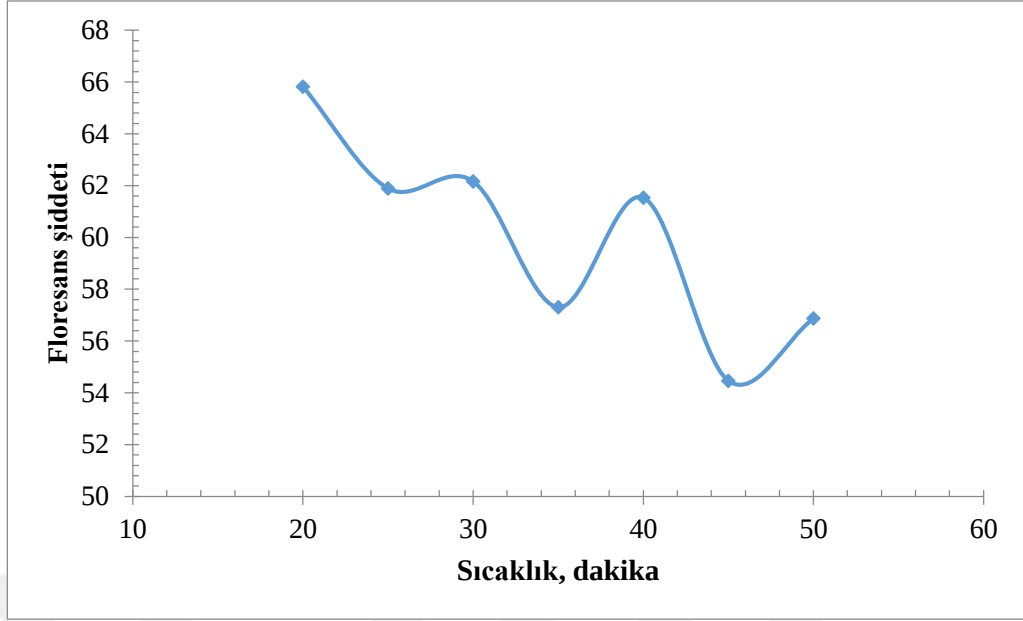
Şekil 5.26. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4}$ M, $[Al^{3+}] = 8.10^{-5}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



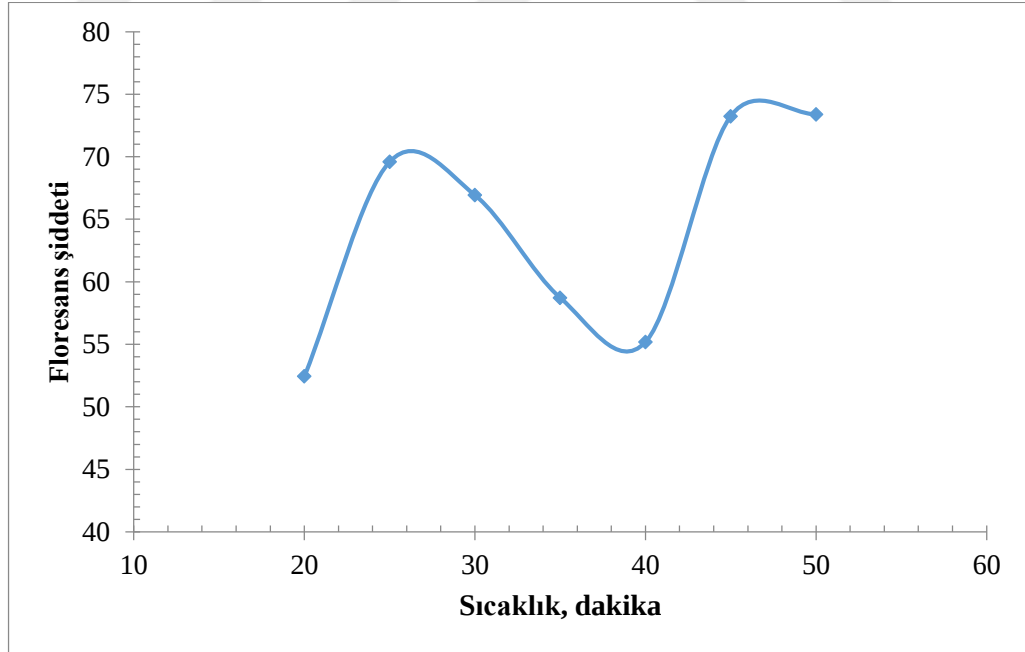
Şekil 5.27. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4} M$, $[Al^{3+}] = 6 \cdot 10^{-5} M$, $dk = 20$, $pH=4.5$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 nm$, $\lambda_{em} = 481.87 nm$).



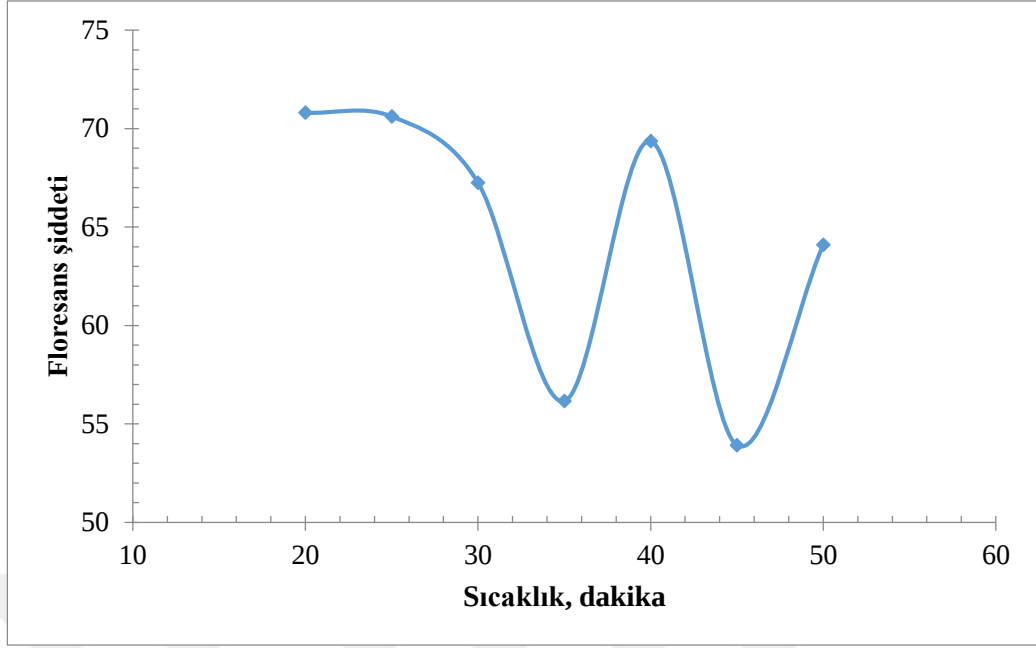
Şekil 5.28. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-5} M$, $[Al^{3+}] = 4 \cdot 10^{-5} M$, $dk = 20$, $pH=4.5$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59 nm$, $\lambda_{em} = 481.87 nm$).



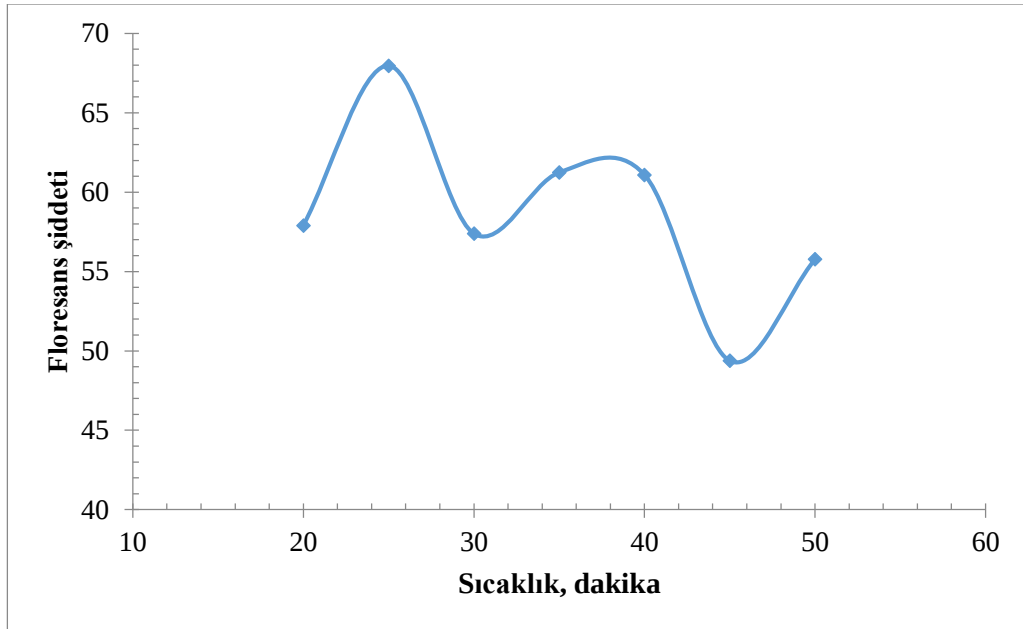
Şekil 5.29. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: [DHDPE] = 10^{-4} M, $[Al^{3+}] = 2.10^{-5}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



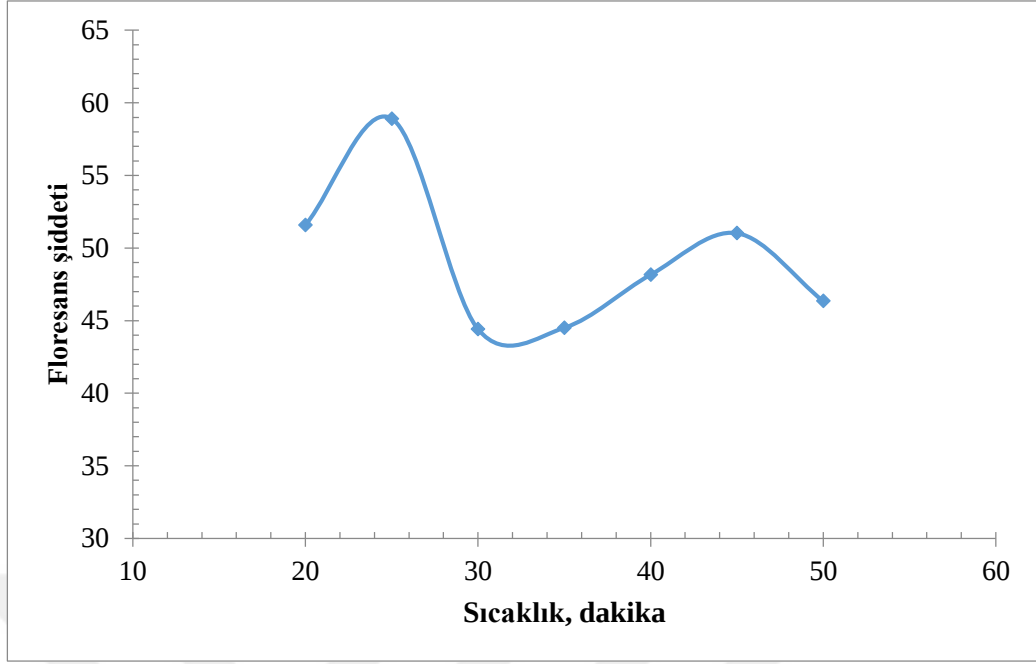
Şekil 5.30. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: [DHDPE] = 10^{-4} M, $[Al^{3+}] = 1.10^{-5}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



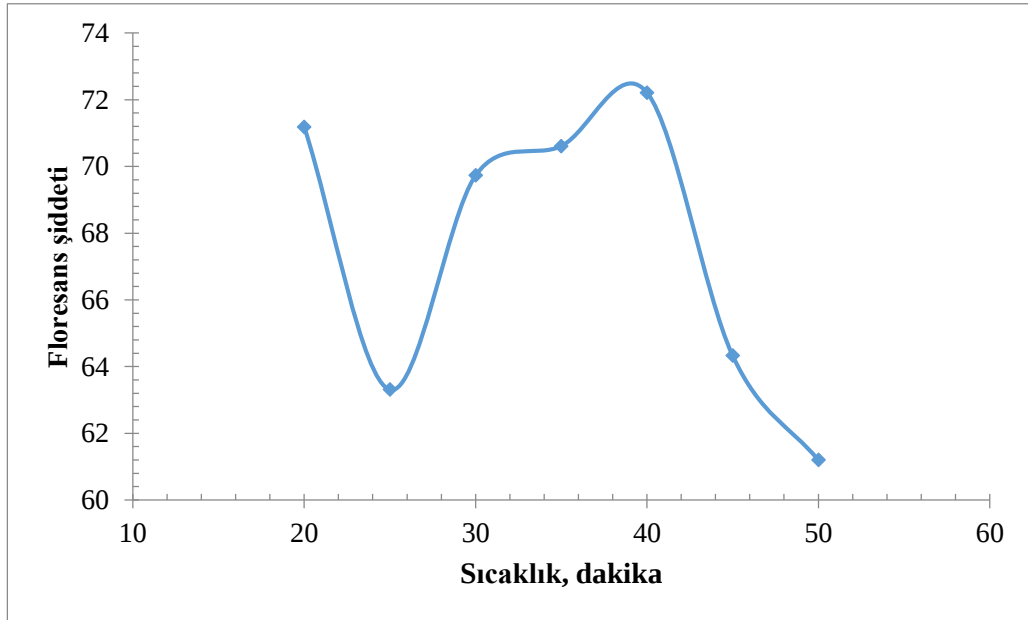
Şekil 5.31. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4}$ M, $[Al^{3+}] = 8 \cdot 10^{-6}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



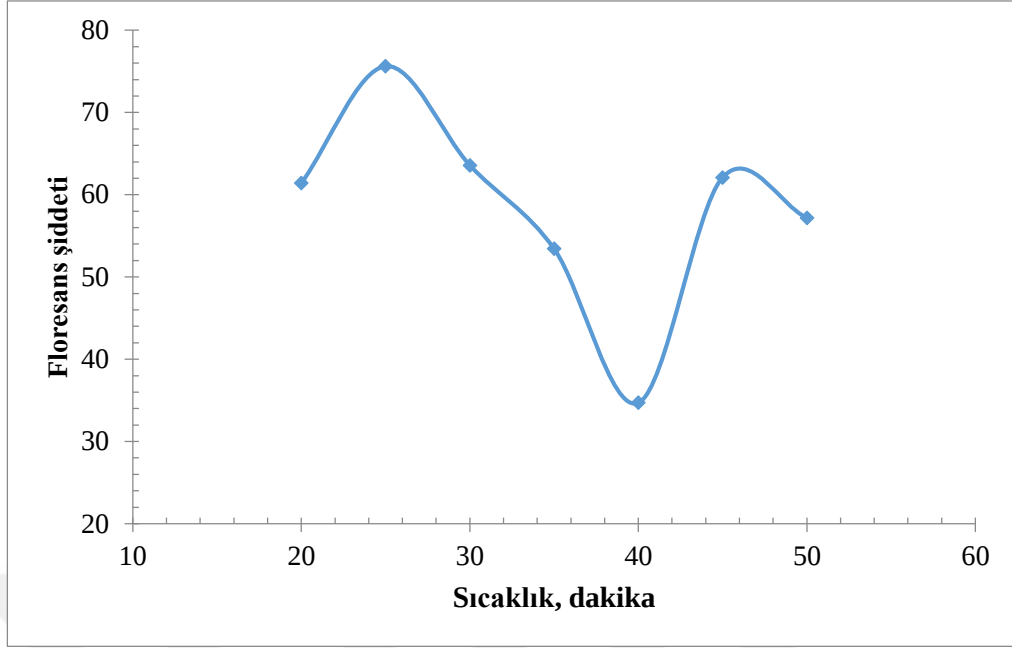
Şekil 5.32. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4}$ M, $[Al^{3+}] = 6 \cdot 10^{-6}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



Şekil 5.33. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4}$ M, $[Al^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



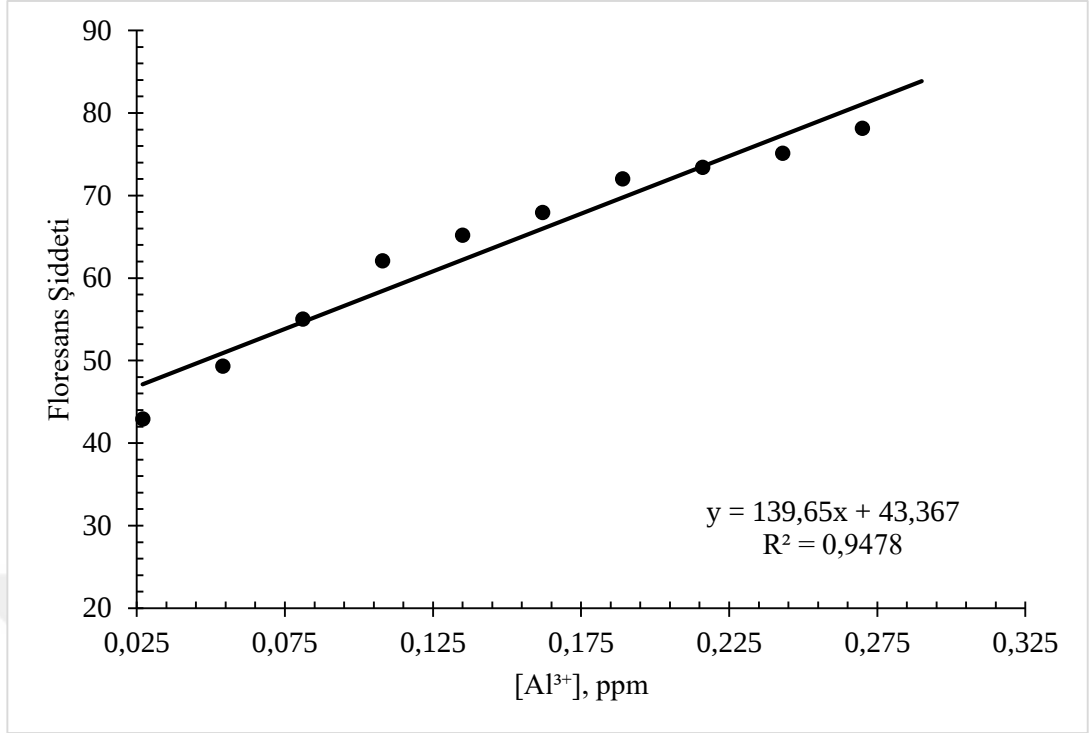
Şekil 5.34. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: $[DHDPE] = 10^{-4}$ M, $[Al^{3+}] = 2 \cdot 10^{-6}$ M, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).



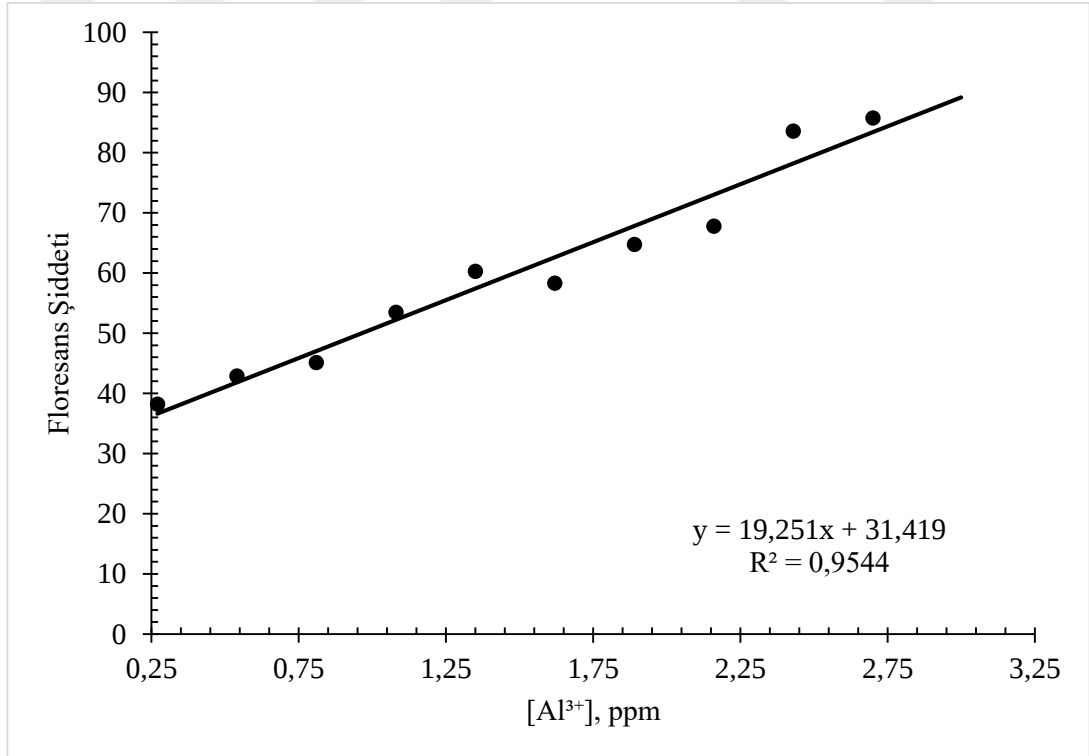
Şekil 5.35. DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetine sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: [DHDPE] = 10^{-4} M, $[Al^{3+}] = 1.10^{-6}$ M, dk = 20, pH=4,5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).

5.5.Kompleksin Floresans Şiddetine Alüminyum Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi

Belirlenen en uygun koşullarda, 25°C ve pH 4.5’de asetonitril ortamında, belirlenen uyarma ve emisyon dalga boylarında DHDPE kullanılarak alüminyumun florimetrik tayininin yapılabilmesi amacıyla 10^{-4} - 10^{-6} M derişim aralığında alüminyumun florimetrik tayininin yapılabilmesi amacıyla kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Floresans şiddeti ile derişim arasındaki doğrusal ilişki ancak belli bir derişime kadar söz konusu olduğundan geniş bir aralıkta tek bir kalibrasyon eğrisinin çizilmesi mümkün olmamıştır. Bunun için, DHDPE -Al kompleksinin 0.027-0.27 ve 0,27-2,70 ppm aralığında alüminyum içeren ve en uygun koşullarda hazırlanan çözeltilerinin 358.59 nm uyarma dalga boyu ve 481.87 nm emisyon dalga boyunda floresans şiddetleri ölçülerek, alüminyum derişimine karşı grafiğe geçirilerek iki ayrı kalibrasyon grafiği çizilmiştir, Şekil 5.36-5.37. Schiff bazının kompleks için belirlenen uyarma ve emisyon dalga boylarında az da olsa floresans şiddetine sahip olmasından ve bu floresans şiddetinin sıfırlanmasının mümkün olmamasından dolayı kalibrasyon grafikleri sıfırdan geçmemektedir. Bu kayma belirlenen deney koşullarında DHDPE’nin floresans şiddetine eşittir.



Şekil 5.36.DHDPE-Al kompleksinin kalibrasyon grafiği (Deney koşulları:[DHDPE] = 10^{-4} M, [Al³⁺] = 0.027-0.27 ppm, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, λ_{uy} = 358.59 nm, λ_{em} = 481.87 nm).



Şekil 5.37.DHDPE-Al kompleksinin kalibrasyon grafiği (Deney koşulları:[DHDPE] = 10^{-4} M, [Al³⁺] = 0.27-2.70 ppm, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, λ_{uy} = 358.59 nm, λ_{em} = 481.87 nm).

5.6.Yabancı İyonların Etkisinin Belirlenmesi

Pekçok metal iyonu ile Schiff bazları kompleks oluşturduğu ve alüminyumun da pekçok anyonla etkileşmesi sebebiyle önerilen spektrofotometrik alüminyum tayin yöntemine çeşitli iyonların bozucu etki yapıp yapmadıkları incelenmiş ve bazı türlerin etkisini minimuma indirme yolları da araştırılmıştır. Çizelge 5.1'deki iyonların alüminyum tayinine etkisini incelemek amacıyla 0.027 ppm'lik alüminyum içeren kompleks çözeltilerine, derişimi, bu çözeltilerin derişiminin 1000, 100, 10, 1 ve 0,1 olacak şekilde söz konusu iyonların çözeltileri ilave edilerek kompleksin floresans şiddetindeki değişimler belirlendi. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Alüminyumun florimetrik tayininde çeşitli iyonların etkisi (Deney koşulları: [DHDPE] = 10^{-4} M, $[Al^{3+}] = 0.027$ ppm, $dk = 20$, $pH=4.5$, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm).

TOLERANS ORANI, (m/m)*	YABANCI İYONLAR	BOZUCU ETKİLERİ ÖNLEYEN REAKTİFLER
> 1000	Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+}	Co^{2+} için tiyosiyanat (~500ppm)
1000	Na^{+} , Fe^{2+} , K^{+}	Fe^{3+} için askorbat (100ppm) veya o-fenantrolin (150ppm)
100	CrO_4^{2-} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Cu^{2+} için tiyoüre (1400ppm) veya tiyosülfat (75ppm)

*Yabancı iyonların tolerans limitleri, yabancı iyonun alüminyuma mol oranı olarak verilmiştir.

Alüminyum tayini yapılan sularda bulunma olasılığı olan türlerin, alüminyum tayini üzerine etkilerinin oldukça az olduğu Çizelge 5.1'de görülmektedir. Bu nedenle, geliştirilen bu yöntemin sularda alüminyum tayini için kullanılabileceği söylenebilir. Alüminyum tayini yapılan sularda bulunma olasılığı olan, Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ve F^{-} gibi bazı bozucu iyonların bozucu etkilerinin giderilmesi amacıyla çeşitli reaktifler denenmiş ve kobalt (II)'nin etkisinin tiyosiyanat ile, bakır (II) 'nin etkisinin tiyosülfat ve tiyoüre ile, demir(III)'ün etkisinin o-fenantrolin ve askorbat ile, florürün etkisinin ise berilyum sülfat

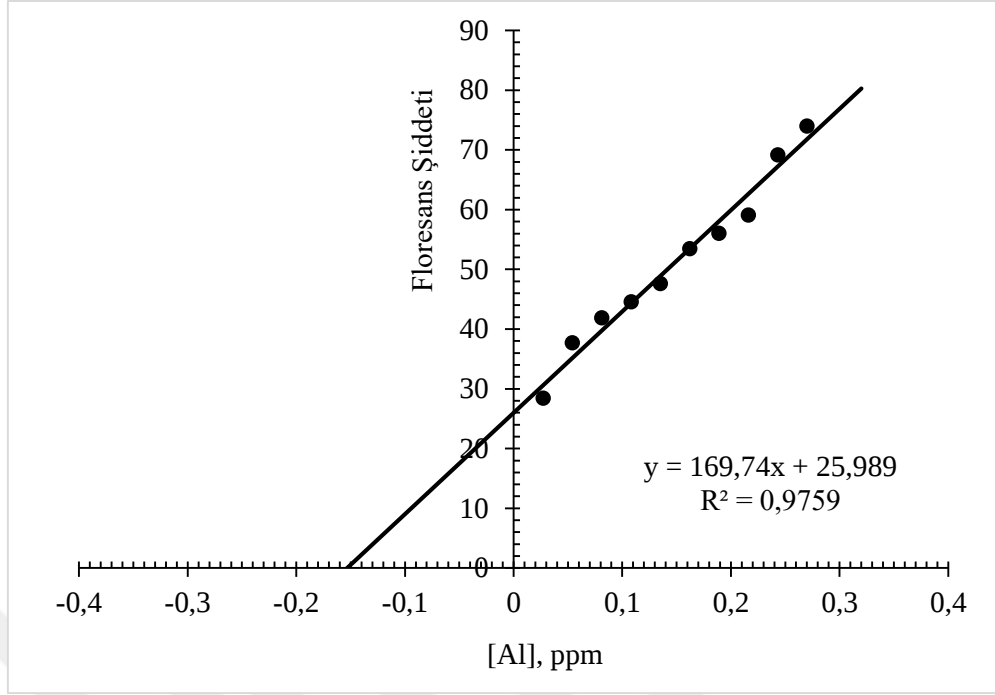
ile giderilebileceği görülmüştür. Bu çalışma süresince diğer iyonların etkilerini gidermek için uygun reaktifler buluna/mamıştır.

5.7.Belirlenen En Uygun Koşullar

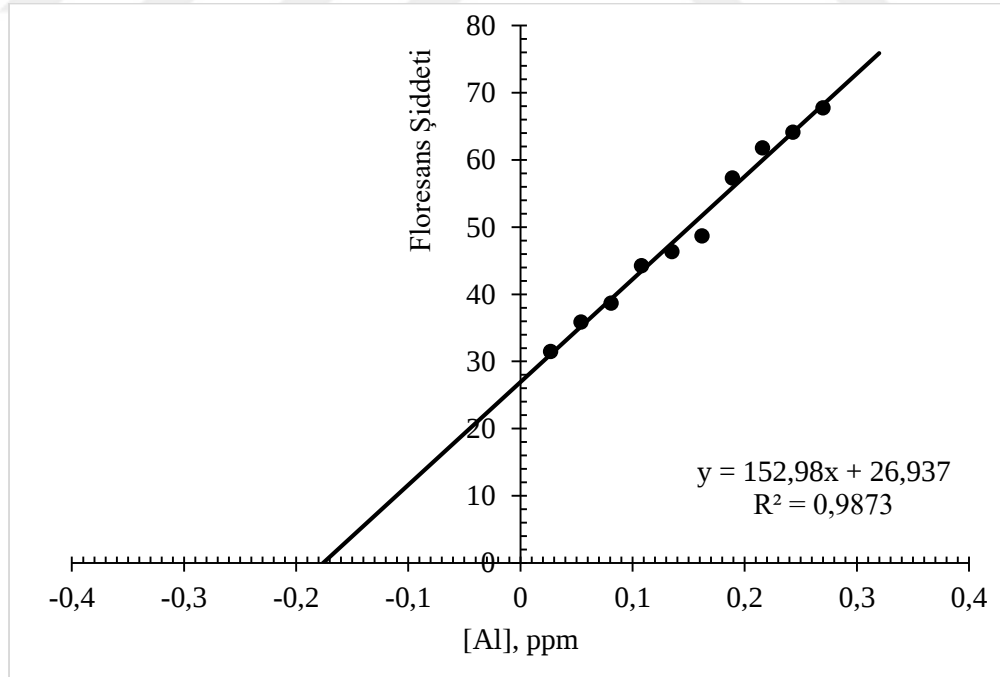
Uyarma dalga boyu	358.59 nm
Emisyon dalga boyu	481.87 nm,
En uygun DHDPE derişimi	1×10^{-4} M
En uygun pH	4.5
En uygun çözücü ortamı	ACN ortamı
Kompleks oluşum sıcaklığı	25°C
Kompleks oluşum süresi	20 dakika
Doğrusal Al derişim aralığı	0.027-0.27 ve 0.27-2.70 ppm

5.8.Su Numunelerinde Alüminyum Tayini

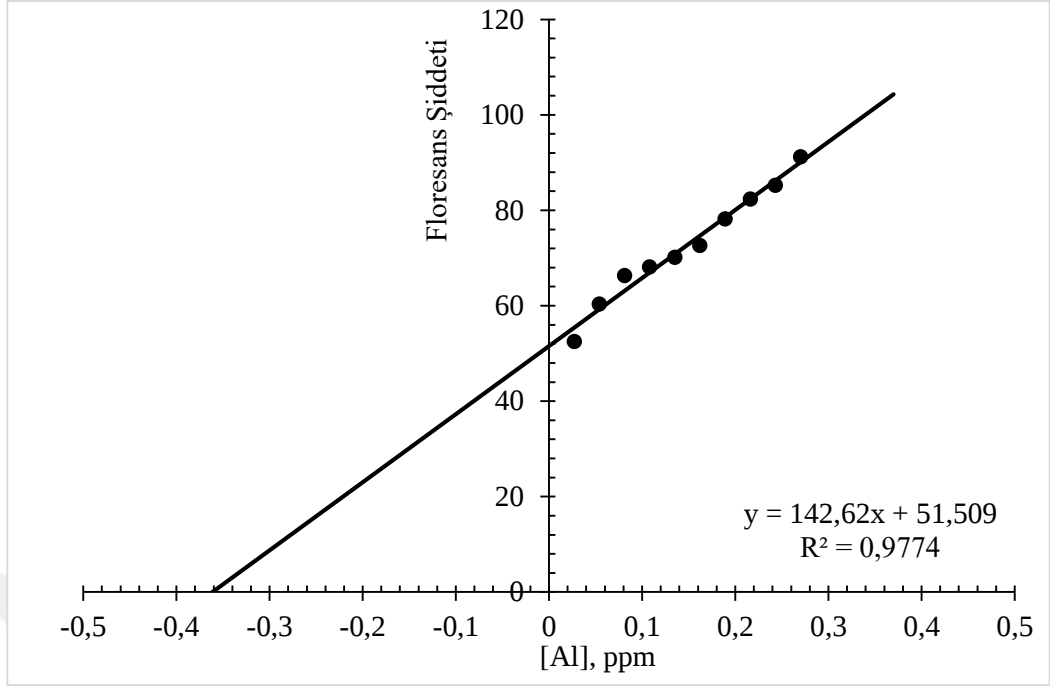
Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı musluk suyu, Selçuklu ilçesi Musalla Bağları Mezarlığı çeşme suyu, Meram ilçesindeki dere suyu ve KOSKİ' ye giriş suyunda geliştirilen florimetrik yöntem uygulandı. Uygun deneysel işlemlerle hazırlanan su örneklerinin, belirlenen en uygun koşullarda $\lambda_{uy} = 358.59$ nm ve $\lambda_{em} = 481.87$ nmdalga boylarında standart ekleme metodu ile florimetrik tayinleri yapıldı. Ayrıca KOSKİ' ye giriş suyunda alüminyum dışındaki metalleri tutması açısından EDTA ile çalışma düşünüldü. EDTA'nın alüminyum tutup tutmadığını kontrol etmek amacıyla, 10^{-5} M EDTA çözeltisine 10^{-6} M alüminyum çözeltisi eklenerek floresans ölçümü yapıldı. Fakat EDTA ile yapılan çalışmada, EDTA DHDPE-Al kompleksinin floresans şiddetini, alüminyumla kompleks yaparak neredeyse yarıya düşürdüğü için kullanılmamıştır. Su örneklerinin standart ekleme yöntemiyle çizilen grafikleri Şekil 5.38-5.41'de verilmiştir.



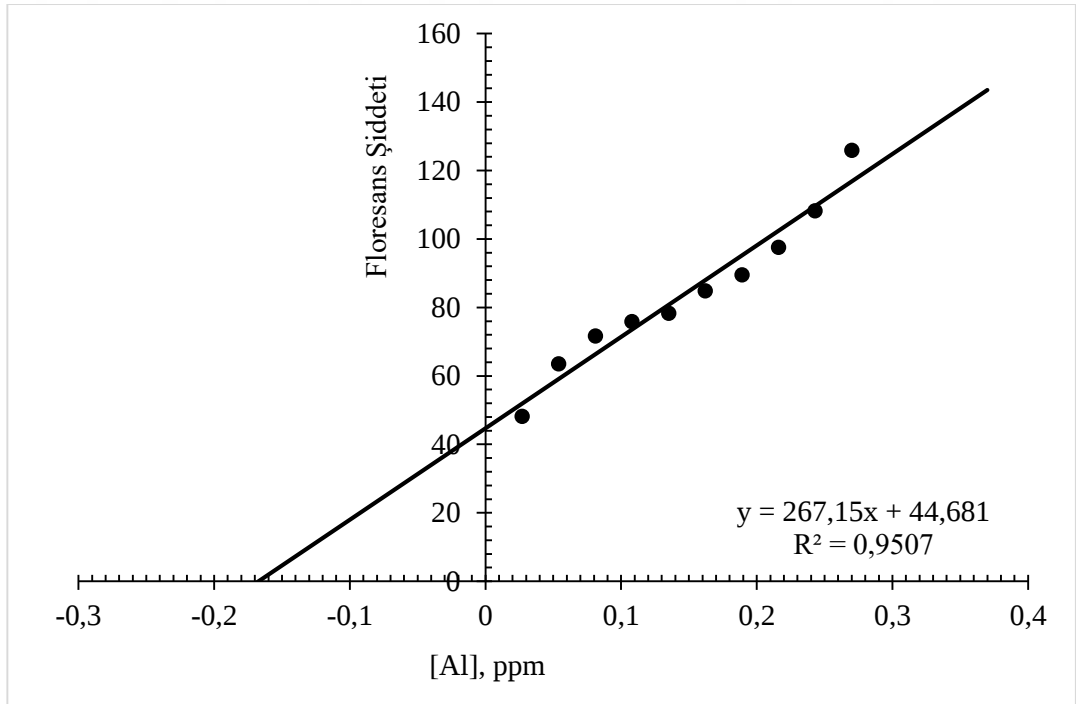
Şekil 5.38.Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı musluk suyuunda florimetrik yöntem ile alüminyum tayini. (Deney koşulları:[DHDPE] = 10^{-4} M, eklenen standart $[Al^{3+}] = 0.027-0.27$ ppm, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm)



Şekil 5.39.Selçuklu ilçesi Musalla Bağları Mezarlığı çeşme suyuunda florimetrik yöntem ile alüminyum tayini. (Deney koşulları:[DHDPE] = 10^{-4} M, eklenen standart $[Al^{3+}] = 0.027-0.27$ ppm, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm)



Şekil 5.40.KOSKİ'ye giriş suyunda florimetrik yöntem ile alüminyum tayini. (Deney koşulları:[DHDPE] = 10^{-4} M, eklenen standart $[Al^{3+}] = 0.027-0.27$ ppm, dk = 20, pH=4.5 , ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm)



Şekil 5.41.Meram ilçesindeki dere suyunda florimetrik yöntem ile alüminyum tayini. (Deney koşulları:[DHDPE] = 10^{-4} M, eklenen standart $[Al^{3+}] = 0.027-0.27$ ppm, dk = 20, pH=4.5, ACN ortamı, $\lambda_{uy} = 358.59$ nm, $\lambda_{em} = 481.87$ nm)

Dört farklı kaynaktan alınan su örneklerinde, belirlenen en uygun deney koşullarında uygulanan florimetrik standart ekleme yöntemiyle bulunan alüminyum derişimleriÇizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Dört farklı kaynaktan alınan su örneklerinde uygulanan florimetrik yöntem ile bulunan alüminyum derişimleri

Su Örneği Kaynağı	Alüminyum Derişimi, ppm
Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı musluk suyu (şebeke suyu)	0.150±0.025
Selçuklu ilçesi Musalla Bağları Mezarlığı çeşme suyu (tatlı su çeşmesi)	0.175±0.015
KOSKİ’ye giriş suyu	0.360±0.020
Meram ilçesindeki dere suyu	0.170±0.039

Sonuçlar değerlendirildiğinde, KOSKİ’ye giriş suyundaki Al miktarının diğer su örneklerindeki kadar iki katı kadar daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni KOSKİ’ye gelen suyun alüminyum madenlerine yakın bölgelerdeki kaynaklardan geliyor olması olabilir. Bölge Seydişehir’e de yakın olduğu için kaynak suları, bu bölgedeki kayalarda bulunan alüminyum içerebilmektedir. Musluk sularında kaynak sularının arıtılması sırasında, sularda bulanıklığa yol açan kolloidlerin giderilmesinde alüminyum sülfat dozajlaması yapılmaktadır. Bu madde sudaki toprak alkalilerle birlikte alüminyum hidroksit meydana gelir. Alüminyum hidroksit sudaki kolloitlerin elektrik yüklerinin aksi elektrik yükünü taşıyan bir elektrolittir. Sudaki maddelerin flokülasyonlarını ve sonra dibe çökmelerini sağlayarak suya renk, koku ve bulanıklık veren kolloidal maddeleri uzaklaştırmış olurlar. Ancak KOSKİ tarafından arıtılan şebeke suyunda ister istemez bu işlem sonucunda çökmeden suda kalan eser miktarlarda da olsa alüminyum bulunmaktadır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, yeni sentezlenen N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'diaminobenzen (DHDBP) ve N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminodifenilelerin (DHDPE) öncelikle çeşitli çözücü ortamlarında floresans özellikleri incelendi. Daha sonra Schiff bazlarının birçok metal ile kompleksleri oluşturularak, benzer şekilde bu komplekslerin de floresans özellikleri belirlendi. Ancak metal komplekslerinin çoğunda iyi ve uygun sonuçlar alınamadığından, sadece DHDPE ile Al^{3+} iyonlarının oluşturduğu kompleksin floresans şiddetinin en iyi olduğu deney parametreleri çalışıldı. Böylelikle alüminyum tayini için geliştirilen florimetrik yöntem, çeşitli kaynaklardan alınan su örneklerine uygulandı ve uygun sonuçlar alındı. Bu durumda yeni sentezlenen DHDPE Schiff bazının, doğal sularda alüminyumun florimetrik tayini için uygun bir ligand olduğu söylenebilir.

Literatürde de alüminyum tayini için birkaç florimetrik yöntem geliştirilmiş ve çeşitli numunelerde (, Jiang,1997, (Manuel ve ark 1997), (Zhang ve ark 2000)) alüminyum tayini için kullanılmıştır. Bu çalışmalarla kıyaslandığında da geliştirilen yöntemin su örneklerine uygulanabilirliğinin oldukça iyi olduğu görülmüştür.

6.2. Öneriler

Kaynak sularında birçok sebepten dolayı alüminyum bulunmakta ve bunun tayini için uygun yöntemler kullanılması günümüzde büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada geliştirilen ve yeni sentezlenen bir Schiff bazının kullanıldığı florimetrik alüminyum tayin yöntemi, sularda alüminyum tayini için kolay, ucuz ve çok kısa zamanda yapılması gibi özellikleriyle bir uygun yöntem olarak önerilebilir. Ayrıca alüminyum içeriği açısından, alüminyumun da insan vücudunda hayati organlarda, özellikle da beynin gri dokusunda, biriken bir metal olmasından dolayı musluk suyu ve sokak çeşmelerinin suyunu kontrolsüzce tüketmenin alüminyum toksikliği açısından riskli olacağını belirtmek gerekir.

7. KAYNAKLAR

- Alfrey AC, LeGendre GR, Kaehny WD, 1976. The dialysis encephalopathy syndrome — possible aluminum intoxication. *New Eng. J. Med.*, 294, 184-8.
- Allan JR, Gardner AR, Mecloy B, Smith WW, 1992. Structural and thermal studies of the chlorocomplexes of cobalt, nickel and copper with 2,6- diaminopyridine and an assessment of their suitability as antistatic additives for polyethylene. *Thermoch. Acta*, 208, 125-31.
- Anonim, 1989. Su Kirliliği. T.C. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Trabzon.
- Anonim, 2006. Tarım istatistikleri özeti. DİE Yayınları, No;12, ankara, 22-3.
- Baltacı O, 1994-1995. Sulardaki ağır metal kirliliği ve su ürünlerine olan etkileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Sinop Su Ürünleri Fakültesi, Sinop.
- Berlyne GM, Ari JB, D. Pest D, Weinberger G, Stern M, Gilmore GR, Levine R, 1970. Hyperaluminæmia from aluminium resins in renal failure. *Lancet*, 296,7671, 494-6.
- Borah S, Melvin MS, Lindquist N, Manderville RA, 1998. Copper-mediated nuclease activity of a Tambjamine alkaloid. *J. Am. Chem. Soc.*, 120,19, 4557-62.
- Clarkson EM, Luck VA, Hynson HV, Bailey RR, Eastwood JB, Woodhead JS, Clements VR, O’Riordan JLH, DeWardener HE, 1972. The effect of aluminium hydroxide on calcium, phosphorus and aluminium balances, the serum parathyroid hormone concentration and the aluminium content of bone in patients with chronic renal failure. *Clin. Sci*, 43, 519-31.
- Crapper DR, Krishnan SS, Dalton AJ, 1973. Brain aluminum distribution in alzheimer's disease and experimental neurofibrillary degeneration. *Science*, 180, 4085, 511-3.
- Çetin D, 1994. Grup 2B (Cd, Zn, Hg) metallerinin kimyasal ve biyolojik özellikleri. Ege Üniversitesi Fen Fak. Biyoloji Böl. Hidrobiyoloji Anabilim Dalı, İzmir.
- Dede B, 2007. Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Dunea G, Mahurkar SD, Mamdani B, Smith EC, 1978. Role of Aluminum in Dialysis Dementia. *Ann. Int. Med*, 88, 4, 502-4.
- Dülger S, Sağlam N, Beldüz AO, Güner S, Karaböcek S, 2000. DNA cleavage by homo- and heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) complexes with tetrathioether-tetrathiol moiety. *Biometals*, 13, 3, 261-5.
- Erk B, Baran Y, 1990. Kinetics of complexation of the schiff base (DMAPS) with copper (II) and silver (I) in methanol. *Chimica Acta Turcica*, 18.
- Fontaine B, Danielle F, Christen G, 1994. USA. 5.281. C1 514-6:A, 61, K37/14.
- Garcia A, Raso A, Fiol JJ, Adrover B, Moreno V, Mata I, Espinosa E, Molins E, 2003. Synthesis, structure and nuclease properties of several ternary copper(II) peptide complexes with 1,10-phenanthroline. *J. Inorg. Biochem*, 95, 2-3, 77-86.
- Gonzalez M, Alvarez M, Alzuet G, Borrás J, Macías B, Olmo Md, Liu M, Gonzalez M, Sanz F, 2002. Nuclease activity of [Cu(sulfathiazolato)2(benzimidazole)2]2MeOH, Synthesis, Properties and Crystal Structure. *J. Inorg. Biochem*, 89, 1-2, 29-35.
- Gündüz B, 2002. Eser alüminyum tayini için spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Doktora Tezi.
- Gündüz T, 1994. Çevre Sorunları. Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Gündüz B, Küçükkolbaşı S, Atakol O, Kılıç E, "Spectrofluorimetric Determination of Hemodialysis Solutions", *Spectrochimica Acta Part A (Morisige)*, 61, 913-921 pp, 2005

- Hao YM, Shen HX, 2000. Application of aluminium(III) complex with salicylidene-o-aminophenol to the fluorimetric determination of nucleic acids, *Spectr. Acta Part A*, 56, 1013-20.
- Horecker BL, Stotz E, Hogness TR, 1939. The promoting effect of chromium and the rare earths in the succinic dehydrogenase-cytochrome system. *J. Biol. Chem*, 128, 251-6.
- Jiang C, Tang B, Wang R and Yen J, *Talanta*, 44, 1997, 197.
- Kane. SA, Hecht MS, 1994. Polynucleotide recognition and degradation by bleomycin, *Prog. Nucleic Acid Res, Mol. Biol*, 49, 313-52.
- Koç ZE, 2006. Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 196.
- Koçak N, 2007. Bazı polisakkaritlerin schiff bazlarının sentezlenmesi ve metal komplekslerinin tayini. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kopeloff LM, Barrera SE, Kopeloff W, 1942. Recurrent convulsive seizures in animals produced immunologic and chemical means. *Amer. J. Psychiat*, 98, 6, 881-902.
- Manuel MP, M.P. Vez MP, Moreno C, Gonzales DJ, M.Garcia, Vargas M, 1997. Direct fluorimetric determination of dissolved aluminum in seawater at nanomolar levels. *Anal. Chim. Acta*, 355, 157-61.
- McLachlan GA, Muller JG, S.E. Rokita, Burrows C, 1996. Metal-mediated oxidation of guanines in DNA and RNA: A comparison of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 251, 1-2, 193-9.
- McLaughlin AIG, Kazantis G, King E, Teare D, Porter RJ, Owen R, 1962. Pulmonary fibrosis and encephalopathy associated with the inhalation of aluminium dust. *Brit. J. Ind. Med*, 19, 4, 253-63.
- Morisige K, 1980. The fluorescence properties of metal complexes of alkyl derivatives of aromatic Schiff bases. *Anal. Chim. Acta*, 121, 301-8.
- Myers VC, Mull JW, Morrison DB, 1928. The estimation of aluminum in animal tissues. *J. Biol. Chem*, 78, 595-604.
- Nath M, Yadav R, 1995. Synthesis, spectral and thermal studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of schiff-bases derived from o-aminobenzyl alcohol, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 25, 9, 1529-47.
- Okur AI, Bekaroğlu Ö, 1981. *Bull. Tech. Univ. İstanbul*, 34, (2), (C.A.96:14544z).
- Oskay E, 1975. *Organik Kimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara.
- Öztürk NS, 1998. Değişik piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması. İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Pfeifer, 1932. Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Ann. Chem*, 492, 81-127.
- Pope LE, Sigman DS, 1984. Secondary structure specificity of the nuclease activity of the 1,10-phenanthroline-copper complex. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 81, 1, 3-7.
- Reddy KH, Reddy PS, 2000. Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline. *Transition Met. Chem*, 25, 5, 505-10.
- Resing JA, 1994. Fluorimetric determination of Al in seawater by flow injection analysis with inline preconcentration. *Anal. Chem*, 66, 22, 4105-11.
- Sağlam N, Çolak A, Serbest K, Dülger S, Güner S, Karaböcek S, Beldüz AO, 2002. Oxidative cleavage of DNA by homo- and heteronuclear Cu(II)-Mn(II) complexes of an oxime-type ligand. *Biometals*, 15, 4, 357-65.
- Schiff H, 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate. *Ann. Chem*, 150, 193-200.

- Scovill JP, Klayman DL, Franchino CF, 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones 4. complexes with transition-metals as antimalarial and antileukemic agents. *J. Med. Chem.*, 25, 10, 1261-4.
- Serin S, 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri, geçis metalleri ile kompleks formasyonları. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Sigman DS, Graham DR, D'Aurura V, Stern AM, 1979. Oxygen-dependent cleavage of dna by the 1,10-phenanthroline cuprous complex. inhibition of escherichia coli DNA polymerase I. *J. Biol. Chem.*, 254, 24, 12269-72.
- Singh DP, Rana VB, 1986. Dinuclear trivalent chromium, manganese, iron and cobalt complexes bridges by aromatic diamines. *Transition Met. Chem.*, 11, 1, 23-6.
- Syamal A, Singhal OP, 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 11, 2821-5.
- Şahin M, 2007. Polimerik Schiff bazlarının sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Trafder MTH, Miah MAL, 1986. Novel peroxo complexes of zirconium containing organic-ligands. *Inorg. Chem.*, 25, 13, 2265-8.
- Tümer EA, 1999. Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate schiff base ligands. *Transition Met. Chem.*, 414-20.
- Uzunoglu O, 1999. Gediz nehrinden alınan su ve sediment örneklerinde bazı ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi. Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- West DX, Pannell LK, 1989. Transition-metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine N-oxide 2. The N-4-dimethyl derivative. *Transition Met. Chem.*, 14, 6, 457-62.
- Yenson M, 1981. İnsan Biyokimyası. İstanbul Üniversitesi İstanbul Tıp Fak. Biyokimya Kürsüsü, İstanbul.
- Yüksel M, Bekaroglu Ö, 1982. Some transition-metal complexes of N-(Glycyl)- α -picolylamine and its Schiff-Base. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12, 7, 911-22.
- Zhang J, Xu H, Ren JL, 2000. Fluorimetric determination of dissolved aluminium in natural waters after liquid-liquid extraction into n-hexanol. *Anal. Chim. Acta*, 405, 31-42.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

AdıSoyadı : Havva Nur KÖSTEKÇİ
Uyruğu : TC
DoğumYeriveTarihi : Karatay / 15.10.1989
Telefon : 0554 517 30 44
Faks :
e-mail : havvanur-tatli@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	BitirmeYılı
Lise	: MeramKonyaLisesi(YDA),Selçuklu,Konya	2006
Üniversite	: SelçukÜniversitesi,Selçuklu,Konya	2011

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011	GNC	Kimyager
2013-2014	Liva Danışmanlık	İş Güvenliği Uzmanı
2017-	Tedem Eğitim Kurumu	Kimya Öğretmeni

UZMANLIK ALANI

Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Spektroflorimetrik Yöntem İle Tayini.

YABANCI DİLLER

İngilizce, Lehçe