

768700

2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen ile Alüminyumun
Spektrofotometrik Tayini

Tufan GÜRAY

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. Tefvik GEDİKBEY

Nisan 2005

**2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen ile
Alüminyumun Spektrofotometrik Tayini**

Tufan GÜRAY

**DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Nisan 2005**

**Spectrophotometric Determination of Aluminium with
2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene**

Tufan GÜRAY

**Ph.D. THESIS
Department of Chemistry
April 2005**

Tufan GÜRAY'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen ile Alüminyumun Spektrofotometrik Tayini" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisanüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY (1. Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ülkü Dilek UYSAL (2. Danışman)



Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR



Üye : Prof. Dr. Gazi İREZ



Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .22...4..2005. tarih ve 2005-5/4 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Enstitü Müdürü V.

ÖZET

Bu çalışmada spektrofotometrik alüminyum tayini için 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN) ligandı kullanılarak hassas ve seçici yeni bir UV-görünür spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir.

Alüminyum ile 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazo benzen (tetrahidroksiazon SN) ligandının oluşturduğu kompleksin optimum pH'ı 4 olup, 479 nm'de maksimum absorbans verdiği saptanmıştır. Bu yöntem 0,005-1,079 µg/mL aralığında Lambert Beer kanununa uymaktadır. Bu şartlarda kompleksin molar absorplama katsayısı $4,97.10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda kompleks stokiyometrisi mol oranı ve job yöntemi ile belirlenmiş olup, M:L oranı 1:2 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen bu yöntem sertifikalı granit ve ilaç süspansiyonunda alüminyum tayinine başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Tetrahidroksiazon SN, Alüminyum, Spektrofotometrik tayin, İlaç süspansiyonu, Granit, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazo benzen.

SUMMARY

In this study, a UV-visible spectrophotometric method selective and sensitive was developed with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene (tetrahydroxyazon SN) ligand for the determination of aluminium.

It was determined that the optimum pH of the complex was 4 and optimum wavelength was 479 nm. This method obeys Lambert Beer Law in the range of 0.005-1.079 $\mu\text{g/mL}$ aluminium. A calibration curve was performed for the developed spectrophotometric method. The molar absorptivity of the complex was found as $4.97 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in these conditions. The stoichiometry of the complex was determined by mole-ratio and Job methods and found as 1:2 in optimum conditions.

The developed method has been successfully applied to the determination of aluminium in certified pharmaceutical suspension and granite.

Keywords: Tetrahydroxyazon SN; Aluminium; Spectrophotometric determination; Pharmaceutical analysis; Granite; 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazo benzene

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca büyük yardım ve desteğini gördüğüm, aynı zamanda bölümümüzün tüm olanaklarını kullanmamızı sağlayan sayın danışman hocam ve bölüm baŐkanımız Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez konumu belirlemede öncülük yapan ve yol gösteren Doç. Dr. Ali HÜSEYİNLİ'ye ve deneysel çalıŐmalarım esnasında değerli bilgilerini, tecrübelerini ve emeğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ülkü Dilek UYSAL'a teŐekkürü bir borç bilirim.

Tüm bu çalıŐmalarım sırasında her türlü sabrı gösterip beni destekleyen eŐim iędem GÜRAY'a ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
3. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER.....	31
3.1. Kullanılan Maddeler.....	31
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1. Tetrahidroksiazon SN Ligandının Optimum Dalga Boyunun Saptanması ve pH Etkisinin İncelenmesi.....	33
4.2. Tetrahidroksiazon SN Ligandı ile Alüminyumun Oluşturduğu Kompleksin Optimum Dalga Boyunun Saptanması ve pH Etkisinin İncelenmesi.....	34
4.3. Kompleks Oluşumunun Zamana Bağlılığı.....	41
4.4. Kompleks Oluşumunun Sıcaklığa Bağlılığı.....	41
4.5. Kompleks Oluşumuna Ligand Konsantrasyonunun Etkisi.....	42
4.6. Kompleks Stokiyometrisinin Tayini.....	43
4.6.1. Mol-oranı yöntemi.....	43
4.6.2. Job (izomolar seriler) yöntemi.....	44
4.7. Alüminyum Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi ve Tayin Aralığının Belirlenmesi.....	46
4.8. Bozucu Etki Yapan Türlerin İncelenmesi.....	48
4.9. Yöntemin Analitik Uygulamaları.....	49
4.9.1. Yapay karışımlarda alüminyum tayini.....	49
4.9.2. Granit numunesinde alüminyum tayini.....	50
4.9.3. İlaç süspansiyonunda alüminyum tayini.....	52
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
6. KAYNAKLAR.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN).....	4
Şekil 4.1. Tetrahidroksiazon SN ligandının farklı pH'larda UV-görünürspekturumu.....	33
Şekil 4.2. Absorpsiyon spekturumu, pH=1.....	34
Şekil 4.3. Absorpsiyon spekturumu, pH=2.....	35
Şekil 4.4. Absorpsiyon spekturumu, pH=3.....	35
Şekil 4.5. Absorpsiyon spekturumu, pH=4.....	36
Şekil 4.6. Absorpsiyon spekturumu, pH=5.....	36
Şekil 4.7. Absorpsiyon spekturumu, pH=6.....	37
Şekil 4.8. Absorpsiyon spekturumu, pH=7.....	37
Şekil 4.9. Absorpsiyon spekturumu, pH=8.....	38
Şekil 4.10. Absorpsiyon spekturumu, pH=9.....	38
Şekil 4.11. Absorpsiyon spekturumu, pH=10.....	39
Şekil 4.12. Absorpsiyon spekturumu, pH=11.....	39
Şekil 4.13. Tetrahidroksiazon SN ile alüminyumun oluşturduğu komplekse pH etkisi.....	40
Şekil 4.14. Kompleksin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim.....	41
Şekil 4.15. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim.....	42
Şekil 4.16. Alüminyum ile tetrahidroksiazon SN ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbansına ligand konsantrasyonunun etkisi.....	43
Şekil 4.17. Mol-oranı yöntemi ile Alüminyum-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini.....	44
Şekil 4.18. Job yöntemi ile Tetrahidroksiazon SN-Alüminyum kompleks stokiyometrisinin tayini.....	46
Şekil 4.19. Kalibrasyon eğrisi.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

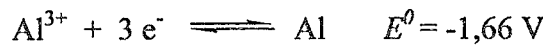
Çizelge 1.1. 1980 yılından günümüze kadar yapılan spektrofotometrik alüminyum analiz çalışmaları.....	11
Çizelge 4.1. Kompleks bileşiğin farklı pH'lardaki absorpsiyon değerleri.....	40
Çizelge 4.2. Mol oranı yöntemi için elde edilen absorpsiyon verileri.....	44
Çizelge 4.3. Job metodu ile Alüminyum-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisini tayini.....	45
Çizelge 4.4. Kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar.....	47
Çizelge 4.5. Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri.....	49
Çizelge 4.6. Yapay karışımlarda alüminyum tayini.....	51
Çizelge 4.7. Granitte alüminyum tayini.....	52
Çizelge 4.8. Farmakope yöntemi ile UV-Gör. Spektrofotometri yönteminin Karşılaştırılması.....	52

1.GİRİŞ

Alüminyum, yeryüzünün bileşiminde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü elementtir. Alüminyum, kimyasal aktivitesinin yüksek olması nedeniyle saf halde bulunmaz. Bu nedenle eldesi alüminyum silikat, demir oksit alüminyum oksitten oluşan boksit (bauxite) cevherinden yapılır. Yerkabuğunun % 7,9'u alüminyumdur ve kabuk içinde yaklaşık 250 farklı alüminyum minerali vardır. Bu minerallerin en önemli grupları silikatlar ve oksit hidratlardır. Günümüzde alüminyum üretiminin en önemli bileşiği olan boksit bir alüminyum hidrattır. Kriyolit ise doğal olarak oluşmuş, alüminyum halojen bileşikler grubuna dahil bir mineraldir.

Metale orijinal adı, 1807 yılında Davy tarafından verilmiştir, ancak 1820'lerin ortasına kadar Oersted ve Wohler tarafından potasyum ile alüminyum(III)klorür indirgenip saflaştırılıncaya kadar tam olarak tanımlanacak biçimde izole edilememiştir. 1886'ya kadar alüminyum saflaştırmak için pek çok yöntem denenmiş, ancak 1886'da Hall tarafından keşfedilen ve halen dünya çapında kullanılmakta olan yöntem, kriyolitte çözülmüş alüminyum(III)oksidin elektrolizi işlemidir (Edwards, et al., 1930; Atwood and Yearwood, 2000).

Alüminyumun, Al^{3+} dan başka hemen hemen başka hiçbir iyon hali yoktur.

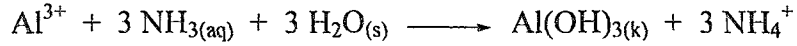


Oldukça negatif olan bu standart potansiyeli alüminyum güçlü bir indirgen yapar ve hidrojen iyonunun indirgenmesi ile hem asitlerde hem de bazlarda kolayca çözülebilir (Lingage, 1966).

Alüminyum seyreltik ve derişik hidroklorik asitte ve alkali hidroksitlerde hidrojen vererek kolaylıkla çözünür. Derişik nitrik asitte ise pasifleşme sebebiyle çözünmez. Sıcak derişik sülfürik asitte SO_2 çıkararak çözünür (Gündüz, 1993).

Alüminyum hidroksit halinde çöktürülerek ve oksidi halinde sabit tartıma getirilerek gravimetrik olarak tayin edilir. Ancak $\text{Al}(\text{OH})_3$ amfoter bir madde olduğu için çökme, ortamın pH'ına bağlıdır.

Alüminyum için en iyi çökme pH 6 ile 7,7 arasındadır. Bu pH aralığı NH_3 - NH_4Cl tamponu ile sağlanabilir. Bu ortamda Al^{3+} ;



reaksiyonu gereğince $\text{Al}(\text{OH})_3$ halinde çöker (Şentürk vd., 1990).

Pekçok benzer katyon gibi, Al^{3+} hidroliz olarak kararsız olan polinükleer hidroksi komplekslerinin çözelti formlarına dönüşebilir. Fakat Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ çökeleğine göre karardır. Buna rağmen, çözeltideki reaksiyonlarının bazıları oda sıcaklığında oldukça yavaştır ve kararsız çok fazla polimerik ve kolloidal türlerin formlarını içerirler. Kararsız çökelek oluşabilir ve tekrar yavaşça çözünebilir. Çökeleğin yapısı ve bu reaksiyonların oranı hidrolizin şartlarına bağlıdır.

Alüminyumun kararlı hidroliz ürünlerinin tanımlanması zor olmuştur. Çünkü çözeltideki kararlı türlerden en az biri tanımlamayı son derece zorlaştıran oldukça büyük polimerik iyonlar oluşturur. Büyük polimerik türlerin pH 3,5 ve 4,5 arasında süper doygun çözeltilerde baskın olduğu gözlenmiştir. Dimerik ve trimerik türler 25 C⁰'da daha önemsizdir. Çünkü, daha yüksek sıcaklıklarda tespit edilebilmişlerdir. Mononükleer tür olan AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ hızlı ve tersinir olarak oluşurlar. Bunlardan AlOH^{2+} pH 3'den yukarı bölgelerde oluşur, ancak sadece seyreltik (<0,001 m) çözeltilerde oluşumu söz konusudur. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 'in baskınlığı ise bazik çözeltilerde alüminyum hidroksitin çözünürlüğüne bağlıdır (Baes and Mesmer, 1986).

Alüminyum üç geniş kullanım alanına sahiptir. Bunlar malzeme yapımı, katalizör olarak kullanımı ve biyolojik çalışmalardır. Malzeme yapımında alüminyumun kullanımı, metalürji mühendisliğinin gelişmesiyle sürmektedir. Alüminyum alaşımları otomobil, gemi ve uçak sanayilerinde kullanılmakta olup, çok yüksek sıcaklıklara

dayanıklı alaşımların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Son zamanlarda alüminyum içeren yarı iletkenlerin yapımında uzay ve elektronik teknolojilerinde, ayrıca savunma sanayisinde kullanılmaktadır. Alüminyum içeren bileşiklerin çok fazla olması ve alüminyum kimyasının, son otuz yılda, gelişmesinin sonucu olarak, alüminyum bileşikleri katalizör olarak, Diels-Alder ve Friedel-Crafts gibi organik transformasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Son yıllarda biyolojik sistemlerde alüminyumun etkisinin net bir şekilde anlaşılmasıyla, bu alandaki çalışmaların pek çoğu bu noktaya odaklanmıştır (Atwood and Yearwood, 2000).

Günlük yaşantılarında pekçok insan içme suları aracılığı ile, çeşitli gıda maddeleri ile ve tedavi amaçlı, alüminyum içeren bazı anti-asit tabletleri ile alüminyumun toksik etkisine maruz kalır. İyimser bir yaklaşımla, insanların çoğu alüminyum toksik etkisinden korunmaktadırlar. Çünkü alüminyumun sadece alındığı dozajının % 0,1'i bağırsaklar tarafından absorbe edilir. Ek olarak, böbrekler etkili bir biçimde alüminyumun kan plazmasında normal konsantrasyonun fazlasını uzaklaştırır. Bunlara rağmen, alüminyumun toksik etkisi kronik böbrek yetmezliği olan hastalar için büyük bir problem oluşturur. Bu hastalar, rutin olarak bağırsaklarında fosfat absorpsiyonuna engel olmak için yüksek oranda alüminyum içeren oral tabletler ile tedaviye maruz kalırlar (Alfrey, 1993). Demir taşıyan transferin proteini alüminyuma oldukça yüksek bağ yapma isteğine sahiptir (Haris and Sheldon, 1990). Bundan dolayı hemodiyaliz çözeltilerinde kirlilik olarak bile alüminyumun varlığı, alüminyum konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak kan akışında azalmaya sebep olur. Böylece diyaliz hastalarının kanlarında çok yüksek oranda alüminyum birikimi söz konusu olabilir ve akabinde ciddi toksik etkilere ve kemik hastalıklarına maruz kalabilirler (Alfrey, 1993).

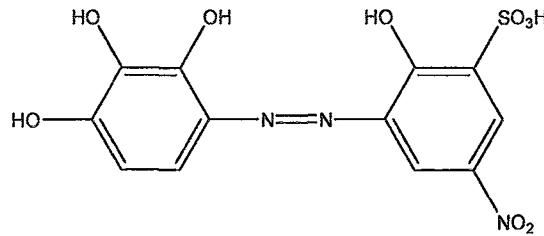
Alüminyumun insan vücudunda belirli bir konsantrasyona ulaştığında çeşitli kemik hastalıkları, anemi, gastrointestinal hastalıklar ve Alzheimer gibi hastalıklara sebep olduğu veya bu hastalıkları tetiklediği bildirilmiştir (Gündüz vd., 2005).

Alzheimer hastalarında alüminyum birikimi ile ilişkili pek çok çalışma vardır (McLachlan, et al., 1989). 10.000 diyaliz hastasının yer aldığı bir çalışmada, hastaların

aşağı yukarı % 40'ının kanlarındaki alüminyum konsantrasyonunun 1,5' mM dan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ki bu miktar onların ölüm risklerini arttırmaya yetecek kadar yüksektir (Chazan, et al., 1991).

Bu sebeplerle alüminyumun iz miktarlarının sulu ortamda özellikle asidik pH aralığında görünür bölgede tayin edilebileceği hassas metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. A. Ali Hüseyinli ve arkadaşları tarafından 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-kloroazobenzen (tetrahidroksiazon SCI) sentezlenmiş ve geliştirilen yöntem sertifikalı alaşımlarda Zr^{4+} 'ün spektrofotometrik tayinine başarıyla uygulanmıştır (Hüseyinli vd, 2001). Benzer şekilde, A. Ali Hüseyinli ve Refika Aliyeva tarafından alüminyumun spektrofotometrik tayini için 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-karboksiazobenzen (tetrahidroksiazon SC) ligandı kullanılmıştır (Hüseyinli ve Aliyeva, 2001).

Bu tip monoazo sistemlerin çeşitli metallerin tayininde başarıyla uygulanması nedeniyle, çalışmamızda alüminyum miktarının tayini için tetrahidroksiazon SN ligandı kullanılarak UV-görünür spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir (Şekil 1.1). Yöntem, sertifikalı alüminyum içeren ilaç süspansiyonu ve granit numunesine alüminyumun analizinde kullanılarak, bu tür maddelere uygulanabilirliği test edilmiştir.



Şekil 1.1. 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Alüminyumun tayini için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan analitik spektroskopik yöntemler; florimetri, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), gaz kromatografisi ve indükleyici çift plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES)'dir. Bu yöntemlerin çoğu ön ayırma işlemlerine, özel ve pahalı cihazlara, büyük miktarda numuneye ve uzun zamana gereksinim duymaktadır (Gündüz vd., 2005; Pierson and Evonson, 1986; Hirata, et al., 1986; Korenaga, et al., 1980). Elektrogravimetrik ve kulometrik yöntemler genel olarak orta derecede hassasiyete ve seçiciliğe sahip olup, yavaşlırlar (Skoog and Leary, 1992). Voltametrik ve polarografik yöntemler tekrar edilebilir veriler elde etmek için sıkı pH kontrolü gerektirmektedir (Skoog and Leary, 1992; Downard, et al., 1992; Zhang, et al., 2001). UV-görünür spektrofotometrik yöntemler, düşük maliyete, yüksek kesinliğe ve doğruluğa sahip olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılan hızlı ve kolay yöntemlerdendir.

Alüminyumun kompleksleştirilmesi ve UV-görünür spektrofotometrik yöntemle tayini uzun yıllardan beri üzerinde çalışmalar yürütülen bir konudur. Ancak diğer tüm metallerde olduğu gibi çalışmaların özünde ve amacında tayini istenen metal ile seçici ve çok küçük miktarlarda bile hassas bir şekilde kompleks yapılabilen ligand arayışı yatmaktadır. Temeli çok eskilere dayanan bu çalışmalarda son yıllar içerisinde önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmada, anılan gelişmeleri ve farklı yöntemlerdeki değişiklikleri incelemek amacıyla son yirmi yıl içerisinde alüminyumun spektrofotometrik tayin yöntemleri ile ilgili literatüre geçmiş olan çalışmalar araştırılmış ve sonuçlar kıyaslamalı bir özet çizelge haline getirilmiştir (Çizelge 1.1.). Bu çizelge alüminyumun kompleksleştirilerek spektrofotometrik tayini için kullanılan ligandların duyarlılıkları ve seçicilikleri gibi özelliklerinin karşılaştırılması imkanını sağlayan bir döküm niteliğindedir. Aşağıda bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalardan bir kısmına yönelik sonuçlar özetlenmektedir.

Alüminyumun UV-görünür spektrofotometrik analizi için literatürde oldukça çok reaktif vardır (Yin-Quan, et al.,1983; Marczenko, 1976; Tagashira,1984; Martire

and Hainberger 1985; Wyganowski, et al., 1983; Shaou-pu, 1982; Chamsaz, et al., 2000). Bunlardan yaygın olarak kullanılanları alüminon ($\epsilon = 1,4.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), stilbazo ($\epsilon = 1,8.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), klorofosfonazo I ($\epsilon = 1,96.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ksinol orange ($\epsilon = 2,1.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ve metiltimol mavisidir ($\epsilon = 1,9.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Yin-Quan, et al.,1983). Bu yöntemler orta seviyede hassastırlar. Eriokrom siyanin R kullanıldığı yöntemlerde sıkı pH ve sıcaklık kontrolü gerekirken, Kromazurol KS ve pirokatehol violetin kullanıldığı yöntemlerde hassasiyeti ve seçiciliği arttırmak için bazı yüzey aktif maddeler kullanılmıştır (Tagashira,1984; Martire and Hainberger 1985; Wyganowski, et al., 1983). Üstelik, 8-Hidroksikinolin (Marczenko, 1976) ve alizarinin (Chamsaz, et al., 2000) kullanıldığı yöntemlerde de ekstraksiyon gibi ayırma işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidroksinaftol mavisinin kullanıldığı spektrofotometrik alüminyum analizinde, pH 5,5'da oluşan kırmızı kompleksin absorbansı 569 nm'de ölçülmüştür. Yöntem 1,6 $\mu\text{g/mL}$ alüminyum derişimine kadar Beer yasasına uygunluk göstermektedir ve molar absorptivitesi $1,66.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dir. Hidroksinaftol mavisinin seçiciliğinin alüminyum için iyi olmadığı görülmüş, bu nedenle ortama EDTA eklenerek bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. Bakır(II) ve civa(II) tiyosülfat ile maskelenmiştir. Ancak, molibdat(VI), kobalt(II), titanyum(VI) ve fosfat(III) gibi iyonların yonteme büyük oranda bozucu etki yaptıkları belirtilmiştir.Yöntem bakır, çinko, magnezyum esaslı alaşımlara, demir, mangan filizlerine uygulanmıştır (Ferreira, et al., 1999). Bu yöntemin hassasiyetinin orta seviyede olduğu açıktır.

M. Jamaluddin Ahmed ve Jamal Hossan, morin ile alüminyumun spektrofotometrik analiz yöntemini geliştirmişlerdir. Morinin hafif asidik, %50'lik etanol-su ortamında alüminyum ile koyu sarı kompleks oluşturduğunu ve maksimum absorbansın 421 nm'de olduğunu belirlemişlerdir. Kompleks stokiometrisinin 2:3 (Al-morin) olduğu ve molar absorptivitesi $5,3.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir. Sodyum tartarat ile demir(II) ve demir(III), kurşun(II), çinko(II), nikel(II), kalsiyum, civa(II), tungsten(VI), klorür ve siyanür tayine bozucu etki yapmaktadır. Bu türler maskelenmiştir. Persülfat, permanganat ve peroksitin ortamdan uzaklaştırılması

gerekmektedir (Ahmed and Hossan, 1995). Bu çalışma ise hassasiyeti düşük kabul edilebilir bir çalışmadır. Ayrıca çözücü olarak etanol kullanılması bir dezavantaj teşkil etmektedir.

Bazı ilaçlardaki alüminyumun spektrofotometrik analizi için Zareba ve Melke birer azo boyar madde olan 3-(3',4'-dihidroksifenilazo-1')-1,2,4-triazol (TRIAP) ve 3-(3',4'-dihidroksifenilazo-1')-5-merkato-1,2,4-triazol (METRIAP) kullanmışlardır. pH 6,2-6,5 arasında kararlı portakal renkli kompleksler verdikleri belirtilmiştir. Kompleks stokiometrilere (L:Al) ise sırayla 2:1 (TRIAP) ve 3:1 (METRIAP) olduğu verilmiştir. Ligandların su-metanol karışımında çözümleri gerekmektedir (Zareba and Melke, 2000). Çalışılan bu yöntemde ise hassasiyete yönelik bir bilgiye rastlanmamıştır. Bu nedenle hassasiyetinden şüphe duyulabilir. Ayrıca yöntemin çalışılan pH aralığı dardır.

Kopacek ve arkadaşları çeşitli su örneklerin de alüminyumun spektrofotometrik analizini yapmışlardır. Kompleksleyici olarak pirokatekol violet kullanılmıştır. pH ~6,1'de ve 585 nm dalga boyunda molar absorptivite $5,8.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dir (Kopacek,et al., 2001). Yöntem sıkı bir pH kontrolü gerektirmektedir ve kompleks oluşumu yaklaşık 20 dakika sonra gerçekleşmektedir.

Alüminyumun spektrofotometrik tayini için, hassasiyeti artırmak üzere ortama ilave edilen yüzey aktif maddelere örnek olarak birkaç çalışma ise aşağıda verilmiştir: Liu Shao-pu, monoazo reaktif olan kromazol KS alüminyumun analizinde spektrofotometrik ajan olarak kullanmıştır. Bu reaktif, çelikteki alüminyumun tayininde kullanmış, fakat yöntemin hassasiyeti yetersiz olduğu için yüzey aktif maddelerden setilpiridinyum bromür ile üçlü kompleks oluşturarak hassasiyeti arttırmıştır. Bu yöntemde sitrat, florür ve tartarat iyonlarının varlığının absorbansın azalmasına sebep olduğunu ve tiyosiyanat ve perklorat iyonlarının da çözeltinin bulanıklaşmasına neden olduğunu görmüştür. Ayrıca, 1 mg bakır (II)'nin etkisini tiyotüre ile gidermiş ve büyük miktardaki demir (III)'ün etkisini de EDTA ve mangan (II) çözeltisi kullanarak giderebilmiştir (Shaou-pu, 1982).

Wyganowski ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, bromopiragallol kırmızısı spektrofotometrik alüminyum tayini için kullanılmıştır. Ortama hassasiyeti arttırmak için, kuarterner amonyum tuzu olan, n-tetradesiltrimetilamonyum bromür ilave edilerek üçlü kompleks oluşturulmuştur. Ortam pH 5,5 ayarlandıktan sonra 623 nm'de ölçümler yapılmış ve molar absorptivite $5,05 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kompleksin 0,1-0,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Al aralığında Beer yasasına uyduğunu ve alüminyum-bromapirogallol kırmızı kompleks stokiometrisinin 1:2 olduğunu gözlemişlerdir. Bu çalışmayı nehir sularındaki alüminyum tayinine uygulamışlardır (Wyganowski, et al., 1983). Bu çalışmada hassas seviyeye ancak yüzey aktif madde yardımıyla ulaşabilmişlerdir.

Spektrofotometrik alüminyum tayini için kullanılan bir diğer reaktif de krom fast pure blue B'dir. pH 6'da 645 nm dalga boyunda ölçüm yapılan bu yöntemde, alüminyum için tayin aralığı 0,0102-0,0816 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'dir. Ancak, yöntemin hassasiyetini arttırmak için, setiltrimetilamonyumbromür ile üçlü kompleks yapılmıştır. Analiz ortamında paladyum ve florürün olmaması gerektiği belirtilmiş, demir(II)'nin 1,10-fenantrolin ile maskelenebileceği, demir(III)'ün hidrokinon ile indirgenebileceği belirtilmiştir (Martire and Hainberger, 1985).

Yüzey aktif maddeler kullanılarak yapılan spektrofotometrik alüminyum tayininde, krom azurol S, eriokrom siyanin R ve pirokatehol viyoletil ile üç ayrı kompleks sistemi oluşturulmuştur. Hassasiyeti arttırmak için kullanılan yüzey aktif maddelerden zefiramin, setiltrimetilamonyum bromür ve setilpiridinyum klorür, bu üç ayrı reaktif ile üçlü kompleksler oluşturmuştur. Bu sistemlerden tavsiye edilen, alüminyum-krom azurol S-zefiramin sistemi nehir sularındaki alüminyum analizi için kullanılmıştır (Marczenko and Jarosz, 1984).

Yüzey aktif maddenin kullanıldığı bir başka çalışmada ise alizarin red S ve polivinilpirolid yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. Kompleksin pH 4,75'de 510 nm'deki molar absorptivitesi $1,7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dir. Analize bizmut, bakır ve demir

bozucu etki yapmaktadır ve sodyum ve sülfat iyonlarının varlığının hassasiyeti büyük ölçüde azalttığı bildirilmiştir (Mendez, et al.,1982). Bu nedenle metot dezavantajlıdır.

Triton X-100 polimerinin ve morinin kullanıldığı spektrofotometrik alüminyum analizinde tayin aralığı 0,03-1 $\mu\text{g/mL}$ 'dir. Bu üçlü kompleks sisteminde alüminyumun-morin stokiyometrisi 1:3'dür. Yönteme F^- , Cr(III) , Mg^{2+} ve Cd^{2+} 'nın 20 $\mu\text{g/mL}$ derişimde etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ancak, Cu(II) , V(IV) , V(V) ve Zr(IV) 'un aynı derişimlerinin yöntem bozucu etki yaptıkları belirtilmiştir (Safavi, et al., 2003). Bu çalışmada da molar absorptivite katsayısı verilmemiştir. Bu nedenle çalışmanın hassasiyeti şüphelidir.

Pirokatekol violet reaktifinin kullanıldığı bir çalışmada seçiciliği ve hassasiyeti artırmak için yüzey aktif bir madde olan triton-X kullanılmıştır. Analiz, kurutulmuş deniz yosunlarına uygulanmıştır. Kalibrasyon grafiğinin alüminyumun ($1,0 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$) M derişim aralığında doğrusal olduğu ve molar absorptivitesinin $6,4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Ağır metallerin etkisini elimine etmek için ön işlem olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve ortamın pH'ını 3,5-4,5 arasına ayarlanmıştır (Tagashira, 1984). Hassas olarak verilen bu çalışmada yöntem bozucu etki yapan iyonların ön işlem ile bertaraf edilmeleri bir dezavantajdır.

Bundan sonraki çalışmalarda ise bir takım ön işlemler yaparak yöntemin seçiciliği ve hassasiyeti artırma çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalarda, bu bakımdan zaman alıcı olup dezavantajlı kabul edilebilirler. Korenaga ve arkadaşları bazı deniz sularındaki spektrofotometrik alüminyum tayini için pirokatekol sulfonaftalin (Pirokatekol Violet, PV) kullanmışlardır. Demir(II), demir(III), kobalt, nikel, bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun gibi bazı metalleri dietilditiyokarbamat ve 8-hidroksikinolin ile maskeleyip zefiramin ile ekstraksiyon işlemi yapmışlardır ve deniz suyunda yaygın miktarda bulunan sülfat, bromür, florür, karbonat, fosfat ve silikat iyonlarının etkilerinin bu yöntem etkilerinin olmadığı görülmüştür. Ortamın pH'sını 9,5'e ayarlayıp 590 nm'de ölçüm yapmışlardır. Ayrıca yıkama çözeltisi olarak da EDTA çözeltisi kullanmışlardır. Bu şartlar altında kompleks, 0,13-1,34 μg aralığında

Beer yasasına uymakta ve molar absorptivite değeri $9,8.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 'dir (Korenaga,et al., 1980). Bu çalışma anlaşılacağı üzere oldukça zaman alıcıdır.

Ohzeki ve arkadaşları krom azurol S ve zefiramin üçlü kompleksini, çeşme sularındaki alüminyumun iz miktarlarını tayin etmek amacıyla kullanmışlardır. Ancak yöntemin hassasiyetini arttırmak için bir membran filtre kullanarak ön işlem uygulamışlardır. Ayrıca seçiciliği de arttırmak için *trans*-sikloheksan-1,2-diamintetraasetikasit ve çinko(II)'nin aşırısının oluşturduğu, ligand tampon çözeltisi kullanmışlardır. Oluşan kompleksin absorbanlarını 640 ve 700 nm olmak üzere iki farklı dalga boyunda okuma yapmışlardır (Ohzeki, et al., 1988).

Sergio Luis Costa Ferreira ve arkadaşları kromojenik reaktif olan metiltimol mavisini kullanarak demir filizlerinde spektrofotometrik alüminyum tayini yapmışlardır. Ortamdan demir, poliüretan köpük ile ekstraksiyon yapılarak uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, ortamda EDTA ve fosfatın bulunmaması gerekmektedir. Alüminyum-metiltimol mavisinin 528 nm'de molar absorptivitesi $1,32.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dir (Ferreira, et al., 1998). Demiri uzaklaştırmak için yapılan ön işlem bile yeterince hassasiyeti arttıramamıştır.

Çizelge 1.1. 1980 yılından günümüze kadar yapılan spektrofotometrik alüminyum analiz çalışmaları.

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L_{mol}^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Flor	4,3	-	-	-	-	Botryakova, 1979
HCl / Arsenazo	-	665	-	-	Zr için : 2 N HCl	Masna, 1979
5-Bromosalisilfloron	3,523	-	6,2	0,5-8 $\mu g/ml$	Fe için : 1,10-Fenantrolin ile maskeleme	Kostenko, 1979
5,7-dibromohidroksikinolin	4,055	-	-	-	-	-
Pirokatekol Violet ve Zefiramin	5,5-10,0	587	8,9	$1 \cdot 10^{-5}$ M	-	Korenaga, 1980
Kromazurol S	-	-	-	-	-	Kurupina, 1979
Kromoazurol A	~5	545	-	-	Cu için : Tiyoüre ve NaOAc ile maskeleme	Kon'kova, 1979
Di-Na di-H	-	-	-	-	-	Tanaka, 1980
Etilendiamintetraasetat Dihidrat	-	-	-	-	-	-
Klorosiyanoformazon ve Siyanoformazon	5,5-7,5	-	3,13	0,04-0,08 mg /100 ml	-	Krupina, 1979
Eriokrom Siyanin R	4-5	535	-	-	-	Elenkova, 1979
5-Bromosalisilfloron	6-8	535	6,2	0,5-8 μg	Fe için : Askorbik asit ve o-fenantralin ile maskeleme	Biryuk, 1980
5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin	-	-	-	-	-	-

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Kromozurol S	-	315	-	-	<i>Mo için</i> : Tiyoglikolik ile maskeleme	Tikhonov, 1980
Setiltrimetilamonyum						
4-Amino-2,2'-dihidroksiazobenzen	5 ve 8	520	4,9	0,5-2 μg	<i>Fe için</i> : Askorbik asit ile maskeleme	Nazarchuk, 1980
Pirokatekol Violet ve Zefiramin	-	-	9,8	21 $\mu g/l$	-	Korenaga, 1980
Na 6-hidroksi-5-dibenzo [a _j]	3,5-6,5	586	9,67	0,77 $\mu g/ml$	<i>Cd için</i> : Şelatonat IV ile maskelendi	Nguyen, 1980
fenoksazon-11,13-disülfanat,	5-6,5	610	3,02			
İsticin-9-imin, alizarin-9-imin ve 3-sülfoalizarin-9-imin	-	-	-	-	-	Blanco, 1980
1,2-etilenbis[(karbodeksilmetil)dimetil amonyum]klorid	-	-	-	1,5 $\cdot 10^{-4}$ -1,6 $\cdot 10^{-3}$ $\mu g/5ml$	-	Pilipenko, 1980
Alüminon	-	-	-	-	<i>Ni için</i> : Dimetilgloksim ile kompleksleşme	Kurepova, 1980
Flor	-	-	-	-	<i>Cr için</i> : Difenilkarbazid ile kompleksleşme	Kuznetsov, 1980

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L_{mol} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Eriokrom Siyanin R	6	535	-	1,25-112,5 $\mu g / 50ml$	<i>Fe için</i> : askorbik asit ile maskeleme	Elenkova, 1980
5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin 9-(5-bromosalisil)floron	-	535	6,2	-	<i>Fe için</i> : 1,10-fenantrolin	Kostenko, 1980
Kromozol S ve Setiltrimetilamonyum	5,5-6,3	-	-	-	-	Tikhonov, 1980
Eriokrom Blak T	-	550	-	-	-	Pyatnitskii, 1980
8-Hidroksikinolin	9	390	7,3	-	<i>Ti için</i> : Komplekson III ile maskeleme	Kobyakova, 1980
Kromozol KS	-	600	2,64	-	<i>Fe³⁺ için</i> : EDTA ve Mn(II) ile maskeleme <i>Cu²⁺ için</i> : $Na_2S_2O_3$ ile maskeleme	Hsao-Pu, 1980
Sulfonitrofenol S	-	-	-	-	-	Petrova, 1980
H ₂ O ₂ ve Alüminon	4-5	-	-	0,09-0,12 mg/ml	-	Serikova, 1980
Kromozol S, Trimetiloktilamonyum bromid, Sodyum oktil sulfanat	6-7,4	656	1,35	0,01-0,16 $\mu g/ml$	-	Cheng, 1980
Mo(IV)-Arsenazo III	-	425	-	-	-	Spitsyn, 1981

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayın Arahğı	Seçicilik	Kaynak
1-Fenil-2,3-dimetilpirazolon-5-azopiragallol	-	460	5	0,1-1,1 $\mu g/ml$	-	Akhmedli, 1980
Triton-X	4,8	537	-	6,5 $\cdot 10^{-7}$ - 5 $\cdot 10^{-5}$ mol/l	-	Hayashi, 1981
Salisildien-o-aminofenol-4-sulfonik asit	5,2	405	1,7	-	Cu ve Fe için : Tiyoüre ile maskeleyme	Zenki, 1980
8-Hidroksikinolin	5,2	385	-	680 mg / kg	-	Sos, 1981
2,2'-Dihidroksibenzen	8,8	522	3,7	0-20 μg /10ml	Co, Cu ve Cr için : Tiyoglikolik asit ile, Ti için : 2-metil-8-quinolinol ile Maskeleyme	Watanabe, 1981
Kromazurol S ve Septoneks	5,2	610	-	-	-	Peskova, 1981
Bismark brown R	-	-	-	-	-	Kim, 1981
Bromopirgallol kırmızısı, Setiltrimetilamonyum bromid veya tetradekaetilen glükol nonilfenil eter	-	627	5	-	-	Wyganowski, 1981

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ L. mol ⁻¹ . cm ⁻¹	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Fourteen azodiaz, Hidroksiaril, 4- Et ₂ NC ₆ H ₄ , Sübstitüe tiyoazol 8-Hidroksikinolin	-	-	9,5	-	-	Purmale, 1980
Ksenol Oranj	-	-	-	-	Fe, Cu ve Mn için : 2- İzopropil-8-quinolinol ile maskeleme	Narayanan, 1982
Katekol violet	6,1	585	-	-	-	Zou, 1982
PDTA	1,5-11	215	-	-	-	Grigg, 1982
Kromazuroil S-setilpiridinyum bromid	-	-	-	-	-	Hernandez, 1982
Kromazuroil KS ve setilpiridinyum bromid	5,8-6,7	625	10,2	0,02-0,32 µg/ml	-	Liu, 1981
8-Hidroksikinolin	8,5-9,5	-	-	-	Fe için : Doveks-1 ile maskeleme	Shao-pu, 1982
Bromopiragallol kırmızı n-tetradesiltrimetilamonyum bromid	-	620	-	-	-	Sarma, 1982
Kromazuroil KS	3,7-3,8	-	-	-	-	Wyganowski, 1982
Eriokrom Siyanin R	~2	-	-	-	-	Stolyarov, 1982
						Tikhonov, 1982

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ L. mol ⁻¹ . cm ⁻¹	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Krom Azurol S ve Dodesildimetilamonyum asetat	-	630	12	0-3,5 $\mu\text{g}/25\text{ml}$	-	Shi, 1982
2,4-dihidroksiasetofenon isonkotoil hidrazon	4,5	370	2,5	0,1-1,3 $\mu\text{g}/\text{ml}$	-	Huq, 1982
Pirokatekol ve Setiltrimetilamonyum	-	650	4,6	-	-	Tikhonov, 1982
Eriokrom Siyanin R, Krom Azurol S, Pirokatekol Violet, Setilpiridinyum	5-7	-	1,1-1,2	-	-	Marczenko, 1982
Klorid, zeframin						
Sanazoks	3-5	420	-	0,7-2,16 ppm	<i>Fe</i> için : Fenantrolin ile maskeleme	Alvarez, 1982
Bromopiragallol Kırmızı	-	623	-	0,1-0,4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	<i>Fe</i> için: Hidroksilamonyum klorit ve 1,10-fenantrolin ile maskeleme	Wyganowski, 1983
Molibden Mavi, Eriokrom Siyanin ve o-Fenantrolin	-	-	-	-	-	Petroniuk, 1981
Okzinat	-	398	-	-	-	Sugitani, 1983

Ligand	pH	Opt. λ , nm	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
8-Hidroksikinolin	5-5,4	385	-	-	-	Li, 1982
Klorofosfonazo I	4-6	610	1,8	$\leq 0,8 \mu g/ml$	-	Ying-Quan, 1983
Alizarin Kırmızı S	4,75	510	1,7	$\leq 0,81 \mu g/ml$	-	Hernandez, 1983
Semiksislenol Oranj	-	534	-	-	<i>Fe için</i> : Askorbik asit ile maskeleme	Ye, 1982
Bromopiragallol	4,2	535	-	-	-	Rudziti, 1981
Difenilguanidin	-	615	2,36	-	-	Ci, 1982
Krom Azurol S	-	613	-	-	-	-
Setiltrimetilamonyum Bromid	-	535	-	-	<i>Fe için</i> : 1,10-Fenantrolin ve Askorbikasit ile maskeleme	Biryuk, 1983
5-Bromosalisilfloron	-	572	7,4	0,3-10 $\mu g/25ml$	-	Ohmori, 1983
Stilbazo Zeframin	10	555	-	0,03-1,3 $\mu g/ml$	-	Drille, 1983
2-(3',4'-dihidroksifenil)azo-3-siyano-4-metil-5-etoksikarboniltiyofen	4,7-5,6	-	-	-	-	Martins, 1982
Alizarin S	4,6	-	-	-	-	-

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L, mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayın Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Krom Azurol S	-	-	-	-	Fe için : Askorbik asit ile maskeleme	Zolter, 1984
Pirakatekol Violet	-	710	6,4	-	-	Tagashira, 1984
2,2',4'-Trihidroksi-5-nitrozobenzen-3-sulfonik asit	-	-	-	-	-	Dedkov, 1984
Krom Azurol S	5,9-6,5	575	-	0-10 $\mu g/ml$	-	Zhang, 1983
Alüminon ve Eriokromsiyanin	6,1	525-535	-	0,12-0,32 $\mu g/ml$	-	Raggi, 1984
Eriokrom Blak T ve Difenilguanidin	-	-	-	-	-	Basargin, 1984
N,N'-okzalılbis(salisilaldehit hidrazon)	4,7	390-475	1,45	-	-	Gomez, 1984
Krom Azurol S	5,3-5,8	610	-	0-24 $\mu g/ml$	Fe için : Hidroksilamin hidroklorid ve o-	Chang, 1984
Dodesilpiridinyum Bromid	-	-	-	-	Fenantrolin ile maskeleme	-
N-fenilbenzohidroksamik Asit, Morin	-	430	1,2	0-0,8 ppm	-	Agrawal, 1984
Alüminon	-	530	-	-	Fe için : Tiyoglikolik asit ile maskeleme	Bartles, 1985
Alüminon	-	-	-	0,066-0,011 $\mu g/ml$	-	Jiru, 1984

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Salisilaldehit Nikotilhidrazon	-	380	2,8	50-1000 ng/ml	-	Hueso, 1983
Alizarin Red S	-	-	-	-	-	Logan, 1985
Pirotekhol Violet	-	-	-	-	-	Thornton, 1985
Kromazofenol KS	4	585	1,78	0-1,2 ppm	Fe için : Askorbik asit	Qui, 1985
Krom Azurol S	-	-	1,4	-	Sc için : NaF ile, Fe için : Askorbik asit ile maskeleye	Zhang, 1985
Ksenol Oranj	~3,4	540	-	-	-	Lu, 1985
Oksin	4,6	400	-	-	-	Ginter, 1985
Na 2-bromo-4,5-dihidroksiazobenzen- 4'-sulfonat	6,7-8	527	6,9	0-10 μg Al	-	Tong, 1985
Krom Fast Pure Mavi B	-	645	1,23	0,0102-0,0816	-	Martine, 1985
Setiltrimetilamonyum Bromid	-	-	-	μg /ml	-	-
Fenilfloron	-	-	-	-	-	Al'bota, 1985
Setilpiridinyum Klorid	-	-	-	-	-	-
Alizarin Kırmızısı, Ferron, Alüminon, Katekhol Violet, ve 8-hidroksikinolin	-	-	-	-	-	Willoughby, 1986

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayın Araabđı	Seçicilik	Kaynak
Eriokrom Siyanin R	6	535	-	-	Fe ve Mn için : Askorbik asit ile maskeleme	Holfon, 1986
Bromofenol Mavi	6-7	605	1,2	0,03-0,3 $\mu g/ml$	-	Tananaiko, 1986
Setilpiridinyum	-	630	-	-	-	Liang, 1986
Krom Azurol S	-	545	3,11	0-18 $\mu g/27ml$	-	Yuan, 1986
Setiltrimetilamonyum Bromid	-	-	-	-	-	-
Alüminon	-	-	-	-	-	-
4-(N,N'-dikarboksimetil)-aminobenzil-	4,5-5	-	-	-	-	Basargin, 1986
(1-azo-2)-1',8'-dihidroksinaftelen-	-	-	-	-	-	-
3',6'-disülfonik asit	-	-	-	-	-	-
Trioksan NS	4,5	490	1,61	-	-	Medkov, 1986
Alizarin Komplekson	4,5	505	-	-	-	Salinas, 1986
Hidroksikinolin	9,5	400	-	-	-	Nechitaiov, 1986
Setiltrimetilamonyum Bromid	4,2	370	-	-	-	He, 1986
Eriokrom Siyanin R	7,3	-	-	-	-	Van der, 1987
Hezadesilpiridinyum Klorid	-	-	-	-	-	-
Lumogallion	-	-	-	-	-	Pyatnitskii, 1986

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Eriokrom Siyanin R	6-8	-	-	-	-	Uvarova, 1986
Ksenol Oranj						
Krom Azurol S	4,9-5,1	598	-	-	Zn için : EDTA ile maskeleye	Yi, 1987
Krom Azurol S	5,5-6	620	1,3	0-10 $\mu g/50ml$	Cu ve Fe için : $Na_2S_2O_3$, Fenantrolin ve Askorbik asit ile maskeleye	Zang, 1987
CDMMA						
5-(2-hidroksi-5,8-sulfofenilazo)-8- kuinolinol	6,6	-	-	0,67 ppm	-	Issa, 1985
DOABS	-	-	-	-	-	Tong, 1987
Lumogallion	-	500	-	-	-	Carrion, 1989
8-Hidroksikinolin	-	-	-	-	-	Nosenko, 1986
Triton X-100, PF	9,5-11	554	1,35	5 $\mu g/25ml$	-	Yang, 1987
8-Hidroksikinolin	5,3	410	-	-	-	Pan, 1986
o-Hidroksihidrokuinonahtalein	-	555	-	-	-	Mori, 1987
Zeframin ve Brij 35						
3-Sulfo-5-nitro-4'-dimetilamino-2,2'- dihidroksibenzen	-	-	-	-	-	Ermolenko, 1988

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Eriokrom Siyanin R	-	-	-	-	-	Rezania, 1987
Krom Azurol S ve Zeframin	-	640	-	0,1 $\mu g/20ml$	Zn (II) ve Fe (III) için : trans-sikloheksan-1,2- diamintetraasetik asit ile maskeleme	Ohzeki, 1988
o-, m- ve p-nitrofenilfloron	6,5	568	15,6	0-3,7 $\mu g/25ml$	-	Luo, 1988
Kromazo BRZ	4,5-5	540	8,3	-	-	Basargin, 1988
Kuinolinol	-	-	-	-	Bi için : Dietilenkarbammat ile maskeleme	Nechitailov, 1988
Karboksifenilazopirakatekhol	-	1,047 $\cdot 10^4$	-	1-30 $\mu g/25ml$	-	Guseinov, 1987
p- ve o-Nitrofenilazopirakatekhol	-	-	-	-	-	-
Krom Azurol S	-	645	-	-	-	Sun, 1988
Setiltrimetilamonyum	-	-	-	-	-	-
Kromoijen Alüminon ve Pirakatekhol	-	-	-	-	-	Kerven, 1989
Violet	-	-	-	-	-	-
Katekhol Violet	-	585	3,7	0,1-1,7 $\mu g/ml$	-	Kolomiets, 1988
Trifenilmetan	-	-	-	-	-	Jarosz, 1988

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Tayın Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Krom Azurol S	5	615	9,3	-	-	Buhi, 1987
Dimetillaurilbenzilamonyum Bromid						
Krom Azurol S	4,6-6	650	1,5	0-0,4 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	-	Yao, 1988
Alizarin Kırmızı S, Ksenol Oranj, 2-11					<i>Fe</i> ve <i>Cu</i> için : Askorbik asit ile maskeleye	Pilipenko, 1988
Bromopiragallol Kırmızı, Pirakatekol						
Violet						
Krom Azurol S	5,6-7	610	11,5	-	-	Liu, 1988
Krom Azurol S	-	545	6,2	2,5-35 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	-	Gao, 1989
Lumogallion ve Morin	-	-	-	-	-	Corrion, 1989
Arsenozo TB	5-5,3	615,7	2,2	0-12 $\mu\text{g}/25\text{ml}$	-	Hao, 1989
Krom Azurol S ve Setilpiridinyum	5,7	588-670	-	0-18 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	-	Lu, 1989
Klorid						
8-Hidroksikinolin	-	-	-	-	-	Blanco, 1989
Ksenol Oranj	3	410	-	-	<i>Fe</i> ³⁺ için : Bissikloheksanonoksilhid razon ile maskeleye	Kang, 1988
Eriokrom Blak T	6	625	5,3	-	-	Wang, 1989
Kromazofenol	4	690	2,83	0-225 $\text{mg}/25\text{ml}$	-	Zhang, 1988

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Krom Azurol S	5,5	620	1,38	1-5 $\mu g/25ml$	-	Li, 1988
Bromheksazekanimetil asetamid						
Salisilfloron Setilpiridinyum Bromid	6-7	563	12	0,03-5 $\mu g/25ml$	-	Wu, 1989
PV-FPNS	8,4	587	6,6	0-7 $\mu g/25ml$	-	Zang, 1989
Alüminon, Krom Azurol S,	-	-	-	-	-	Weng, 1990
Sülfosalisilik Asid ve Potasyum Hidrojen Ftalat						
Krom Azurol S ve Triton X-100	6	-	-	-	-	Wu, 1990
o-Nitrofenilfloron	6,2-7,8	556	18,3	-	-	Jin, 1990
8-Hidroksikinolin	-	-	-	-	-	Van, 1990
Krom Azurol S	-	540	-	-	-	Qiao, 1989
Krom Azurol S	5-7	540	-	-	-	Popov, 1990
Laurilkolin İyod						
Klorofosfonazo I	10,5	578	-	-	-	Tian, 1990
Trifloroasetilaseton	-	311	-	0,248-2,48 mg/l	-	Nobile, 1991
Krom Azurol S	-	-	-	-	-	Shuai, 1990

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
4,5-Dibromofenilfloron	-	560	-	-	-	Zheng, 1990
Setiltrimetilamonyum Bromid						
Krom Azurol S	4-6	-	-	-	-	Nishida, 1991
Krom Azurol S	6,2-7,1	630	1,35	2-20 µg/50ml	-	Zhang, 1991
Setilpiridinyum Bromid						
2''-Bromo-3,3'-dimetil-4' - hidroksifukson-5,5'-dikarboksilik asit	4,6-5,6	640	1,26	0-5 µg/25ml	-	Ren, 1991
o-Klorofenilfloron	-	566	1,35	0-8 µg/50ml	-	Li, 1991
Setiltrimetilamonyum Bromid						
(o-Karboksifenilazo) Kromotrik Asit	5,1-5,9	580	2,8	0-10 µg/50ml	-	Hao, 1991
o-Klorofenilfloron	5,5-7	570	-	-	-	Jin, 1991
Oktadesildimetilamonyum Asetat						
Alüminon	-	535	-	-	-	Aleksandrowicz, 1991
Arsenzoza-DBC	5,1	620	1,84	0-8 µg/25ml	-	Hao, 1992
9-(2,4-dimetoksifenil)floron	-	545	-	0-9 µg/25ml	-	Zhao, 1992
Krom Azurol S, Triton X-100	5,6	-	-	0,4-16 µg/25ml	-	Wang, 1992
Krom Azurol S	-	-	-	-	-	Savranskii, 1992
Bromopiragallool Kırmızı	8,5	610	6,7	0-25 µg/25ml	-	Xia, 1993

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
8-Hidroksikinolinol	-	-	-	-	-	Blanco, 1994
N-benzoil-N-fenilhidroksilamin	8,5	550	-	-	-	Fedin, 1993
Krom Azurol S	-	560	-	-	-	Chen, 1992
Krom Azurol S	-	-	-	-	-	Zhao, 1992
Morin	4	423	7,2	0-15 $\mu g/25ml$	-	Zhu, 1994
Ksenol Oranj	~5,3	530	-	4 $\mu g/ml$	-	Mondal, 1994
N-Benzilbenzohidroksamik Asit	-	-	-	-	-	Kshatriya, 1994
Dibromohidroksifenilfloron	6,5	568	11,8	5 $\mu g/25ml$	-	Fu, 1994
1,2,4-Triazol ve 1,3,4-tiyadiazol	-	-	-	-	-	Zareba, 1995
o-Fenantrolin ve Batofen	-	-	41,4	0,05-0,7 mg/ml	-	Ali, 1992
8-Hidroksikinolinol	-	380	6,3	1-150 $\mu g/25ml$	-	Nishida, 1993
Morin	-	421	0,53	10 ng/ml-5 $\mu g/ml$	-	Ahmed, 1995
Kromo Azurol S ve CTAB	5,7	630	13,2	0-4,2 $\mu g/50ml$	-	Chen, 1995
7-(Benzenazo)-8-hidroksikinolin-5-sülfonikasıit	4,2	520	1,67	0-8 $\mu g/10ml$	-	Wang, 1995
Eriokrom Siyanin	-	-	-	-	-	Arnezcuca, 1995

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayın Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Desfaral	4,5-7	230	-	-	-	Mojsiewicz, 1995
4-Arilazo-1-hidroksi-2-naftanoik Asit	-	-	-	-	-	Issa, 1995
Metabromokarboksi-m	-	690	7,25	0-0,32 $\mu g/ml$	-	Sun, 1996
Okzin-5-sulfonik Asit	4-8	252	7	-	-	Zhang, 1996
p-Asetilarsenoza	6	620	1,3	0-20 $\mu g/25ml$	-	Yu, 1996
Florin ve DSPCF	-	610	5	0-15 $\mu g/25ml$	-	Lin, 1996
Ksenol Oranj	-	550	-	-	-	Majeed, 1996
Kromo Azurol S	5,9	-	-	2-20 $\mu g/50ml$	Zn için : Edta ile maskeleye	He, 1996
6-Bromobenzotiyazolazo-kromotropik Asit	6,2	642	10,8	-	-	Xia, 1996
Salisilfloron	-	-	13,1	-	-	Liu, 1997
Setiltrimetilamonyum Bromid	-	-	-	-	-	-
Salisilfloron	-	540	6,3	-	-	Zhang, 1996
8-Hidroksikinolin	-	-	-	-	-	Weng, 1997
8-Hidroksikinolin	2-3	390	-	-	-	Watanabe, 1997
3,5-Dibromo-4[(8-hidroksikuinolin)azo]fenilfloron	6	564	13,5	5 $\mu g/25ml$	-	Huan, 1997

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Fenilfloron	9,6	570	8,4	0-5 $\mu g/25ml$	-	Zhou, 1997
(4-Klorofenil)floron	6	563	1,31	0-6 $\mu g/25ml$	-	Huang, 1997
DBACPF	6	560	1,25	0-2 mg/l	-	Huang, 1997
DBON-PF	5-5,6	579	15	0-4 $\mu g/25ml$	-	Aodeng, 1997
Metiltimol Mavi	-	528	1,32	-	-	Ferreira, 1998
Krom Azurol S	5,3	612	2,84	0-0,6 $\mu g/ml$	-	Zhai, 1998
3,5-Dibromo-4-aminofenilfloron	-	559	12,5	0-0,19 $\mu g/ml$	-	Huang, 1997
Krom Azurol S	5,8	560	-	-	Fe ve Ti için : Askorbik asit ve Hidroksifenilasetik asit	Huang, 1997
Eriokrom Siyanin Mavi R	-	535	40	0-30 $\mu g/100ml$	-	Ma, 1998
Bisfol	6,2-7,2	-	-	-	-	Dedkova, 1998
Salisilfloron	-	556	-	0-5 $\mu g/25ml$	-	Wang, 1998
Ksenol Oranj	-	-	-	-	-	Lei, 1998
4,5-Dibromo-2-nitro-fenilfloron	5-5,6	579	15	0-4 $\mu g/25ml$	-	Aodeng, 1998
Distülfenilfloron	4,6	610	13,4	0-3 $\mu g/25ml$	-	Yu, 1999

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ $L_{mol^{-1}cm^{-1}}$	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Fenilfloron	8	560	27	0-72 $\mu g/l$	Cu için : Aminotriasetik asit ile maskeleyme	Huang, 1998
Alüminon ve KromAzurool S	-	-	-	-	-	Zagatto, 1998
o-Klorofenilfloron	6,2	570	13	2-25 $\mu g/25ml$	-	He, 1999
Morin	-	408	0,63	00,04-0,28 $\mu g/l$	-	Liu, 1999
4-(H-asidazo)-1-fenil-3-metilpirazolol	4,6	555	13	0-3,5 $\mu g/25ml$	-	Wu, 1999
Ksenol Oranj CTMAB	3,2	525	-	1-30 $\mu g/50ml$	-	He, 1999
ARPF	6,5	562	11	0-5,5 $\mu g/25ml$	-	Huang, 1999
p-Asetil Arsenazo	-	630	1,63	5-50 $\mu g/25ml$	-	Li, 1999
Krom Azurool S ve CPC	6	630	1,13	0-3 $\mu g/50ml$	-	Zhao, 1999
Alizarin Violet N	9,4	607	-	-	-	Dantas, 2000
Krom Azurool S ve CTMAB	-	-	-	-	-	Liu, 2000
METRIAP	6,2-6,5	-	-	-	-	Zareba, 2000
Ksenol Oranj	-	555	-	-	-	Coscione, 2000
Kromazol	3,9	590	-	-	-	Akhmedov, 2000
Arsenoza I	4,4	560	1,3	0,08-2 $\mu g/ml$	-	Jin, 2000

Ligand	pH	Opt. λ_{nm}	$\epsilon \times 10^{-4}$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	Tayin Aralığı	Seçicilik	Kaynak
Kaempferol	-	425	1,63	0-20 $\mu\text{g}/28\text{ml}$	-	Yang, 2000
Eriokrom Siyanin R	6	535	-	-	-	Choi, 2000
Krom Azurol S	-	-	-	-	-	Miyada, 2001
Alizarin ve Kuinalizarin	-	-	-	-	-	Pal, 1996

3. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

3.1. Kullanılan Maddeler

Standart alüminyum çözeltisi (ICP 1000mg/L, CertiPUR®, Merck) stok çözelti olarak kullanılmıştır. Bütün çalışma boyunca bu çözeltiden uygun miktarlar alınarak deiyonize su ile seyreltme yapılmıştır.

Doç. Dr. Ali Hüseyinli tarafından patenti alınmış olan, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfo-5'-nitroazobenzen (tetrahidroksiazon SN) kimyasalı % 98'lik olup, Moskova Voykov firmasından temin edilmiştir (Hüseyinli, et al., 1985) Tetrahidroksiazon SN'den 0,1855 g alınarak deiyonize su ile 500 mL' ye seyreltilmiştir, stok çözeltinin derişimi 1.10^{-3} M'dir.

HCl (d=1,18 g/mL, %35) pH'ı 1 ve 2 olan çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. pH'ı 3-11 olan tampon çözeltileri ise iki farklı yol ile hazırlanmıştır. Birinci yol 0,1 M asetik asit ve 0,1 M amonyak çözeltilerinin belirli hacim oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. İkinci yol 2,69 mL %85'lik fosforik asit, 2,29 mL (d=1,05 g/mL, % 99,5) asetik asit ve 2,472 g borik asit alınıp suyla 1 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. Her iki tampon türüyle alınan spektrumlar aynı sonuçları verdiğinden çalışmalarda birinci tür tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Analiz için kullanılan sertifikalı granit numunesi [SARM 1 (NIM-G)], Güney Afrika Komitesi Sertifikalı Referans Malzemelerinden (SACCRM) temin edilmiştir. Yine analiz için kullanılmak üzere, 5 mL'sinde 100,656 mg alüminyum içeren ve okzetazain etken maddesi olan, ticari ilaç Mucaïne® (Wyeth, İstanbul, Türkiye) eczaneden satın alınmıştır.

Çalışmada kullanılan diğer bütün kimyasal maddeler analitik safıktadır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Spektrofotometrik ölçümler Unicam 2-UV Spectrometer Double Beam UV-Visible spektrofotometrisi ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde 1,00 cm'lik ışık yollu kuvarz hücreler kullanılmıştır.

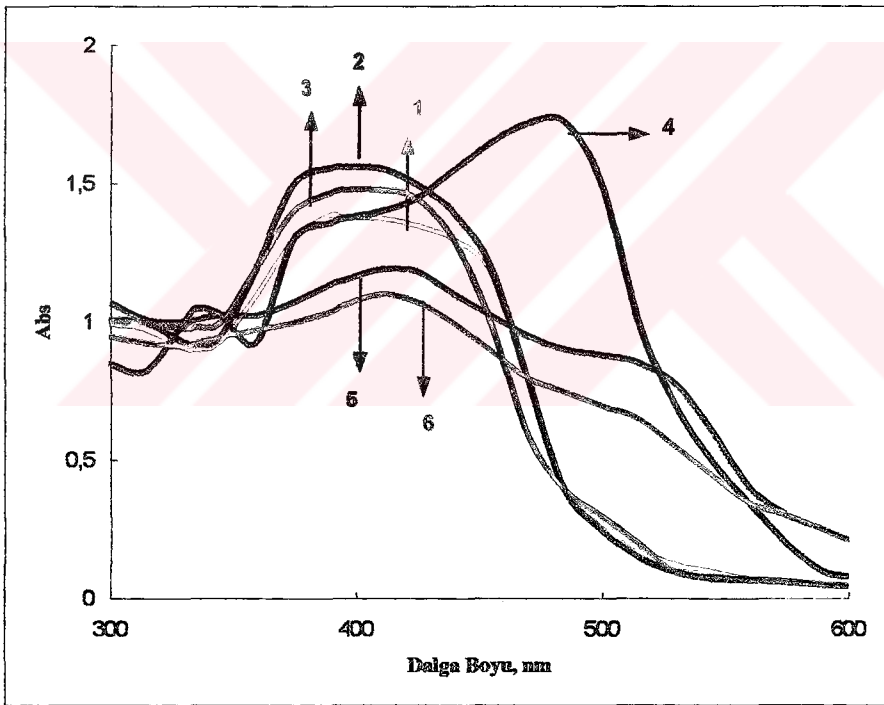
pH ölçümleri için Orion 720 A marka pH-metre ve Orion marka 71-03 model cam elektrot kullanılmıştır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Tetrahidroksiazon SN Ligandının Optimum Dalga Boyunun Saptanması ve pH Etkisinin İncelenmesi

25 mL'lik ölçü balonuna $1 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonundaki tetrahidroksiazon SN çözeltisinden 2 mL alınıp 0,1 M HCl ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Aynı şekilde 0,01 M HCl çözeltisi ve pH tamponları (3-11) kullanılarak bir seri çözelti hazırlanmıştır. Spektrofotometrede bu çözeltilerin karşılaştırma standardı olarak su kullanılmıştır. Ligandın çeşitli pH'lardaki UV-görünür spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir.

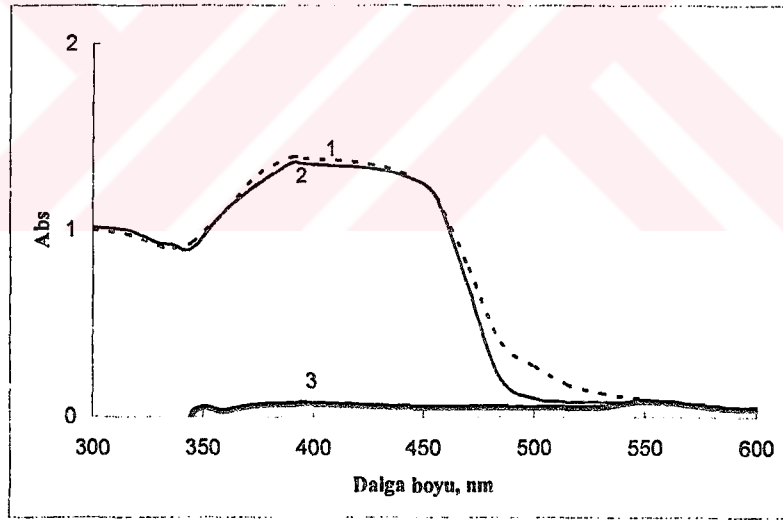


Şekil 4.1. Tetrahidroksiazon SN ligandının farklı pH'larda UV-görünür spektrumu

$C_L = 8 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm, karşılaştırma standardı su. (1) 0,1 M HCl, (2) 0,01 M HCl, (3) pH 4, (4) pH 6, (5) pH 8, (6) pH 11

4.2. Tetrahidroksiazon SN Ligandı ile Alüminyumun Oluşturduğu Kompleksin Optimum Dalga Boyunun Saptanması ve pH Etkisinin İncelenmesi

Tetrahidroksiazon SN ligandının alüminyum ile oluşturduğu kompleks bileşiğin, pH 1'den 11'e kadar hazırlanmış olan tampon çözeltiler içindeki absorpsiyonları ölçülmüştür. Bunun için 25 mL'lik ölçülü balona 1.10^{-3} M'lık alüminyum çözeltisinden 1 mL konulmuştur. Üzerine 2 mL 1.10^{-3} M ligand eklenip 0,1 M HCl ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Karşılaştırma standardı olarak su ve ligand kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Ligand karşılaştırma standardı olarak hazırlanırken 2 mL ligand çözeltisi ve uygun tampon çözelti ilavesi yapılarak hazırlanmıştır. Aynı işlemler diğer pH tamponları kullanılarak da yapılmıştır. Ligandın suya karşı, kompleks çözeltisinin suya karşı ve kompleks çözeltisinin ligand karşılaştırma standardına karşı ölçümleri alınmıştır. Komplekslerin pH'a bağlılığı Şekil 4.2-4.12'de verilmiştir.

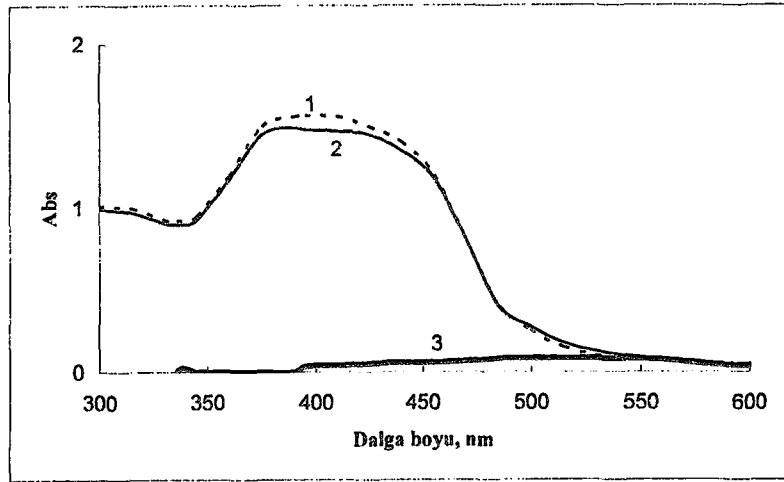


Şekil 4.2. Absorpsiyon spekturumu, pH=1

(1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M

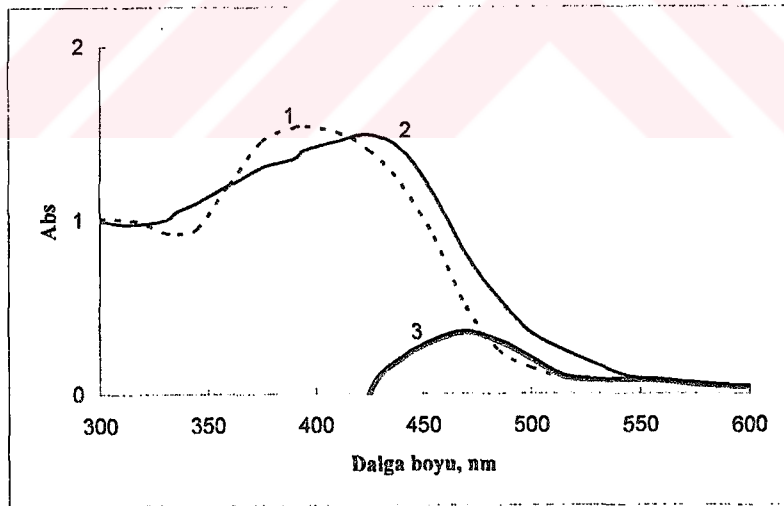
(2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su),
 $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M

(3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $i=1$.



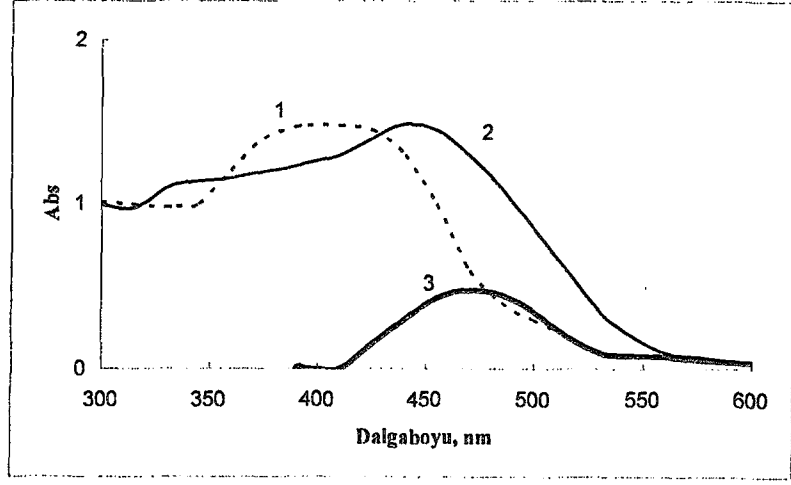
Şekil 4.3. Absorpsiyon spekturumu, pH=2

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5} M$
 (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su),
 $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5} M$
 (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5} M$, $l=1$.



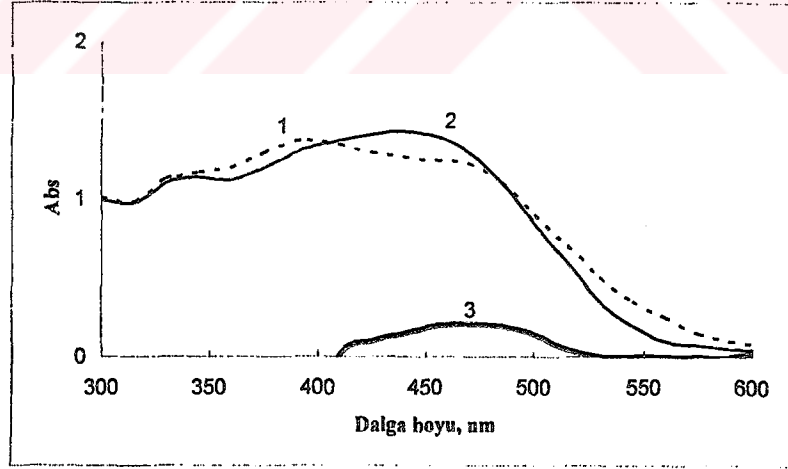
Şekil 4.4. Absorpsiyon spekturumu, pH=3

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5} M$
 (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su),
 $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5} M$
 (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand),
 $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5} M$, $l=1$.



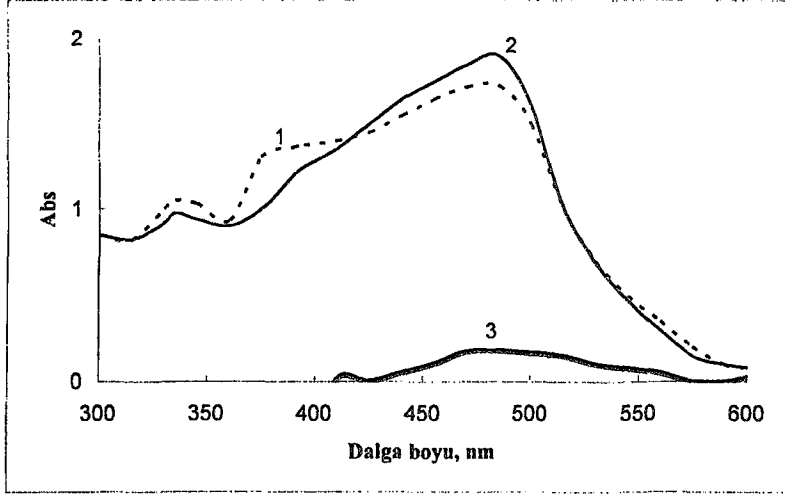
Şekil 4.5. Absorpsiyon spektrumu, pH=4

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



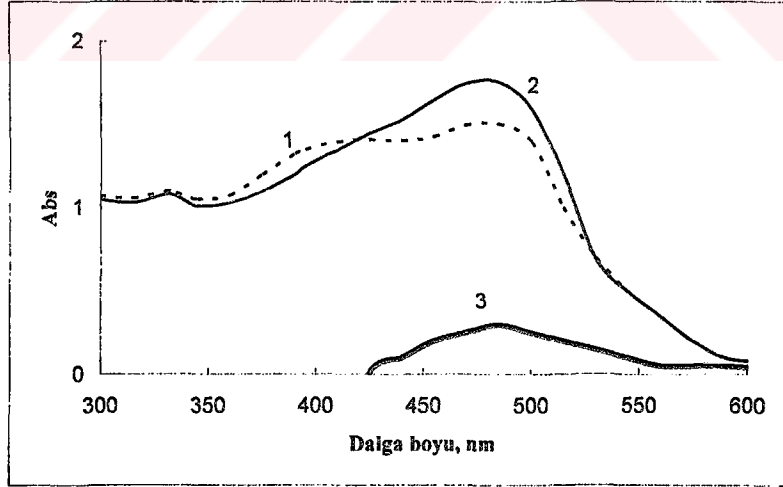
Şekil 4.6. Absorpsiyon spektrumu, pH=5

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



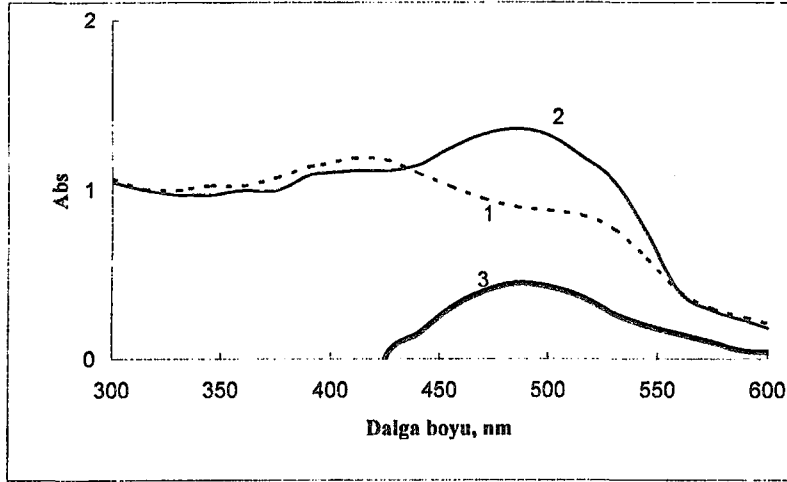
Şekil 4.7. Absorpsiyon spekturumu, pH=6

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



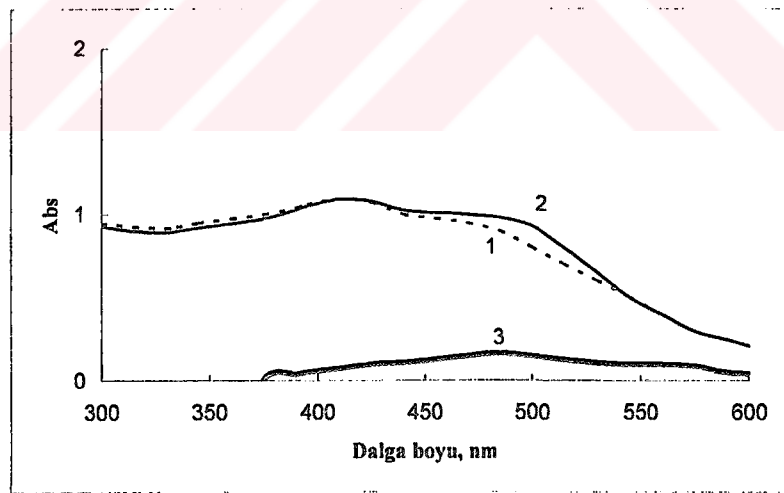
Şekil 4.8. Absorpsiyon spekturumu, pH=7

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



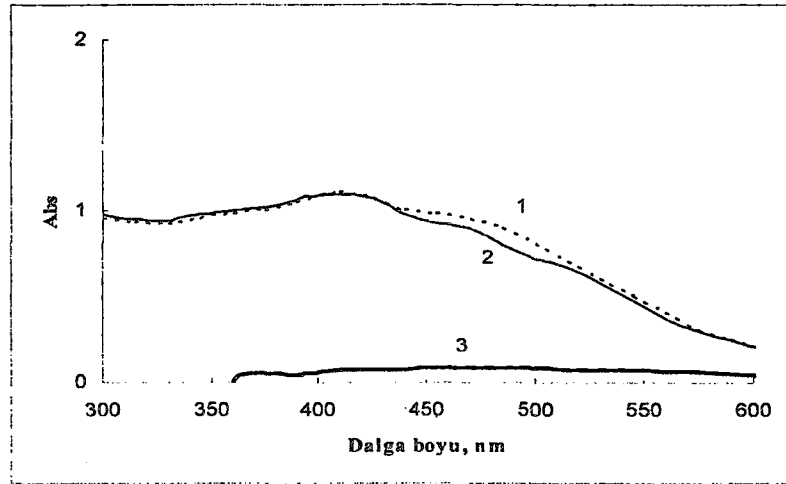
Şekil 4.9. Absorpsiyon spektrumu, pH=8

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



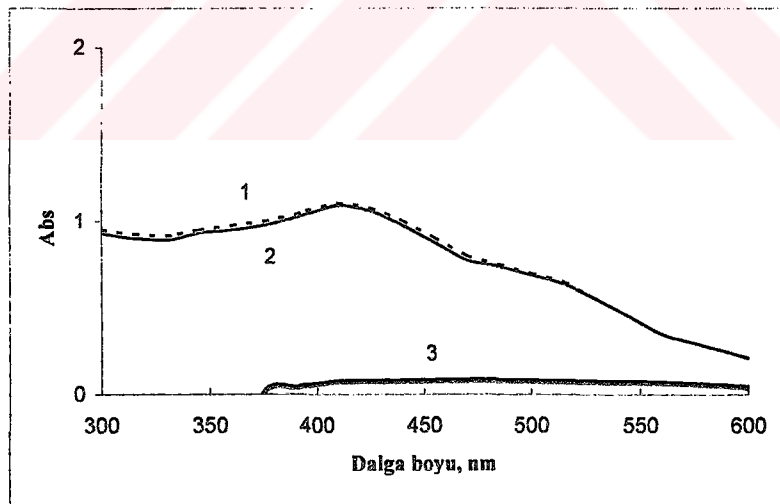
Şekil 4.10. Absorpsiyon spektrumu, pH=9

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



Şekil 4.11. Absorpsiyon spektrumu, pH=10

- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.



Şekil 4.12. Absorpsiyon spektrumu, pH=11

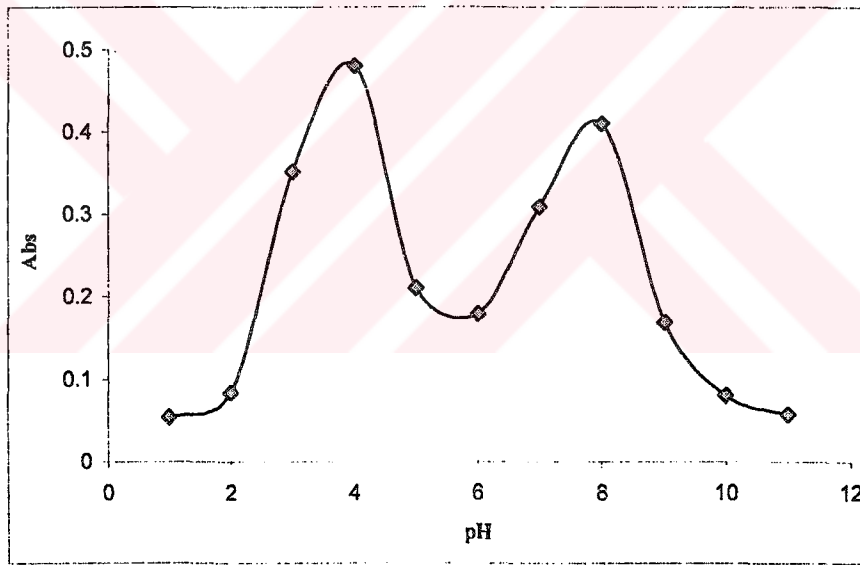
- (1) Tetrahidroksiazon SN ligandı (karşılaştırma standardı su), $C_L=8.10^{-5}$ M
- (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı su), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5}$ M
- (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı ligand), $C_{Alüminyum}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5}$ M, $l=1$.

Komplekslerin farklı pH'lardaki maksimum absorbans değerleri Çizelge 4.1.'de ve Şekil 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kompleks bileşiğin farklı pH'lardaki absorbans değerleri (Karşılaştırma standardı:Ligand).

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbans	0,218	0,084	0,461	0,630	0,278	0,235	0,406	0,599	0,222	0,081	0,058

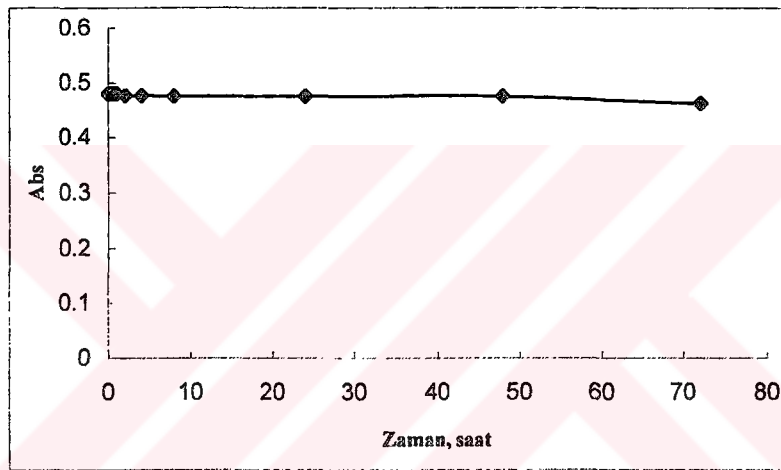
Maksimum absorbansın elde edildiği pH 4 ortamında kompleksin, ligand karşılaştırma standardına karşı yapılan dalga boyu taramasında maksimum absorbansın 479 nm'de geldiği bulunmuştur.



Şekil 4.13. Tetrahidroksiazon SN ile alüminyumun oluşturduğu komplekse pH etkisi, $C_{\text{Alüminyum}}=2.10^{-5}M$, $C_L=8.10^{-5}M$, $l=1\text{ cm}$.

4.3. Kompleks Oluşumunun Zamana Bağlılığı

25 mL'lik ölçü balonuna optimum şartlarda alüminyum çözeltisi ve tetrahidroksiazon SN ligandı eklenerek kompleks bileşik oluşturulmuştur. Kompleks bileşik hazırlandığı anda oda sıcaklığında absorbansları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 6.3.'de verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere çeşitli zaman aralıklarında tekrar ölçüm alındığında absorbansın en az 2-3 gün sabit kaldığı gözlenmiştir.

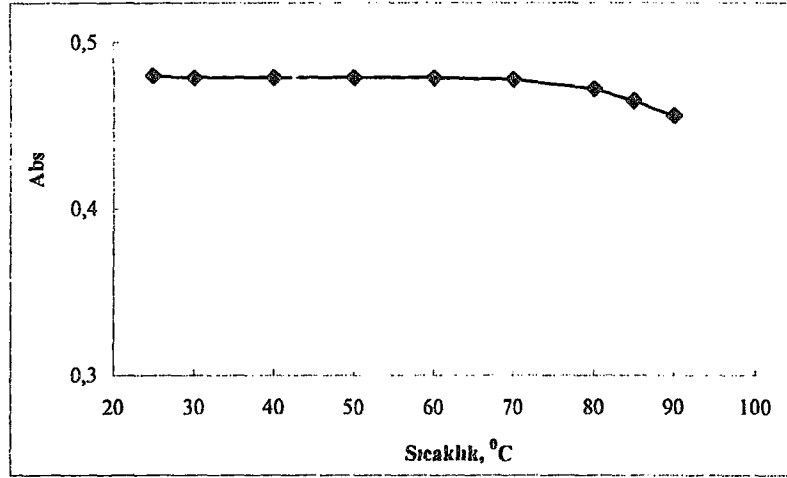


Şekil 4.14. Kompleksin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim
 $C_{\text{Alüminyum}}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, 479 nm, karşılaştırma standardı
 ligand, $l=1$, $pH=4$.

4.4. Kompleks Oluşumunun Sıcaklığa Bağlılığı

25 mL'lik ölçü balonuna optimum şartlarda alüminyum çözeltisi ve tetrahidroksiazon SN ligandı eklenerek kompleks bileşik oluşturulmuştur. Kompleks bileşik hazırlandığı anda oda sıcaklığında absorbansları ölçülmüştür. Sıcaklık artırılarak farklı sıcaklıklara kadar su banyosunda ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına soğutulan kompleks bileşiklerin absorbansları tekrar ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.15.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi absorbansların 70°C 'a kadar değişmediği ($\Delta A = \pm 0,03$), kompleks bileşiklerin bu sıcaklığa kadar dayanıklı oldukları

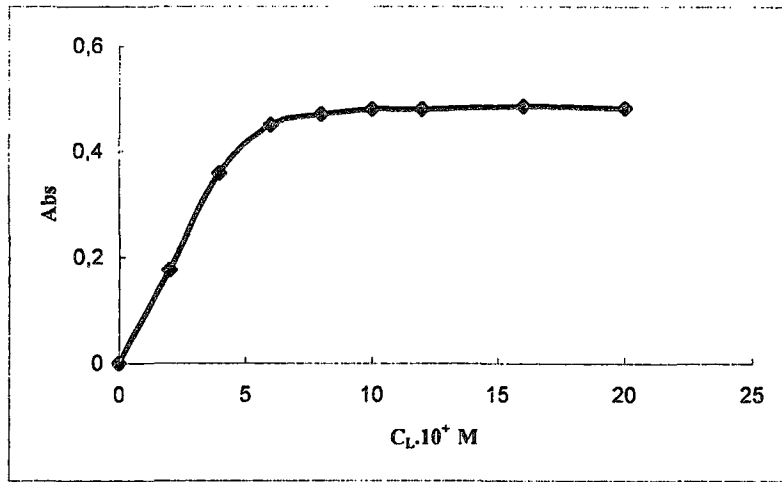
gözlenmiştir. 70 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda komplekslerin absorbansları azalmıştır.



Şekil 4.15. Kompleksin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişim $C_{\text{Alüminyum}}=2.10^{-5}$ M, $C_L=8.10^{-5}$ M, 479 nm, karşılaştırma standardı ligand, $l=1$, $pH=4$.

4.5. Kompleks Oluşumuna Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

Kompleks oluşumuna ligand konsantrasyonunun etkisini öğrenmek için alüminyum iyonunun konsantrasyonu sabit tutularak ligandın artan konsantrasyonunda, optimum şartlarda absorbansları ölçülmüştür. Tetrahidroksiazon SN ve alüminyum tam kompleks oluşturduktan sonra, ligandın fazlasının kompleks oluşumuna etkisi olmadığı için kompleksin absorbansı belirli bir ligand derişiminden sonra sabit kalmıştır. Kompleks oluşumunun tamamlandığı bu konsantrasyon değeri 8.10^{-5} M'dir. Bu nedenle çalışmamızda 8.10^{-5} M Tetrahidroksiazon SN derişimi kullanılmıştır. Tetrahidroksiazon SN'in konsantrasyonunun kompleks oluşumuna etkisi Şekil 4.16.'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Alüminyum ile tetrahidroksiazon SN ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbansına ligand konsantrasyonunun etkisi $C_{\text{Alüminyum}}=2.10^{-5}$ M'da sabit, 479 nm, karşılaştırma standardı ligand, $l=1$, $\text{pH}=4$.

4.6. Kompleks Stokiyometrisinin Tayini

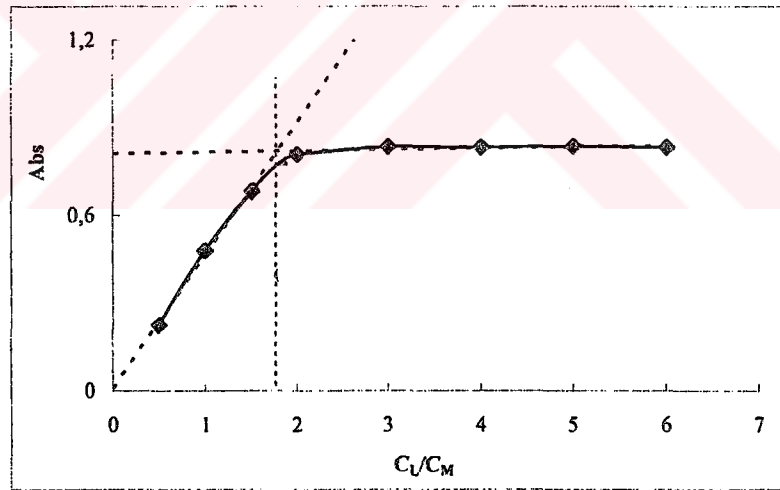
Kompleks stokiyometrisinin tayini için iki yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ilki “mol-oranı yöntemi” diğeri ise “Job yöntemi (izomolar seriler)” yöntemidir.

4.6.1. Mol-oranı yöntemi

Bu yöntemde metal derişimi 4.10^{-5} M'da sabit tutularak, farklı hacimlerde ligand ortama eklenmiştir ve her bir örnek için 479 nm'de ligand karşılaştırma standardına karşı ölçümler yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Bu verilere göre çizilen “ C_L/C_M -absorbsiyon” grafiğinden (Şekil 4.17.), kompleks stokiyometrisi (metal ligand oranı) 1:2 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Mol oranı yöntemi için elde edilen absorpsiyon verileri, 479 nm, $l=1$, $pH=4$.

Ligand Hacmi, mL	Metal Hacmi, mL	$C_L \cdot 10^{+5}$	$C_{Alümiyum} \cdot 10^{+5}$	Absorbans
0,5	1	2	4	0,225
1	1	4	4	0,478
1,5	1	6	4	0,681
2	1	8	4	0,808
3	1	12	4	0,833
4	1	16	4	0,842
5	1	20	4	0,851
6	1	24	4	0,831



Şekil 4.17. Mol-oranı yöntemi ile Alümiyum-tetrahydroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini, $C_{Alümiyum}=4 \cdot 10^{-5}$ M'da sabit, 479 nm, $l=1$, $pH=4$.

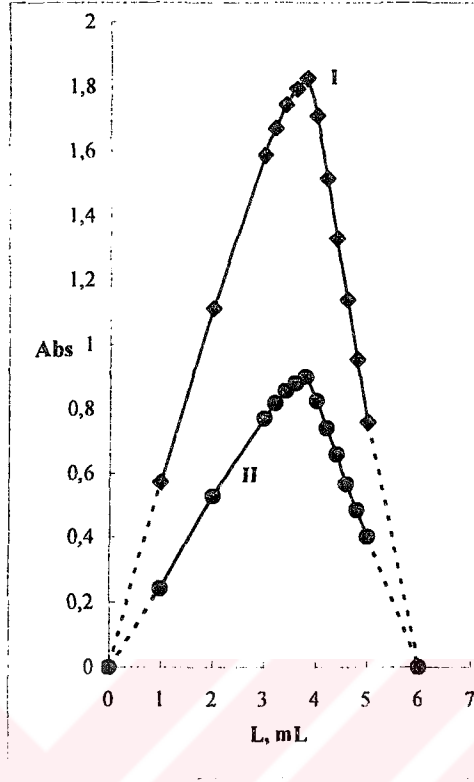
4.6.2. Job (izomolar seriler) yöntemi

Bu metotta ligand ve metal derişimleri eşit alınmış, fakat alınan miktarlar metal ve ligand hacimleri toplamı sabit kalacak şekilde değiştirilmiştir. İlk deneme için

derişimler 1.10^{-3} M alınmiş ve ikinci denemeler için 5.10^{-4} M alınmiş analitik dalga boyunda komplekslerin absorbensları ölçülmüştür. Sonuçlar izelge 4.3. de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Job metodu ile Alümiyum-tetrahidroksiazon SN kompleks stokiyometrisinin tayini, 479 nm, l=1, pH=4.

Ligand Hacmi, mL	Metal Hacmi, mL	Absorbans	
		$C_{\text{Alümiyum}}=C_L= 1.10^{-3} \text{ M}$	$C_{\text{Alümiyum}}=C_L= 5.10^{-4} \text{ M}$
1	5	0,572	0,241
2	4	1,112	0,527
3	3	1,587	0,77
3,2	2,8	1,67	0,817
3,4	2,6	1,742	0,855
3,6	2,4	1,793	0,88
3,8	2,2	1,825	0,9
4	2	1,71	0,825
4,2	1,8	1,516	0,741
4,4	1,6	1,33	0,659
4,6	1,4	1,138	0,566
4,8	1,2	0,954	0,484
5	1	0,758	0,401



Şekil 4.18. Job yöntemi ile Tetrahidroksiazon SN-Alümiyum kompleks stokiyometrisinin tayini, 479 nm, l=1, pH=4.

I- $C_L = C_{Alümiyum} = 1.10^{-3}$ M, II- $C_L = C_{Alümiyum} = 5.10^{-4}$ M

Şekil 4.18.'den de görüldüğü üzere ligand hacminin 3,8 mL ve metal hacminin 2,2 mL olduğu noktada maksimum absorbands gözlenmiştir. Yani kompleks oluşumu M:L= 1:2'dir.

4.7. Alümiyumun Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi ve Tayin Aralığının Belirlenmesi

Kalibrasyon eğrisini çizmek için, 5.10^{-4} M alümiyum çözeltisinden 0,135; 0,675; 1,349; 3,375; 6,750; 13,490; 26,980 µg alümiyum içerecek şekilde alınıp üzerine 1.10^{-3} M tetrahidroksiazon SN ligandından 2 mL konulup, 25 mL'ye pH=4'deki tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorbandsları, karşılaştırma standardı olarak ligand çözeltisi alınarak ölçülmüştür. Her bir değer için en az beş ölçüm yapılmıştır. Yöntemin hataları istatistiksel olarak hesaplanmıştır. Deneysel

sonuçlar izelge 4.4.'de verilmiştir. Elde edilen absorbanlara göre kalibrasyon eğrisi çizilmiřtir (şekil 4.19.).

Çizelge 4.4. Kalibrasyon eğrisi verileri için istatiksels hesaplamalar (n=5, güven seviyesi % 95, t= 2,78)

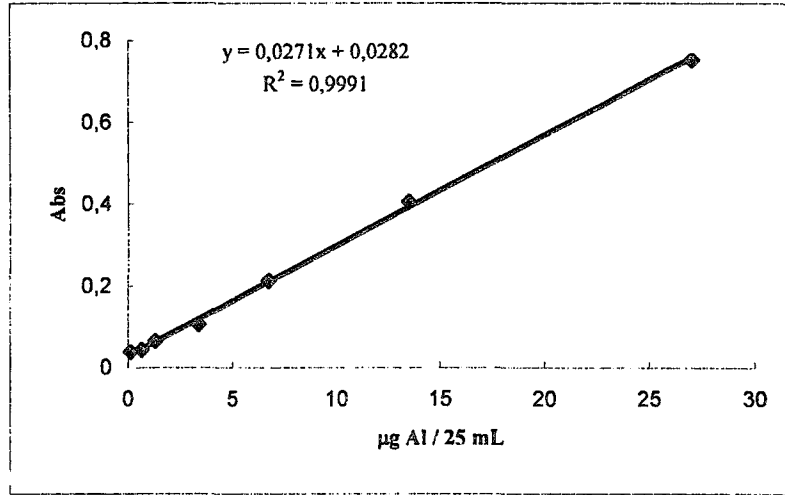
Alinan numune $\mu\text{g}/25\text{mL}$	Absorbans (X_i)	Ortalama absorbans (\bar{X}) ^a	Standart sapma (s) ^b	Bağıl standart sapma (BSS%) ^c	Güven aralığı (GS) ^d
0,135	0,038-0,037-0,039-0,039-0,036	0,038	0,0013	3,421	0,038 \pm 0,002
0,675	0,043-0,045-0,041-0,045-0,041	0,043	0,0020	4,651	0,043 \pm 0,003
1,349	0,064-0,064-0,064-0,068-0,069	0,066	0,0025	3,788	0,066 \pm 0,003
3,375	0,106-0,109-0,107-0,106-0,106	0,107	0,0013	1,215	0,107 \pm 0,003
6,750	0,213-0,211-0,219-0,214-0,210	0,213	0,0035	1,643	0,213 \pm 0,004
13,490	0,404-0,402-0,408-0,406-0,407	0,405	0,0024	0,593	0,405 \pm 0,003
26,980	0,755-0,756-0,753-0,759-0,752	0,755	0,0027	0,358	0,755 \pm 0,003

$$^a \bar{X} = \frac{x_{i1} + x_{i2} + x_{i3} + \dots + x_{iN}}{N}$$

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

$$^c \text{BSS}\% = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100$$

$$^d \text{GS} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$



Şekil 4.19. Kalibrasyon eğrisi, 479 nm, l=1, pH=4.

4.8. Bozucu Etki Yapan Türlerin İncelenmesi

Yöntemin seçiciliğini öğrenmek için önce kalibrasyon eğrisinin orta noktasında kalibrasyon şartlarında kompleksin absorbansı ölçülmüştür. 25 mL'lik ölçülü balonda aynı miktardaki alüminyum üzerine bozucu etki yapan türlerin belirli miktarları konulduktan sonra $1 \cdot 10^{-3}$ M tetrahidroksiazon SN ligandından 2 mL konulup, 25 mL'ye pH=4 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorbansları optimum şartlarda liganda karşı ölçülmüştür. Bozucu etki yapan tür varlığında ölçülen absorbansla sadece kompleksin absorbansı arasındaki fark en fazla $\Delta A_{\max} = \pm 0,04$ olacak şekilde bir aralık esas alınarak türlerin bozucu etki yapıp yapmadıkları belirlenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Demir(III) askorbik asit ile maskelenmiştir. Aynı şekilde Bakır (II) tiyo üre ile maskelenmiştir.

Çizelge 4.5. Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri, $\Delta A_{\max.} = \pm 0,04$.

Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı (Metal:Tür mol oranları)	Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı (Metal:Tür mol oranları)
K ⁺	1:4444	Ga ³⁺	1:0,296
Na ⁺	1:2299	In ³⁺	1:1,48
Mg ²⁺	1:4444	Tl ³⁺	1:8,88
Zn ²⁺	1:4,44	F ⁻	1:888
Pb ²⁺	1:9,63	Cl ⁻	1:3555
Bi ³⁺	1:25	Br ⁻	1:8888
Ni ²⁺	1:2,37	I ⁻	1:7407
Hg ²⁺	1:96	MoO ₄ ²⁻	1:19
Cd ²⁺	1:2370	AsO ₄ ⁻	1:111
Mn ²⁺	1:281	B ₄ O ₇ ²⁻	1:237
Cr ³⁺	1:370	HPO ₄ ²⁻	1:2370
Sn ²⁺	1:162	EDTA	1:7,4
Sr ²⁺	1:740	Tartarik Asit	1:42
Co ²⁺	1:2,37	Urea	1:4592
Be ²⁺	1:222	Fe ³⁺ + askorbik asit	1:15
Si ²⁺	1:69	Cu ²⁺ + tiyo üre	1:74

4.9. Yöntemin Analitik Uygulamaları

4.9.1. Yapay karışımlarda alüminyum tayini

Tarafımızdan geliştirilen bu yeni yöntem, alüminyum içeren üç farklı yapay karışıma uygulanmıştır.

- I- 0,2 mg Al³⁺ + 30 mg Mn²⁺ + 2,5 mg Fe³⁺
- II- 0,2 mg Al³⁺ + 0,5 mg Zn²⁺ + 2,5 mg Fe³⁺
- III- 0,2 mg Al³⁺ + 40 mg Cr³⁺ + 2,5 mg Fe³⁺

Bu karışımlar ölçülü balonda pH 4 tampon çözeltisi ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden belirli hacimlerde alınan miktarlar 25 mL'lik ölçülü balona konulmuştur. Sonra 5 mL 0,1 M askorbik asit ve üstüne 2 mL 1.10^{-3} M ligand çözeltisi eklenmiştir. Son olarak pH 4 tamponu ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Bu renkli çözeltilerin absorbanları 479 nm'de liganda karşı ölçülmüştür. Yöntemin kesinliği standart ekleme yöntemi ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.6.'de verilmiştir.

4.9.2. Granit numunesinde alüminyum tayini

0.1008 mg granit [SARM-1 (NIM-G)] numunesi (*Sertifika değerleri, %:* Si:35,435; Ca: 0,557; Na: 2,493; K: 4,141; F: 0,420; Fe^{2+} : 2,000; Fe^{3+} : 1,011; Ce: 0,0190-0,0203; Cu: 0,0012; Cr: 0,0012; Ga: 0,0027; La:0,0100-0,0116; Mn: 0,0160; Nb: 0,0067-0,0084; Pb: 0,0040; Rb:0,03250; Sm: 0,0014-0,0018; Sr: 0,0010; Th: 0,0048-0,0055; Ti: 0,0540; Y: 0,0120-0,0159; Yb: 0,0013- 0,0016; Zn: 0,0050; Zr: 0,0300) platin krozeje konulup, üzerine 1 mL $HClO_4$ (%60 v/v) ve 3 mL HF (%40 v/v) eklenmiştir. Bu karışım kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Soğuduktan sonra üzerine 1 mL $HClO_4$ ve 3 mL saf su eklenerek bütün tuzlar çözününceye kadar hafifçe ısıtılmıştır. Oluşan bu çözelti soğutulup 100 mL'ye seyreltilmiştir (Walsh, 1980; Riley, 1958).

Bu çözeltilerden 1 mL alınarak 100 mL'ye seyreltilmiştir. Son çözeltilerden kalibrasyon grafiğindeki konsantrasyon aralığında olacak şekilde alınan miktarlar 25 mL'lik ölçü balonuna konulmuştur. Üzerine 2 mL 1.10^{-3} M ligand eklenerek pH 4 tampon çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Optimum şartlarda liganda karşı absorbanları ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Yapay karışımlarda alüminyum tayini (n:5, p:0,95).

Alınan numune, mL	İçerdiği Al(III) miktarı, µg/mL	İlave edilen standart Al(III), µg/mL	Bulunan Al(III), \bar{X} , µg/mL			Standart sapma, s	Doğruluk %			Mutlak hata, $ \bar{x} - x_{gerçek} $				
			I	II	III		I	II	III					
1	0,160	-	0,161	0,163	0,159	0,024	0,032	0,027	0,625	1,875	0,625	0,001	0,003	0,001
1	0,160	0,2	0,358	0,361	0,351	0,038	0,034	0,040	0,556	0,278	2,500	0,002	0,001	0,009
3	0,480	-	0,472	0,476	0,471	0,022	0,016	0,019	1,667	0,833	1,875	0,008	0,004	0,009
3	0,480	0,2	0,683	0,685	0,678	0,016	0,017	0,016	0,441	0,735	0,294	0,003	0,005	0,002
5	0,800	-	0,812	0,815	0,804	0,031	0,024	0,031	1,500	1,875	0,500	0,012	0,015	0,004

$$\text{Doğruluk \%} = \frac{\text{Bulunan, } \bar{X} - (\text{İçerdiği miktar} + \text{İlave edilen miktar})}{(\text{İçerdiği miktar} + \text{İlave edilen miktar})} \cdot 100$$

Çizelge 4.7. Granitte alüminyum tayini [SARM 1 (NIM-G)], n=5, p=0,95.

Sertifika değeri, alüminyum, %	Bulunan ^a alüminyum, GS	Standart sapma, s	Bağıl standart sapma ^b , BSS%
6,393	6,383 ± 0,043	0,034	0,533

$${}^a\text{GS} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$${}^b\text{BSS}\% = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100$$

4.9.3. İlaç süspansiyonunda alüminyum tayini

5 mL süspansiyonda 100,656 mg alüminyum içeren “Mucaine” süspansiyonunun stok çözeltisi hazırlanmıştır (USA Pharmacopoeia, 2000).

Bu stok çözeltiden 1 mL alınıp 100 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiden kalibrasyon eğrisinin orta noktasında olacak şekilde alınan miktarlar 25 mL'lik ölçülü balona alınmıştır. Üzerine 2 mL 1.10^{-3} M ligand eklenerek pH 4 tampon çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Optimum şartlarda liganda karşı absorbanları ölçülmüştür. Yöntem farmakopeye verilen yöntem ile kıyaslanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Farmakope yöntemi ile UV-Gör. Spektrofotometri yönteminin karşılaştırılması, 100,656 mg Al / 5 mL “Mucaine®” süspansiyon

	UV-Gör. Spektrofotometri yöntemi (n=8)	Farmakope yöntemi (n=8)
\bar{X}	99,54	101,91
s	5,92	2,03
BSS%	5,95	1,99
GS	99,54 ± 4,95	101,91 ± 1,70
t-Test (p=0,05)	1,30	$t_{0,05} = 2,36$ (tablo)

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Kaynaklardan da anlaşılacağı üzere alüminyumun iz miktarlarını tayin etmek halen güncelliğini koruyan bir konudur. Ancak, çoğu zaman elementlerin iz miktarlarını tayin etmek için hassasiyeti ve seçiciliği yüksek olan metotlar iyimser sonuçlar verememektedir. Kaynaklarda hassasiyeti yüksek olan yöntemler oldukça çok olmasına karşın, seçicilikleri çok düşüktür. Bu tür metotları hazırlayan meslektaşlarımız metotlarının seçiciliklerini arttırmak için farklı yöntemler denemişlerdir. Bu yüzden çeşitli ayırma metotları ile yöntemlerinin seçiciliğini yükseltmişlerdir. Ancak, bu tür ayırma metotları çoğu zaman sanayi numunelerinde metallerin iz miktarlarının yüksek kesinlik ve doğrulukta tayin edilmesi için dezavantaj oluşturmaktadır. Seçiciliği ve hassasiyeti yüksek olan yeni organik analitik reaktiflerin sentezi, onların metallerle çok kararlı renkli bileşikler oluşturması, daha sonra ise metallerin mikro miktarlarının hızlı bir şekilde ve çok basit olan spektrofotometrik yöntem ile tayini çok günceldir.

Bu çalışmada alüminyum iyonunun iz miktarlarının ekonomik ve pratik olarak UV-gör. spektrofotometrik olarak granit ve ilaç numunesinde tayini amaçlanmıştır. Bu amaçla alüminyumun tetrahidroksiazon SN reaktifi ile sulu ortamda renkli kompleksi oluşturulmuş ve yeni geliştirilen bu spektrofotometrik yöntemle tayini gerçekleştirilmiştir.

Yapılan bu çalışmada alüminyum tayini için daha önce denenmemiş bir ligand kullanılmış ve literatürde alüminyum tayini için kullanılan diğer ligandlarla bir kıyaslama yapılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

İlk olarak optimum pH belirlemesi yapılmış ve alüminyum ile tetrahidroksiazon SN arasındaki kompleksin maksimum absorbans verdiği pH'ın 4 olduğu tespit edilmiştir. Bu pH'da maksimum absorbansın geldiği dalga boyunun 479 nm olduğu gözlenmiştir.

Kompleks oluşumuna sıcaklığın ve zamanın etkisi incelenmiş, kompleksin yaklaşık 70 °C'a kadar dayanıklı olduğu görülmüştür. 70 °C'de kompleksin

absorbansındaki azalmanın sebebi; ya kompleksin parçalanmasından ya da polimerleşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca oluşan kompleksin en az 2-3 gün sabit kaldığı gözlenmiştir.

Kompleks oluşumuna ligand konsantrasyonu etkisi incelenmiş ve absorbansın ligand konsantrasyonunun 8.10^{-5} M değerine kadar arttığı, daha yüksek değerlerde değişmediği görüldüğünden, optimum ligand konsantrasyonu olarak 8.10^{-5} M ligand konsantrasyonu alınmıştır (Şekil 4.16.).

Tetrahidroksiazon SN ligandı ile alüminyum iyonun oluşturduğu kompleks bileşiğin stokiyometrisi “mol oranı” ve “Job” yöntemleri ile incelenmiş ve metal:ligand oranının 1:2 olduğu gözlenmiştir.

Alüminyum tayini için çizilen kalibrasyon eğrisinden tayin aralığı 0,005-1,079 $\mu\text{g/mL}$ olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrisi için doğru denklemi:

$$A = 0,0271C (\mu\text{g/mL}) + 0,0282 \text{ ve } R^2 = 0,9991$$

olarak bulunmuştur. Molar absorpsiyon katsayısı da $4,97.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 1.1.'de verilen değerler ile karşılaştırıldığında oldukça makul olup, hassasiyet bakımından pek çok yöntemle göre daha iyi olduğu açıktır.

Yöntemin seçiciliği ele alındığında, alüminyum ile aynı grupta yer alan galyum ve indiyum yöntemle bozucu etki yapmaları doğal karşılanabilir. Ancak, bu iyonların bozucu etki yapacak oranda aynı ortamda bulunma ihtimalleri çok zayıftır. Yönteme bozucu etkisi olan ve alüminyum ile hemen hemen pek çok ortamda beraber bulunabilen demir(III) iyonlarının bozucu etkisi vardır. Bu etki askorbik asit kullanılarak önlenmiştir. Aynı şekilde bakır(II) iyonlarının da bozucu etkisi mevcuttur. Bu sorun da tiyo üre kullanılarak giderilmiştir.

Çizelge 4.5.'de görüldüğü gibi ortamda bulunan sodyum, potasyum ve magnezyum gibi alkali ve toprak alkali katyonların yöntemle olumsuz etkileri yoktur. Ayrıca, halojenlerin de etkisi olmadığı açıktır.

Yöntemin diğer bir özelliği kullanılan tetrahidroksiazon SN ligandının, sahip olduğu polar gruplar nedeniyle suda çözünürlüğünün iyi olmasıdır. Ligandın bu özelliği, çoğunlukla sulu ortamda gerçekleştirilen tayinler için iyi bir avantaj oluşturmaktadır.

Yöntem içinde demir(III) iyonları içeren üç farklı yapay karışıma, sertifika değerleri olan granit numunesine ve piyasada ticari olarak satılan "Mucaine" ilaç süspansiyonuna başarıyla uygulanmıştır. "Mucaine" ilaç süspansiyonundaki alüminyum, geliştirilen yöntem ve karşılaştırma yöntemi olarak kabul edilen farmakope yöntemiyle tayin edilmiştir. Karşılaştırma yöntemi olarak kabul edilen farmakope yöntemi ile geliştirilen yöntem arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı Çizelge 4.8.'de görülmektedir.

Tüm bu sonuçlar doğrultusunda geliştirilen bu yeni spektrofotometrik yöntem, suda çözünebilen bir ligand ile analiz yapılabilmesi, herhangi bir ön ayırma işlemine gereksinim duyulmaması, ekonomik cihaz ve az miktarda kimyasal kullanımı, yüksek hassasiyete sahip olması, tekrar edilebilirliğinin yüksek olması ve oldukça seçici olması bakımından alüminyumun mikro miktarlarının tayin edilmesinde kullanılan yöntemlere alternatif yeni bir yöntemdir.

6. KAYNAKLAR

- Agrawal, Y. K., Nagar, A. K., 1984, Extraction, spectrophotometric and fluorometric determination of submicrogram quantities of aluminum with N-phenylbenzohydroxamic acid and morin, *J. Indian Chem. Soc.*, 61 (7), 614-617.
- Ahmed, M. J., Hossan, J., 1995, Spectrophotometric determination of aluminum by morin, *Talanta*, 42 (8), 1135-1142.
- Akhmedli, M. K., Gambarov, D. G., Guseinov, A. G., Kfarova, A. A., 1980, 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolone-5-azopyrogallol as a new reagent for the photometric determination of aluminium, *Azerb. Khim. Zh.*, (6), 11-15.
- Akhmedov, S. A., Kazalieva, M. P., 2000, Determination of aluminum in wine and related materials by using Chromazol KS and gelatine, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Pishch. Tekhnol.*, (2-3), 98-99.
- Al'bota, L. A., Gutsulyak, R. B., Al'bota, N. K., 1985, Complexing of gallium and aluminum ions with phenylfluorone in the presence of surface-active substance, *Ukr. Khim. Zh.*, 51 (12), 1290-1294.
- Aleksandrowicz, J., Fiejka, M., Wysonkiska T., *Med. Dosw. Mikrobiol.*, 1991, Rapid method of aluminum determination in biopreparations by aid of aluminon, 43 (3-4), 175-180.
- Alfrey, A., C., 1993, Aluminum and renal disease, *A. C. Contrib. Nephrol.*, 102, 110-124.
- Ali, A. E. E., 1992, Complexation of metal ions of Group IIIA with o-phenanthroline, fluorescein and their derivatives. A sensitive method for the spectrophotometric determination of indium in nickel alloys and zinc ores, *Sohag Pure Appl. Sci. Bull.*, 8, 29-38.

- Alvarez, J. M. D., Palacios, C. M. A., Sanchez, B. A., Gallego, A. R., 1982, Spectrophotometric analytical applications of the snazox and aluminum (III) system, *An. Quim., Ser. B*, 78 (3), 347-350.
- Amezcuca, C., Ganem, A., Quintanar, D., 1995, Rapid spectrophotometric determination of aluminum using color complex formation with eriochrome cyanine, *World Meet. Pharm., Biopharm. Pharm. Technol.*, 1 st., 123-124.
- Aodeng, G., Zhao, Y., Yao, J., Di, X., 1998, Spectrophotometric determination of aluminum with 4,5-dibromo-2-nitro-phenylfluorone, *Yejin Fenxi*, 18 (6), 21-23.
- Aodeng, G., Zhao, Y., Yin, H., 1997, Spectrophotometric determination of aluminum with 4,5-dibromo-2-nitrophenylfluorone (DBON-PH), *Guangdong Gongye Daxue Xuebao*, 14 (Suppl.), 47-50.
- Atwood, D., A., Yearwood, B., C., 2000, The future of aluminum chemistry, *J. of Organometallic Chemistry*, 600, 186-197.
- Bartles, U., 1985, Use of ascorbic acid and thioglycolic acid for the elimination of interferences caused by trivalent iron in the photometric determination of aluminum with aluminon implants, *Frsenius' Z. Anal. Chem.*, 320 (1), 56-57.
- Basargin, N. N., Kafarova, A. A., 1984, Extraction-photometric study of the reaction of aluminum, gallium and indium with eriochrome black T, *Zavod Lab.*, 50 (1), 14-17.
- Basargin, N. N., Zibarova, Yu. F., Kafarova, A. A., Rozovskii, Yu. G., 1986, Spectrophotometric determination of aluminium, *Otkrytiya, Izobret.* (12), 202.

- Basargin, N. N., Zibarova, Yu. F., Zharova, V. M., Rozovskii, Yu. G., Kafarova, A. A., Pinaeva, S. N., 1988, Determination of aluminum in complex samples using the new reagent Khromazo BRZ, *Zavod Lab.*, 54 (5), 22-24.
- Base, C., F., Mesmer, R., E., 1986, *The hydrolysis of cations*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- Biryuk, E. A., Kostenko, I. G., Pshetakovskaya, N. A., 1983, Spectrophotometric determination of aluminum trace in niobium pentachloride, *Zavod Lab.*, 49 (7), 20.
- Biryuk, E. A., Kostenko, I. G., 1980, Photometric determination of an aluminum impurity in rhenium and perrhenates, *Zavod. Lab.*, 46 (4), 293-294.
- Blanco, M., Barbosa, J., 1980, 9-iminoderivatives of dihydroxyanthraquinones as analytical reagents, *Talanta*, 27 (4), 371-373.
- Blanco, M., Coello, J., Gonzalez, F., Iturriaga, H., MasPOCH, S., 1989, Simultaneous determination of metal ions. Spectrophotometric determination of binary, ternary and quaternary mixtures of aluminum, iron copper, titanium and nickel by extraction with 8-hydroxyquinoline, *Anal. Chim. Acta*, 226 (2), 271-279.
- Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S., Redon, M., 1994, Principal component regression for mixture resolution in control analysis by UV-visible spectrophotometry, *Appl. Spectrosc.*, 48 (1), 37-43.
- Boreiko, M. K., Gavrilenko, T. A., Gonchar, L. A., Zhivoluk, A. Yu., Kuz'mina, N. I., 1988, Photometric method for determination of aluminum in mineral raw material, *Otkrytiya, Izobret.*, (37), 162.

- Botryakova, V. A., Berezhnaya, L. I., Gordeeva, L. N., 1979, Photometric determination of aluminum oxide content in the presence of fluorine in phosphorites and agglomeration products. *Khim. Fosfornoya Prom-st.*, (4), 41-42.
- Buhi, F., Kwapulinska, G., 1987, Spectrophotometric methods for the determination of aluminum and iron with Chrome azurol S and dimethyl laurylbenzylammonium bromide, *Chem. Anal.*, 32 (6), 1013-1018.
- Carrion, D. J. L., De la Guardia, C. M., 1987, Spectroscopic study of the aluminum/lumogallion system in the presence of nonionic surfactants, *Anal. Chim. Acta*, 198, 53-61.
- Chamsaz, M., Arbab Zavar, M., H., Hosseini, M., S., 2000, Flotation spectrophotometric determination of aluminum with alizarin, *Analytical Letters*, 33(8), 1625.
- Chang, W., Yao, F., Ci, Y., 1984, Spectrophotometric determination of aluminum trace amounts of aluminum in metallic indium, *Fenxi Huaxue*, 12 (5), 394-396.
- Chazan, J., A., Lewis, N., L., Lowrie, E., G., 1991, *Arch. Intern. Med.*, 151, 319-322.
- Chen, X., 1992, Determination of trace aluminum in zirconium and zirconium alloys, *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng*, 21 (6), 65-68.
- Chen, Z., Chen, Y., Tao, C., 1995, Micelle sensitization-photometric determination of trace aluminum with Al (III)-chrome azurol S-CTAB, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 31 (5), 301-303.
- Cheng, Yung-Hsi, Li, Chun-Yen, 1980, Use of cation-anion surfactant in colloidal solution spectrophotometric analysis. I. The trimethyloctylammonium bromide-sodium octyl sulfate-chromazurol S-aluminum system, *Fen Hsi Hua Hsueh*, 8 (5), 404-407.

Choi, Y. W., Jint, J. Y., 2000, Spectrophotometric determination of aluminum ion in drinking water by flow injection analysis, *J. Korean Chem. Soc.*, 44 (5), 422-428.

Ci, Y., Yang, R., 1982, Studies on color reactions of multicomponent complexes. X. The aluminum (III)-chrome azurol S-cetyltrimethylammonium bromide-alcohol system, *Fenxi Huaxue*, 10 (9), 529-534.

Corrion, D. J. L., De la Guardia, C. M., 1989, The use of surfactants to increase the sensitivity of the determination of metallic elements, *Commun. Jorn. Com. Esp. Deterg.*, 20, 287-299.

Coscione, A. R., De Andrade, J. C., Van R. B., De Abreu, M. F., 2000, An improved analytical protocol for routine spectrophotometric determination of exchangeable aluminum in soil extracts with xylenol orange, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31 (11-14), 2027-2037.

Dantas, A. F., Costa, A. C. S., Ferreira, S. L. C., 2000, Use of alizarine violet N(AVN) as a spectrophotometric reagent for aluminum determination, *Quim. Nova*, 23 (2), 155-160.

Downard, A. J., Kipton, H., Powell, J., Xu, S., 1992, Modification of the solochrome violet RS method for the cathodic stripping voltammetric determination of aluminium, *Analytica Chimica Acta*, 262 (2), 339-343.

Dedkov, Yu. M., Maschenko, V. V., 1983, 3-sulfo-5-nitro-2,2',4'-trihydroxyazobenzene as a reagent for photometric determination of aluminium, *Tovarnye Znaki*, (43), 80-81.

Dedkova, V. P., Shvoeva, O. P., Savvin, S. B., 1998, Photometric determination of aluminum with the bisfol reagent in strongly acid solutions, *J. Anal. Chem.*, 53 (9), 810-812.

- Drille, M., Ezergaile, I., Putnins, J., 1983, 2-Hydroxyarylazothiophene metal complexes. III spectrophotometric study of 2-(3',4'-dihydroxyphenyl)azo-3-cyano-4-methyl-5-ethoxycarbonylthiophene complexes with aluminum and titanium ions in aqueous organic solutions, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, (5), 610-613.
- Edwards, J., D., Frary, F., C., Jeffries, Z., 1930, *Aluminum and its production*, McGraw-Hill, New York.
- Elenkova, N., Tsoneva, R., Nadelcheva, Ts., Boikova, D., Veselinova, R., Tsnova, M., 1979, Rapid spectrophotometric determination of alumina in iron and manganese ores and slags, *Metalurgiya*, 34 (11), 11-14.
- Elenkova, N., Tsoneva, R., Nadelcheva, Ts., Boikova, D., Veselinova, R., Tonkova, M., 1980, Rapid spectrophotometric method to determine aluminum in unalloyed and low-alloy steel, *Metalurgiya*, 35 (4), 28-30.
- Ermolenko, L. V., Dedkov, Yu. M., 1988, Photometric determination of aluminum in water, *Zh. Anal. Khim.*, 52-59.
- Fedin, A. V., 1993, Systematic approach to automation of "wet" chemical analysis of industrial solutions by plan-factor analysis methods, *Khim. Prom-st.*, (11), 590-597.
- Ferreira, S. L. C., Lemos, V. A., Costa, A. C. C. S., De Jesus, D. S., De Carvalho, M. S., 1998, Spectrophotometric determination of aluminum in iron ores using solid-phase extraction, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (2), 151-156.
- Fu, P., Cao, W., Wang, Z., Yang, F., 1994, Color reaction of aluminum with DBH-PF and its application, *Yankuang Ceshi*, 13 (4), 274-276.

- Gao, H., Bi, Y., Zhang, X., Zhang, W., 1988, Rapid determination of aluminum in alloys, *Yejin Fenxi*, 8 (6), 49-50.
- Ginter, R., Kirmse, E. M., 1985, Photometric determination of aluminum in presence of iron (3+), calcium (2+) fluoride and phosphate, *Z. Chem.*, 25 (11), 407.
- Gomez, M. L., Montana, G. M. T., 1984, N,N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone) as spectrophotometric and fluorometric reagent. Part 1. Study of the metal reactivity and application to the determination of aluminium, *Analyst*, 109 (7), 885-889.
- Grigg, J. L., Morrison, J. D., 1982, An automatic colorimetric determination of aluminum in soil extracts using catechol violet, *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 13 (5), 351-361.
- Gündüz, S., B., Küçükkolbaşı, S., Atakol, O., Kılıç, E., 2005, Spectrofluorimetric determination of trace aluminium in diluted hemodialysis solutions, *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 913-921.
- Gündüz, T., 1993, *Yarı-mikro kalitatif analiz*, Bilge Yayıncılık Tercüme ve Dağıtım, Ankara.
- Guseinov, I. K., Chan, T. Ai, H., 1987, Azo-substituted pyrocatechols as reagents for photometric determination of aluminium, *Azerb. Khim. Zh.*, (3), 105-108.
- Hao, T., Li, H., Lin, Y., Su, Y., Sun, G., 1992, Direct spectrophotometric determination of aluminum in zinc alloys with arsenazo-DBC, *Yejin Fenxi*, 12 (2), 44-45.
- Hao, T., Li, H., Sun, G., Wang, H., Qu, S., 1991, Direct photometric determination of aluminum in zinc alloys and brass with o-carboxypheylazochromotropic acid, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 27 (6), 357-358.

- Hao, T., Yu, X., 1989, Color reaction of aluminum with Arsenazo-TB and its application, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 25 (1), 26-27.
- Harris, W., R., Sheldon, J., 1990, Equilibrium constants for the binding of aluminium to human serum transferrin, *J. Inorg. Chem.*, 29, 119-124.
- Hayashi, K., Sasaki, Y., Tagashira, S., Ito, K., 1981, Effect of nonionic surfactant as adispersant on aluminum-aluminum lake, *Bunseki Kagaku*, 30 (6), T61-T64.
- He, Q., 1986, Colorimetric determination of aluminum and iron in soils with ferron-cetyltrimethylammonium bromide, *Turang*, 18 (5), 271-272.
- He, X., 1996, Photometric determination of aluminum in rock and ore using chrome azurol S, *Yejin Fenxi*, 16 (5), 47-48.
- He, X., 1999, Photometric determination of aluminum in silica with o-chlorophenylfluorone *Yejin Fenxi*, 19 (2), 58.
- He, X., 1999, Spectrophotometric determination of micro aluminum in ores with xylenol orange-CTMAB, *Yejin Fenxi*, 19 (5), 60-61.
- Hernandez, L., Rosas, J., Vicente-Perez, S., 1982, Spectrophotometric and polarographic study of aluminum and PDTA complex. Determination of aluminium, *An. Quim., Ser. B*, 78 (1), 87-91.
- Hernandez, M. J., Carabias, M. R., Moreno, C. B., Gutierrez, D. L., 1983, Spectrophotometric determination of aluminum with alizarin red S sensitized with polyvinylpyrrolidone, *Anal. Chim. Acta*, 149, 379-383.
- Hirata, S., Umezaki, Y., Ikeda, M., 1986, Determination of chromium(III), titanium, vanadium, iron(III), and aluminum by inductively coupled plasma atomic

- emission spectrometry with an on-line preconcentrating ion-exchange column, *Anal. Chem.*, 58, 2602-2606.
- Holfon, Y., Cognet, L., Leprince, A., 1986, Continuous colorimetric measurement of aluminum dissolved in waters, *Eau, Ind., Nuisance*, 101, 41-46.
- Huang, M., Lin, Fa, 1998, Spectrophotometric determination of micro aluminum in alloy and water with phenylfluorone, *Yejin Fenxi*, 18 (6), 58-59.
- Huang, Y. P., Yan, K. M., Zhang, H. S., 1999, Spectrophotometric determination of aluminum with 2,3,7-trihydroxy-9-[4-(2,4-dihydroxy)phenylazo]phenylfluorone, *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, 4 (2), 219-221.
- Huang, Y., Li, X., Zhang, H., 1997, Spectrophotometric determination of aluminum with (4-chlorophenyl)fluorone, *Yejin Fenxi*, 17 (1), 5-6.
- Huang, Y., Li, X., Zhang, H., Lihua Jianyan, 1997, Study on color reaction of aluminum (III) with 3,5-dibromo-4-aminophenylfluorone and its application, *Huaxue Fence*, 33 (11), 509-510.
- Huang, Y., Zhang, H., Li, X., 1997, Color reaction of aluminum (III) with DBACPF and its application, *Yankuang Ceshi*, 16 (4), 293-295.
- Huang, Y., Zhang, H., Li, X., 1997, Spectrophotometric determination of aluminum with reagent 3,5-dibromo-4[(8-hydroxyquinoline)azo]phenylfluorone, *Fenxi Kexue Xuebao*, 13 (3), 216-218.
- Hueso, U. F., Luque de, C. M. D., Valcarcel, M., 1983, Salicylaldehyde nicotinoylhydrazone: a new Photometric reagent for determination of aluminium, *Quim. Anal.*, 2 (1), 49-54.

- Huq, G. A., Rao, S. B., 1982, Spectrophotometric determination of aluminum with 2,4-dihydroxyacetophenone isonicotinoyl hydrazone, *Indian J. Chem., Sec. A*, 21A (5), 548-549.
- Hüseyinli, A., A., Aliyeva, R., 2001, A new tetrahydroxyazon SC analytical reagent for the spectrophotometric determination of Al(III), In(III), and Ga(III), *Analytical Sciences*, 17, 683-685.
- Hüseyinli, A., A., Köseoğlu, F., Uysal, Ü., D., 2001, Rapid spectrophotometric determination of zirconium(IV) 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-chlorobenzene in alloys, *Analytical Sciences*, 17, 793-796.
- Hüseyinli, A., A., Gambarov, D., G., Evtuşenko, Y., M., 1985, Patent U.S.S.R., 1160697.
- Issa, Y. M., Badawy, S. S., Shafik, L. M., 1985, Spectrophotometric studies on the aluminum and indium chelates with 5-(2-hydroxy-5-sulphophenylazo)-8-quinolinol, *Egypt. J. Chem.*, 28 (5), 383-388.
- Issa, Y. M., Rizk, M. S., Mohamed, H.A., Abu-Agwa, M. M., 1995, Spectrophotometric studies of Al (III) complexes with 4-(aryloxy)-1-hydroxy-2-naphthoic acid dyes, *Egypt. J. Chem.*, 38 (6), 605-615.
- Jarosz, M., 1988, Spectrophotometric determination of some metals using triphenylmethane reagents in the presence of cationic surfactants, *Pr. Nauk-Poltech. Warsz.. Chem.*, 45, 3-54.
- Jin, Y., 1990, Color reaction of aluminum (iron)-o-NPF-CTMAB-emulsifier OP system and application, *Fenxi Shiyanshi*, 9 (2), 40-42.
- Jin, Y., 1991, Spectrophotometric determination of trace aluminum with o-chlorophenylfluorone-amphoteric surfactant system, *Yejin Fenxi*, 11 (5), 54-55.

- Jin, Y., Zhang, Z., Xiao, F., Qiu, S., Yu, L., Zhai, Q, 2000, Spectrophotometric determination of aluminum in zeolite molecular sieve, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 36 (12), 567.
- Jiru, V., Kabrt, L., 1984, Study of conditions for the spectrophotometric determination of aluminum with aluminon, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Anal. Chem.*, H19, 107-118.
- Kang, C., 1988, Rapid spectrophotometric determination of iron, aluminum and silicon in mica, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 24 (4), 228-239.
- Kerven, G. L., Edwards, D. G., Asher, C. J., Hallman, P. S., Kokot, S., 1989, Aluminum determination in soil solution. II. Short-term colorimetric procedures for the measurement of inorganic monomeric aluminum in the presence of organic acid ligands, *Aust. J. Soil Res.*, 27 (1), 91-102.
- Kim, S. D., Lee, B. C., Park, M. Y., 1981, The colorimetric determination of aluminum (III) and chromium (III) by use of Bismarck Brown, *Taehan Hwahakhoe Chi*, 25 (4), 270-274.
- Kobyakova, S. A., Zakharova, T. A., 1980, Extraction-photometric determination of an aluminum impurity in a titanium anode, *Khim. Prom-st., Ser.*, (2), 5-6.
- Kolomiets, L. L., Lysenko, O. V., Pyatnitskii, I. V., 1988, Extraction of complexes of gallium and aluminum with catechol violet by chloroform solution of caproic and propionic acids, *Zh. Anal. Khim.*, 43 (10), 1773-1778.
- Kon'kova, S. I., Kutepova, A. I., Serova, L. P., Yakovleva, P. F., Leikosvkaya, G. P., 1979, Spectrophotometric determination of aluminum in catalysts, *Khim. Prom-sti.*, (11), 19-21.

- Kopacek, J., Boravec, J., Hejzlar, J., Porcal, P., 2001, Spectrophotometric determination of iron, aluminium, and phosphorus in soil and sediment extracts after their nitric and perchloric acid digestion, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 32 (9,10), 1443-1443.
- Korenaga, T., Motomizu, S., Toei, K., 1980, Extraction-spectrophotometric determination of aluminum in river water with pyrocatechol violet and a quaternary ammonium salt, *Talanta*, 27 (1), 33-38.
- Korenaga, T., Motomizu, S., Toei, K., 1980, Modified extraction procedure for the spectrophotometric determination of trace amounts of aluminum in sea water with pyrocatechol violet and removal of excess of reagent, *Analyst*, 105 (1249), 328-332.
- Kostenko, I. G., Biryuk, E. A., 1979, Determination of aluminum as a mixed-ligand complex with bromosalicylfluorone and dibromohydroxyquinoline, *Zh. Anal. Khim.*, 34 (10), 1937-1942.
- Kostenko, I. G., Biryuk, E. A., 1980, Extractio-photometric determination of aluminum in natural waters, *Khim. Tekhnol. Vody*, 2 (1), 34-35.
- Krupina, I. N., Ermakova, M. I., Panteleeva, E. P., 1979, Possibility of using formazans for determining aluminum in phosphorus- containing products, *Khim. Prom-st.*, (5), 13-17.
- Kshatriya, N. K., Sahu, B. R., 1994, Extractive photometric method for simultaneous determination of titanium and vanadium in aluminum oxide and aluminium, *Res. Ind.*, 39 (4), 271-273.
- Kurepova, A. V., Lyashchova, M. G., 1980, Determination of nickel, aluminum and chromium in a solution of monoethanolamine, *Khim. Prom-st., Ser.*, (6), 54-56.

- Kurupina, I. N., Panteleeva, E. P., 1979, Selection criteria for organic reagents for the photometric determination of aluminum in phosphorus containing materials, *Zh. Vses. Khim.*, 24 (6), 661-662.
- Kuznetsov, V. V., Samorukova, O. L., 1980, Studies of complex fluorides of group III elements in dimethyl sulfoxide-water medium, *Zh. Anal. Khim.*, 35 (6), 1086-1092.
- Lei, Q., 1998, Spectrophotometric determination of Sn(IV), Fe(III) and Al(III) with xylenol orange. *Yejin Fenxi*, 18 (5), 50-52.
- Li, B., Wang, Y., 1982, Simultaneous determination of aluminum and iron in chromite by dual-wavelength spectrophotometry, *Fenxi Huaxue*, 10 (6), 351-353.
- Li, J., Xi, C., Yan, L., Shi, H., 1988, Determination of traces aluminum in lanthanum oxide, *Lihua Jianyan*, *Huaxue Fence*, 24 (5), 272-273.
- Li, X., Wu, W., Tang, J., Pan, J., 1991, Spectrophotometric determination of microamounts of aluminum in steel and limestone with o-chlorophenylfluorone and cetyltrimethylammonium bromide, *Yejin Fenxi*, 11 (4), 17-19.
- Li, Y., Luo, C., Liu, F., Ren, M., 1999, Quick determination of trace aluminum in ceramics raw material, *Taoci Gongcheng*, 33 (6), 45-47.
- Liang, F., Xie, Y., Wu, Y., 1986, Spectrophotometric determination of aluminum in Huanggen (*Prismatomeris tetrandra*) tablets by increasing sensitivity with Chrome Azurole S, *Zhongcaoyao*, 17 (7), 298-300.
- Lin, Fa, Huang, M., 1996, Determination of aluminum in ground water by spectrophotometry of aluminum-fluorine-DSPCF, *Guangpu Shiyanshi*, 13 (4), 16-19.

- Lingane, J., J., 1966, Analytical chemistry of selected metallic elements, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Liu, D. L., 2000, Simultaneous determination of Fe, Al and Sc with a modified matrix-spectrophotometry, *Guangpu Shiyanshi*, 17 (2), 150-152.
- Liu, D., 1981, Colorimetric determination of aluminum in foods with chromazurol S-cetylpyridinium bromide, *Fenxi Huaxue*, 9 (6), 750.
- Liu, Hsao-Pu, 1980, Rapid photometric determination of aluminum in iron and steel, *Fen Hsi Hua Hsueh*, 8 (3), 258-260.
- Liu, J., 1999, Spectrophotometric determination of trace aluminum and polyacrylamide with morin, *Fenxi Huaxue*, 27 (8), 972-975.
- Liu, Z., 1988, Spectrophotometric determination of aluminum in nickel and cobalt, *Fenxi Huaxue*, 7 (10), 60-61.
- Liu, L., Wu, L., Liu, H., 1997, Spectrophotometric determination of aluminum in heavy oils, *Shiyou Huagong*, 26 (5), 322-324.
- Logan, K. A. B., Floate, M. J. S., Ironside, A. D., 1985, Determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in hill soil. Part 1. exchangeable aluminum, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16 (3), 309-314.
- Lu, S., 1985, Differential spectrophotometric determination of high concentrations of aluminium, *Fenxi Huaxue*, 13 (8), 638-639.
- Lu, X., Chenkun, Zhu, L., 1989, Dual wavelength spectrophotometric determination of iron (aluminum) with the ternary iron (aluminum)-CAS-CPC complex, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 25 (5), 296-297.

- Luo, Z., Li, G., 1988, Study on the color reaction of aluminum-o-,m- or p-nitrophenylfluorone-cetyltrimethylammonium bromide system and its application, *Fenxi Huaxue*, 16 (5), 437-440.
- Ma, S., Lihua Jianyan, 1998, Spectrophotometric determination of aluminum in steel with Eriochrome Cyanine Blue R, *Huaxue Fence*, 34 (2), 68-70.
- Majeed, A., Javed, N., Khan, M. S., 1996, Spectrophotometric determination of aluminum in steel with xylenol orange, *Sci. Int.*, 8 (1), 25-27.
- Marczenko, Z., 1976, Spectrophotometric determination of elements, Wiley, New York, p.110.
- Marczenko, Z., Jarosz, M., 1982, Formation of ternary complexes of aluminum with some triphenylmethane reagents and cationic surfactants, *Analyst*, 107 (1281), 1431-1438.
- Martine, C., Hainberger, L., 1985, Sensitive and selective spectrophotometric determination of aluminum with chrome fast pure blue B and cetyltrimethylammonium bromide, *Microchim. Acta*, 2 (3-4), 223-229.
- Martins, A. F., Cortelini, M. F. M., 1982, Study of a spectrophotometric method for the determination of aluminum in cement samples, *Ciencia. Nat.*, 4, 61-65.
- Masna, O. I., 1979, Photometric determination of zirconium in a surfaced metal of aluminum welded joints by using arsenazo, *Khim. Prom-st., Ser. Metody Anal. Kontrolya Kach. Prod. Khim. Prom-sti.* (8), 22-23.
- Mazuranic, K., Horvat, A. J. M., Vodopija, S., 1993, Spectrophotometric determination of aluminum and iron in bauxite, *Kem. Ind.*, 42 (12), 447-451.

- McLachlan, D., R., C., Lukiw, W., J., Kruck, T., P., A., 1989, New evidence for an active role of aluminum in Alzheimer's disease, *Can. J. Neur. Sci.*, 16, 490-497.
- Medkov, Yu. M., Mashchenko, V. V., 1986, Photometric determination of aluminum with by using 3-sulfo-5-nitro-2,2',4'-trihydroxyazobenzene, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 29 (10), 61-65.
- Miyada, M., Taniguchi, Y., 2001, Determination of aluminum in Portland cement by the spectrophotometric method with chrome azurole S, *Bunseki Kagaku*, 50 (1), 83-85.
- Mojsiewicz, K., Dorosz, A., Lukasiak, 1995, A speciation quantitative method for determination of the Fe(III) and Al(III) ions water by UV-VIS spectrophotometry, *J., Ann. Acad. Med. Gedanensis*, 25, 371-380.
- Mondal, J. K., Roy, S. K., 1994, Sorption of aluminum on tri-n-butyl phosphate plasticized polyurethane foam sodium hydroxide solution: application to the determination of aluminum in glasses and slags, *Analyst*, 119 (6), 1377-1380.
- Mori, I., Fujita, Y., Fujita, K., Tanaka, T., Nakahashi, Y., Yano, Y., 1987, Application of xanthene derivatives in analytical chemistry. LXIV. Spectrophotometric determination of aluminum (III) using the color reaction between o-hydroxyhydroquinonephthalein and aluminum (III) in the presence of a combination of surfactants and its application, *Eisei Kagaku*, 33 (6) 385-403.
- Narayanan, A., Pantony, D. A., 1982, Spectrophotometric determination of aluminum at parts per billion level in water, *Environ. Technol. Lett.*, 3 (1), 43-48.
- Nazarchuk, N. M., Kostyshina, A. P., Pilipenko, A. T., 1980, Complexing of aluminum with hydroxyazo reagents, *Ukr. Khim. Zh.*, 46 (5), 540-543.

- Nechitailov, A. A., Prokof'ev, V. V., Krasin'kova, M. V., 1988, Extraction-photometric determination of aluminum in doped bismuth silicon oxide ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) single crystals and charges for their preparation, *Zavod Lab.*, 54 (6), 26.
- Nechitaiiov, A. A., Prokofev, V. V., Kravin'kova, M. V., 1986, Extraction-photometric determination of aluminum in doped bismuth titanate ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) single crystal and in a batch for their preparation, *Zavod Lab.*, 52 (12), 19-20.
- Nguyen, T. S., Lasovsky, J., Ruzicka, E., 1980, Spectrophotometric study of the reaction of sodium 6-hydroxy-5-dibenzo[a,j]phenoxazone-11,13-disulfonate with aluminum ions in the presence of cationic surfactants, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 45 (4), 1227-1235.
- Nishida, H., 1991, Spectrophotometric study on aluminum (III)-Chrome Azurol S complex formation equilibrium, *Bunseki Kagaku*, 40 (9), 461-467.
- Nishida, H., 1993, Spectrophotometric determination of aluminum with 8-quinolinol in aqueous pyridine solution, *Bunseki Kagaku*, 42 (5), 293-298.
- Nobile, L., Raggi, M. A., 1991, Analysis of aluminum in tablets by derivative ultraviolet spectrophotometry, *Pharmazie*, 46 (2), 138-139.
- Nosenko, I. V., Savina, N. A., 1986, Determination of aluminum in disubstituted calcium phosphate, *Sb. Nauchn. Tr.-Vses. Nauchno-Isseled. Inst. Lyuminoforov Osobo Chist. Veschestv*, 30, 99-102.
- Ohmori, T., *Bunseki Kagaku*, 1983, Spectrophotometric determination of a small amount of aluminum with stilbazo and zephiramine in alkaline solution: determination of aluminum in standart rocks and cement, 32 (8), 483-487.

- Ohzeki, K., Uno, T., Nukatsuka, I., Ishida, R., 1988, Determination of trace amounts of aluminum in tap water by spectrophotometry after collection on a membrane filter using Chrome Azurol S and Zephiramine, *Analyst*, 113 (10), 1545-1550.
- Pal, T., Jana, N. R., 1996, Hydroxyantraquinones in micellar media: improved spectrophotometric reagents for beryllium (II) and aluminum (III), *Indian J. Chem., Sect. A*, 35A (4), 346-348.
- Pan, S., Chen, X., 1986, Spectrophotometric determination of iron and aluminum in canning wastewater, *Huanjing Baohu*, (9), 17-20.
- Peskova, E., Pliska, K., Sommer, L., 1981, On the spectrophotometric determination of aluminum with chromazurol S in the absence and presence of cationogenic surfactant, *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brun.*, 11 (9-10), 395-426.
- Petroniuk, K., 1981, Spectrophotometric methods for determination of soluble silica, aluminum and iron in water or alkaline extracts from aggregate, *Inst. Tech. Budow.*, 10 (2), 53-64.
- Petrova, T. V., Savvin, S. B., Mongush, K. D., 1980, Photometric determination of aluminium, *Tovarnye Znaki*, (48), 67.
- Pierson, K. B., Evonson, M. A., 1986, Measurement of aluminum in neuronal tissues using electrothermal atomization atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chem.*, 58, 1744-1748.
- Pilipenko, A. T., Safronova, V. G., Zakrevskaya, L. V., 1988, Analytical chemistry of aluminum complexes with organic compounds in aqueous-organic media, *Ukr. Khim. Zh.*, 54 (10), 1063-1066.
- Pilipenko, A. T., Volkova, A. I., Pshenko, G. N., Denisenko, V. P., 1980, Increase in the sensitivity of fluorescent reactions of the complexing of aluminum, gallium and

- indium with lumogallion IREA using cationic surfactants, *Ukr. Khim. Zh.*, 46 (2), 200-204.
- Popov, V. A., Rudenko, E. I., Pal'chun, T. A., Kurbatova, L. A., 1990, Determination of traces aluminum in steel with Chrome Azurol S in the presence of laurylcholine iodide, *Zavod Lab.*, 56 (2), 103-104.
- Purmale, V., Kalina, Yu. P., Kreicberga, D., Barkane, V., Putnins, J., Gudriniece, E., 1980, Complexing ability of some (hydroxyaryl)azothiazoles, *Org. Soedin. Sery*, 2, 269-275.
- Pyatnitskii, I. V., Boryak, A. K., Kolomiets, L. L., 1986, The effect of acetate ions on the complexation of aluminum, gallium and indium with Lumogallion, *Zh. Anal. Khim.*, 41 (12), 2199-2204.
- Pyatnitskii, I. V., Kolomiets, L. L., Gargalyk, A. G., 1980, Spectrophotometric study of the complexing of aluminum, gallium and indium with eriochrom black T, *Zh. Neorg. Khim.*, 25 (9), 2410-2415.
- Qiao, J., 1989, Use of the atomic absorption, spectrophotometer for the photometric determination of aluminum oxide in minerals in wide concentration range, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 25 (6), 343-344.
- Qui, X., Zhu, Y., Zhang, Y., 1985, A study of the spectrophotometric method for determining exchangeable aluminum in soil by chromeazophenol KS, *Soil Sci.*, 140 (2), 94-97.
- Raggi, M. A., Cavrini, V., Di Pietra, A. M., 1984, Colorimetric determination of aluminum in pharmaceutical formulations, *Pharm. Acta Helv.*, 59 (8), 225-227.
- Ren, Z., He, Y., Hu, X., Zhao, J., Chen, J., 1991, Study on color reaction of aluminum with o-Br-DMHFCDA, *Yankuang Ceshi*, 10 (2), 103-106.

- Rezania, S., 1987, Suggested modification to the standart methods for aluminum determination using Eriochrome Cyanine R colorimetry, Proc.-Water Qual. Technol. Conf., 14, 361-363.
- Riley, J., P., 1958, *Analy. Chim. Acta*, 19, 413.
- Rudziti, I., Cermakova, L., Nedomova, K., Malat, M., 1981, Extraction spectrophotometric determination of aluminum with bromopyrogallol red and diphenylguanidine, *Chem. Anal.*, 26 (6), 1045-50.
- Salinas, F., Berzas, N. J. J., Espinosa, M. A., Roman, G. T., 1986, Extraction spectrophotometric study of Alizarine complexone and its complexes with aluminum (III) and tungsten (IV) in solutions of an Andogen in toluene, *Quim. Anal.*, 5 (1), 88-96.
- Sarma, R. N. Sen, Majumdar, M. K., 1982, Determination of aluminum in iron ores, *J. Indian Chem. Soc.*, 59 (6), 790-791.
- Savranskii, L. I., Nadzhafova, O. Yu., 1992, Spectrophotometric study of the complexes of copper, iron and aluminum with Chromazurol S in the presence of a mixture of cationic and nonionic surfactants, *Zh. Anal. Khim.*, 47 (9), 1613-1618.
- Serikova, L. I., Davydenko, T. F., 1980, Photometric determination of titanium and aluminum in titaniumproduction solutions, *Khim. Prom-st., Ser.*, (11), 37-40.
- Shao-pu, L., 1982, Highly sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of aluminum with chromazol KS and cetylpyridinium bromide, *Analyst*, 107 (1273), 428-432.
- Shi, H., Zhang, G., 1982, Effect of amphoteric surfactants on the mechanism of color reaction and its analytical application. I. Spectrophotometric study of the

aluminum-chromazurl S-dodecyldimethylammonium acetate system, Fenxi Huaxue, 10 (3), 148-152.

Shuai, Q., Lin, S., 1990, Spectrophotometric determination of aluminum by flow injection analysis, Yejin Fenxi, 10 (6), 21-23.

Skoog, D. A., Leary, J. J., 1992, Principles of instrumental analysis, Fourth edition, Harcourt Brace College Publishers, New York, p. 517, 558, 572.

Sos, J., Andane, O. E., 1981, Determination of the aluminum content of products prizved in aluminum cans, Konzerv-Paprikaip, (2), 73-75.

Spitsyn, P. K., 1981, Spectrophotometric studies of reactions in rare earth metal-molybdenum(VI)-arsenazo III system, Zh. Anal. Khim., 36 (7), 1330-1337.

Stolyarov, K. P., Smirnova, G. M., 1982, Effect of different factors on complexation in the aluminum-chromazurol KS system, Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim., (3), 110-114.

Sugitani, Y., Maeda, S., Nagashima, K., 1983, Determination of aluminum by solid-liquid extraction-photoacoustic spectrometry, Bunseki Kagaku, 32 (2), 128-130.

Sun, X., Qi, J., 1988, Determination of trace aluminum in butynediol, Shiyou Huagong, 17 (12), 787-788.

Sun, Z., Tang, S., Shi, H., 1996, Spectrophotometric determination of aluminum in carbonate rock and grain using metabromocarboxyazom, Kuangwu Yanshi, 16 (1), 98-100.

Şentürk, H. B., Erdoğan, Y., Tüfekçi, M., 1990, Analitik Kimya Laboratuvarı, K.T.Ü. Beasımevi, Trabzon.

- Tagashira, S., 1984, Distribution equilibria of aluminum-pyrocatechol violet-quaternary onium salt ion-pairs in micellar system. Spectrophotometric determination of aluminium, *Anal. Chim. Acta*, 157 (2) 343-348.
- Tanaka, T., Hotta, K., Yoshimori, T., 1980, Precise complexometric coulometric titration of disodium dihydrogen ethylene diaminetetraacetate dihydrate and aluminium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (3), 661-663.
- Tananaiko, M. M., Gorenshtein, L. I., 1986, Interactions in the bromophenol blue-cetylpyridinium chloride-aluminum ions systems, *Ukr. Khim. Zh.*, 52 (3), 288-290.
- Thornton, F. C., Schaedle, M., Raynal, D. J., 1985, Comparison of three techniques to determine aluminum content in microsamples of plant material, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16 (9), 931-941.
- Tian, Y., 1990, Colorimetric determination of calcium and magnesium in aluminum electrolyt, *Fenxi Shiyanshi*, 9 (6), 62.
- Tikhonov, V. N., 1980, Determination of aluminum in chromium-containing alloys, *Zh. Anal. Khim.*, 35 (3), 461-464.
- Tikhonov, V. N., Danilova, S. G., 1980, Three-component complexes of group III elements with chromazurol S and cetyltrimethylammonium, *Zh. Anal. Khim.*, 35 (7), 1264-1272.
- Tikhonov, V. N., Fedotova, N. S., 1982, Complex formation of eriodhrom cyanine R with group III elements, *Zh. Anal. Khim.*, 37 (10), 1888-1891.
- Tikhonov, V. N., Pavlova, O. K., 1982, Ternary complexes of aluminum, gallium, indium, scandium and thorium with pyrocatechol violet and cetyltrimethylammonium, *Zh. Anal. Khim.*, 37 (10), 1809-1815.

- Tong, S., Zeng, W., 1987, Structure and properties of organic reagents. II. Reactions between 3,4-dihydroxyazobenzene-4'-sulfonic acid and some metal ions, *Fenxi Huaxue*, 15 (4), 303-307.
- Tong, S., Zhao, F., Zhang, L., Zhang, Z., Yang, Q., 1985, Spectrophotometric study on reaction of aluminum (III) with sodium 2-bromo-4,5-dihydroxyazobenzene-4'-sulfonate in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *Huaxue Shiji*, 7 (6), 311-314.
- USA Pharmacopoeia, 2000, 24th Ed., US Pharmacopoeial convention, Rockville, MD, p. 87.
- Uvarova, K. A., Poskrebysheva, T. V., Grafman, E. S., 1986, Coprecipitation of aluminum and bismuth with iron hydroxide in the presence of ethylenediamine, *Zavod Lab.*, 52 (11), 19-21.
- Van der W. T. N., Fourie, P. J., 1987, Rapid and sensitive method for the determination of aluminum in molybdenum-99-technetium-99m generator eluates, *Appl. Radiat. Isot.*, 38 (1), 74-76.
- Van, B., Jhon, E., Edzwald, J. K., 1990, Measuring aluminum during water treatment: methodology and application, *J.-Am. Water Works Assoc.*, 82 (5), 71-78.
- Walsh, J., N., 1980, The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicate rocks using inductively coupled plasma spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 35, 107-111.
- Wang, A., Yang, X., Li, M., 1998, The determination of micro-aluminum in food by spectrophotometry-Al(II)-SAF-CTMAB system. *Zhengzhou Liangshi Xueyuan Xuebao*, 19 (3), 79-82.

- Wang, C., 1989, Study on the dual-wavelength spectrophotometry of aluminum-EBT-OP complex and its application, *Yankuang Ceshi*, 8 (1), 24-28.
- Wang, L., Lu, Z., 1992, Derivative photometric determination of microamount of aluminum in crude oil, and tap water, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 28 (3), 139-141.
- Wang, S., Wang, B., Qiu, K., 1995, Spectrophotometric determination of Al (III) with 7-(benzeneazo)-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, *Huaxue Shiji*, 17 (5), 301-303.
- Watanabe, K., Yoshizawa, H., Kawagaki, K., 1981, Extraction-fluorimetric and spectrophotometric determination of aluminum with 2,2'-dihydroxyazobenzene, *Bunseki Kagaku*, 30 (10), 640-645.
- Watanabe, T., Mizuno, N., Tadano, T., 1997, Improvement of 8-quinolinol method for determination of low concentration aluminum in presence of iron and copper, *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi* 68 (4), 441-443.
- Weng, J., Chen, X., Zhao, H., Bi, S., 1997, Determination of aluminum in water by oscillographic coulometric titration, *Fenxi Huaxue*, 25 (8), 987.
- Weng, Y., Wei, J., Ma, G., Wang, X., Zhang, Z., 1990, Determination of aluminum with oxygen-rich air-acetylene flame atomic absorption spectrometry, *Fenxi Huaxue*, 18 (1), 72-74.
- Willoughby, E. J., 1986, A comparison of methods for measuring aluminum in potassium chloride extracts of soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 17 (6), 667-677.

- Wu, C. H., Gu, K., Yin, J. Y., Yang, G. Y., Zhou, S. P., 1999, Spectrophotometric determination of aluminum (III) with 4-(H-acidazo)-1-phenyl-3-methylpyrazolone, *Fenxi Shiyanshi*, 18 (4), 83-85.
- Wu, X., Cheng, G., 1989, Spectrophotometric determination of microamount of aluminum in circulating cooling water from nitrogenous fertilizer production, *Huanjing Huaxue*, 8 (4), 74-79.
- Wu, Y., Shi, L., Peng, P., Li, Z., 1990, Simultaneous spectrophotometric determination of aluminum and iron by using linear regression, *Yankuang Ceshi*, 9 (2), 121-124.
- Wyganowski, C., Kolczynska, M., 1981, Spectrophotometric determination of aluminum with bromopyrogallol red in the presence of surfactants, *Microchem J.*, 27 (1), 37-43.
- Wyganowski, C., Motomizu, S., 1983, Spectrophotometric determination of aluminum with bromopyrogallol red and a quaternary ammonium salt: determination of aluminum in river water, *Microchim. Acta*, 1 (1-2), 55-64.
- Wyganowski, C., Motomizu, S., Toei, K., 1982, Spectrophotometric determination of aluminum in river water with bromopyrogallol red and n-tetradecyltrimethyloctylammonium bromide by flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, 140 (1), 313-317.
- Xia, X., Ma, H., Gu, J., Zhao, D., 1993, Absorption photometric determination of microamount of aluminum with BPR in the presence of mixed surfactants, *Lihua Jiannan*, *Huaxue Fence*, 29 (4), 223-224.
- Xia, X., Zhao, S., Liu, C., Xue, F., 1996, Simultaneous determination of iron and aluminum with 6-bromo-benzothioazolyazo-chromotropic acid by dual wavelength standard addition method, *Yankuang Ceshi*, 15 (3), 217-221.

- Yang, Bo, Zhou, Li, Q., Hu, Q. F, 2000, Spectrophotometric determination of aluminum (III) in tobacco by using kaempferol, *Guangpu Shiyanshi*, 17 (5), 518-520.
- Yang, Y., Chen, Y., 1987, Spectrophotometric study of the aluminum-fluoride-phenylfluorone (PF)-surfactant system, *Fenxi Huaxue*, 15 (8), 683-687.
- Yao, T., Mei, L., Li, F., Chen, C., 1988, Spectrophotometric determination of trace aluminum with the aluminum-Chrome Azurol S-tetradecylpyridinium bromide-ethanol system, *Fenxi Huaxue*, 7 (4), 59-60.
- Ye, L., Fan, L., 1982, Improvement on high-aluminum content analysis by semixylenol orange, *Yankuang Ceshi*, 1 (3), 66.
- Yi, R., Zhao, X., 1987, Simultaneous determination of beryllium and aluminum with linear regression analysis in multiwavelength spectrophotometry, *Fenxi Huaxue*, 15 (3), 234-236.
- Ying-Quan, Z., Lin, Z., Jun-Yi, L., 1983, Spectrophotometric determination of aluminum with chlorophosphonazo I, *Talanta*, 30 (4), 291-293.
- Yu, D. X., Zhou, J. J., Wu, C. H., Yang, G. Y., Yin, J. Y., 1999, Spectrophotometric determination of aluminum with disulfonylphenylfluorone, *Guangpu Shiyanshi*, 16 (1), 71-73.
- Yu, G., Zhao, S., Hou, C., 1996, Investigation and application of color reaction of p-acetylarsenazo with aluminium, *Shenyang Gongye Daxue Xuebao*, 18 (2), 78-81.
- Yuan, Y., 1986, Spectrophotometric study on the ternary complex in the aluminum-Aluminon- cetyltrimethylammonium bromide system, *Huaxue Shiji*, 8 (2), 85-87.

- Zagatto, E. A. G., Vicente, S., Olivera, C. C., Sartini, R. P., Lima, J. L. F. C., 1998, Sequential injection analysis with accuracy assessment, *J. Flow Injection Anal.*, 15 (2), 226-233.
- Zang, E., Liang, S., 1989, Spectrophotometric determination of aluminum by using the polymeric chromogenic reagent, *PV.FPNS, Fenxi Shiyanshi*, 8 (5), 1-3.
- Zang, M., Hu, Z., 1987, Spectrophotometric determination of aluminum in bronze with Chrome Azurol S and CDMAA in the presence of polyethylene glycol octylphenyl ester, *Fenxi Huaxue*, 15 (1), 80-82.
- Zareba, S., 1995, Spectrophotometric determination of Al ions in pharmaceutical preparation by complex-forming azo dyes of 1,2,4-triazole (TRIAP, METRIAP) and 1,3,4-thiadiazole (TIDAREZ- γ -SO), *Acta Pol. Pharm.*, 52 (1), 13-15.
- Zareba, S., Melke, J., 2000, Spectrophotometric determination of aluminum in pharmaceutical preparations by azo dyes of 1,2,4-triazole series, *Pharm. Acta Helv.*, 74 (4), 361-364.
- Zenki, M., Hori, K., 1980, Spectrophotometric determination of aluminum with salicylidene-o-aminophenol-4-sulfonic acid, *Okoyama Rika Daigaku Kiyo*, 16, 101-105.
- Zhai, Q., Zhu, G., Kin, Y., Han, Yu, Xiao, F., Qiu, S., 1998, Spectrophotometric determination of aluminum in zeolite molecular sieves with the Al(III)-CAS-OP-PVA system, *Guangpu Shiyanshi*, 15 (2), 28-30.
- Zhang, F., Yang, L., Bi, S., Liu, J., Liu, F., Wang, X., Yang, X., Gan, N., Yu, T., Hu, J., Li, H., Yang, T., 2001, Neurotransmitter dopamine applied in electrochemical determination of aluminium in drinking waters and biological samples, *J. Inorganic Biochemistry*, 87 (1-2), 105-113.

- Zhang, G., An, Z., Wang, Y., Shi, 1985, H., Simultaneous determination of scandium, aluminum and iron in pure rare earth oxides, *Yingyong Huaxue*, 2 (2), 12-16.
- Zhang, G., Han, T., Su, Y., Zhang, Y., 1983, Determination of the x value in gallium aluminum arsenide ($Ga_{1-x}Al_xAs$) by spectrophotometry, *Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao*, (3), 109-112.
- Zhang, M., Wu, X., Wang, Y., 1996, Determination of aluminum in human hair samples by direct spectrophotometry, *Hunan Jiaoyu Xueyuan Xuebao*, 14 (5), 168-171.
- Zhang, T., Li, X., 1991, Photometric determination of microamounts of aluminum in carbon steels and low-alloy steels with the quaternary aluminum-Chrome Azurol S-OP-CPB system, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 27 (3), 150-151.
- Zhang, Y., 1988, Chromogenic reaction of aluminum with chromeazophenol KSS and its analytic application, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 24 (3), 169-170.
- Zhang, Z., Liang, W., 1996, Ultraviolet derivative spectrophotometric determination of aluminum with oxine-5-sulfonic acid, *Shandong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 31 (2), 202-205.
- Zhao, C., Rong, X., Xing, G., 1999, Al-Chrome Azurol S-CPC ternary system for determination of aluminum in water, *Yejin Fenxi*, 19 (6), 49-51.
- Zhao, J., Wang, F., Zhang, H., Zhao, Z., He, Y., 1992, Spectrophotometric determination of aluminum with a new color reagent 9-(2,4-dimethoxyphenyl)fluorine, *Fenxi Huaxue*, 20 (7), 864.
- Zhao, X., 1992, Modified photometric determination of aluminum in steels with Chrome Azurol S, *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 28 (5), 309-310.

- Zheng, H., Hu, S., 1990, Fluorescence quenching spectrophotometric determination of microamounts of aluminum with 4,5-DBPF in the presence of CTMAB, *Lihua Jianyan*, *Huaxue Fence*, 26 (6), 343-345.
- Zhou, J., *Lihua Jianyan*, 1997, Study on chromogenic reaction of aluminum with phenylfluorone in presence of CTMAB, *Huaxue Fence*, 33 (3), 130-132.
- Zhu, Y., Yie, X., Chen, Q., Yao, X., 1994, Color reaction of aluminum (III) with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of Tween 80 and its application, *Hangzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 21 (1), 72-75.
- Zolter, D., Schwedt, G., 1984, Comparison of continuous-flow and flow-injection analytical techniques for the photometric determination of traces of aluminum in water and soil samples, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 317 (3-4), 422-426.
- Zou, S., Dai, L., 1982, Study of the nonlinear relation in the low-concentration region of the photometric determination method, *Huaxue Xuebao*, 40 (1), 33-39.