

METİLEN MAVİSİ VE ALİZARİN'İN LÜMİNESANS SPEKTROMETRESİ İLE ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ VE BAZI METAL DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

¹Fadim YEMİŞ, ²Nilgün YENİL

^{1,2} Celal Bayar University, Sciences and Arts Faculty, Chemistry Department, 45030, Muradiye, Manisa, Turkey
¹fadim.yemis@cbu.edu.tr, ²nilgun.yenil@cbu.edu.tr

(Geliş/Received: 03.08.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 13.10.2017)

ÖZ: Organik boyar maddeler endüstride renklendirme amaçlı kullanılmalarının yanı sıra indikatör ve/veya sensör olarak da kullanılabilen önemli hammaddelerdir. Birçoğu metal ve proton iyonlarına duyarlı olduğunda indikatör özelliği kazanır. Ayrıca metal iyonlarına karşı aktif olan birçok boya da sensör kabiliyeti sergilemektedir. Bu araştırmada, Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin sulu çözeltilerinin çalışma pH aralıkları ile asitlik sabitlerinin (pKa) hesaplanması ve metal duyarlılıklarının incelenmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla, Luminesans Spektrometre cihazıyla her iki boyar maddenin de taze hazırlanmış $10^{-3}M$ lık sulu çözeltilerinde uyarma ve emisyon spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Emisyon spektrumlarından faydalanılarak Metilen mavisi ve Alizarin' in çalışma pH aralıklarının sırasıyla 2-6 ve 2-9 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalardan Metilen mavisi için pKa değeri 4,97 olarak bulunurken Alizarin için bu değer 3,70 olarak hesaplanmıştır. İlaveten Metilen mavisi' nin IB ve IIB grubu-d blok geçiş elementlerinin iyonları olan Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile kompleks yapabildikleri gözlenmiştir. Benzer biçimde, Alizarin' in 3A grubu ve IB ile VIIIIB grubu-d blok geçiş elementlerinin iyonları olan Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları ile kompleksleşebildiği tespit edilmiştir. Metilen mavisi ve Alizarin' in çalışma pH aralıklarına bağlı olarak pH sensörü olarak çalışabilecekleri ve seçilmiş metallerle kompleks oluşturabildikleri görülmüştür. Dahası, Alizarin' in Metilen mavisine kıyasla daha çok metal iyonunu yakalayabildiği, daha düşük pKa değerine sahip olduğu ve buna bağlı olarak Cu^{2+} iyonlarıyla daha kolay kompleksleştiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alizarin, Emisyon şiddeti, Lüminesans Spektrometresi, Metal iyonları, Metilen mavisi, pH aralığı, pKa, Tampon çözelti

Determination of Acidity Constants of Methylene Blue and Alizarin with Luminescence Spectrometry and Investigation of Some Metal Sensitivities

Abstract: Organic coloring materials are important raw materials which can be used as indicators and / or sensors other than being used for coloring purposes. Many of them gain indicator properties when they can be sensitive to metal and proton ions. Also, many dyes that are active against metal ions also exhibit sensor capability. In this study, the working pH ranges and acidity constants (pKa) of aqueous solutions of methylene blue and Alizarin dyes and also their metal sensitivities were investigated. For this purpose, excitation and emission spectra of freshly prepared $10^{-3}M$ aqueous solutions of both dye materials were taken separately with Luminescence Spectrometer. Using the emission spectra, it was determined that the working pH ranges of Methylene blue and Alizarin are 2-6 and 2-9, respectively. The pKa value was calculated as 4,97 for Methylene blue and 3,70 for Alizarin. In addition, Cu^{2+} and Zn^{2+} ions, which are ions of IB and IIB groups-d block transition elements, are observed to be able to form complex with Methylene blue. Similarly, Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} which are ions of the 3A group and IB and VIIIIB groups-d block transition elements, are also observed to be able to form complex with Alizarin dyes. It has been shown that Methylene blue and Alizarin have been capable of working as pH sensors depending on the working pH ranges, and can form complexes with selected metals. Moreover, Alizarin

is able to capture more metal ions than Methylene blue, has a lower pKa value, and consequently has been more easily complexed with Cu²⁺ ions.

Key Words: Alizarin, Emission intensity, Luminescence Spectrometry, Metal ions, Methylene blue, pH range, pKa, Buffer solution.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Boyar maddeler organik kimyada ve kimya endüstrisinin birçok alanında önemli roller üstelenen yapılardır. İlk sentetik boya 1856 yılında W.H Perkin tarafından üretilmiş ve koyu mavi renk olarak bilinen Mauvenie' dir (Kimyasal Gelişmeler, 2016; Tutak, TEKP 302). Bu sentetik boya ile boya endüstrisinin kapılarının açılmasından daha önceki tarihlerde Indigo ve Alizarin gibi doğal kaynaklardan elde edilen boyar maddelerin kullanılıyor olduğu bilinmektedir (Karadağ, 2007).

Günümüzde piyasaya sunulan tüm malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesi boyar maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Renklendirilecek malzemeye ve kullanım amacına göre boyar maddeler organik veya inorganik yapıya sahip olabilirler (İlter, 2015). Perkin' in bilime kazandırdığı ilk sentetik boya madde ile birlikte bir boyar maddenin rengi ile kimyasal yapısı arasındaki bağlantıların ortaya çıkarılması söz konusu olmuştur. Dolayısıyla bir bileşiğin hangi özelliklerinden dolayı renkli olabileceğinin belirlenmesi önemlidir.

Bir bileşiğin renkli olabilmesi için bileşiminde renk verici anlamına gelen "kromofor grupların" bulunması zorunludur. Renksiz bileşikler olan hidrokarbonlara kromofor grupların bağlanmış olması ile renkli özelliğe sahip kromojen yapılar oluşur. Modern renk teorisine göre kromofor, ışık absorpsiyonu ile elektronları daha yüksek enerji düzeylerine transfer edebilen ve sıklıkla C=C, C=O, C=S, N=N, N=O, -NO₂ gibi doymamış atom gruplarını yapısında bulduran gruplar olarak tanımlanmaktadır (Ankara Üniversitesi, Açık Ders; Tutak, TEKP 302).

Kromojenlerin yapısında bulunan kromofor grupların çokluğu o kromojende renk derinleşmesine imkân tanır ancak bir kromojenin boyar madde özelliğini kazanabilmesi için "oksokrom gruplar" (-OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -X, -COOH, -SO₃H gibi) olarak tanımlanan ikinci bir grubun da molekül iskeletine bağlanmış olması gerekmektedir (Ankara Üniversitesi, Açık Ders). Aromatik bir halkaya bağlı olan bir oksokrom grup, üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin sayesinde aromatik halkanın π-elektronları ile etkileşerek ışık absorpsiyon şiddetinin artmasına ve renk derinleşmesine sebep olur (Bozok, 2005).

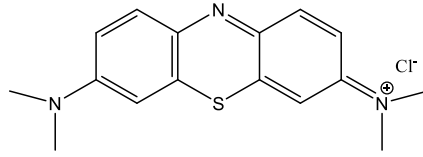
Boyar maddeler endüstri de tekstil boyamacılığı başta olmak üzere bazı besin ve ilaçların, kozmetik, fotoğraf filmleri gibi bazı maddelerin renklendirilmesinde, deri, lastik, sentetik lif üretiminde, kereste, selüloz ve kâğıt, inşaat, otomotiv, cam ve porselen, makine sanayi, matbaacılık, halı ve kilim dokumacılığı gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Gürses ve diğ., 2016; Pazarbaşı ve diğ., 2011; MEGEP, 2008).

Halk arasında çoğu kez boya ve boyarmadde terimleri birbiri yerine kullanılsa da bu iki terim bilimsel olarak aynı anlamı taşımamaktadır. Bilimsel ve teknik olarak değerlendirildiğinde, malzemelerin yüzeyinin dış etkilerden korunması ve güzel görünmesi için fırça veya boyama tabancası gibi yardımcı ekipmanların kullanımı ile yüzeyin renklendirilmesini sağlayan maddelere boya denilir. Genellikle bir bağlayıcı ile karışmış ancak çözünmemiş karışımlar olan boyalar, içindeki bağlayıcının kuruması sonucu yüzeyin kalın bir tabaka ile kaplanmasını sağlarlar. Bu kalın tabaka yüzeyde bir değişiklik yapmadığından kazımayla yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabildiği için aslında boyama işlemi temel anlamda bir örtme işleminden ibarettir. Öte yandan renklendirme işlemi boyarmaddeler ile yapıldığında, malzemeler ile boyarmaddeler arasında kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Dolayısıyla boyarmaddeler ile yapılan boyama, dayanıklılığı ve sürekliliği olan, kazıma ile yüzeyden söküp atmanın mümkün olmadığı, daha kaliteli ve profesyonel olarak kullanılan bir renklenme işlemidir (Tekstil Dershanesi).

Boyar maddeler üretimi ve tüketimi esnasında, atık sularla birlikte çevreye verilmektedir. Bu da çevrenin kirlenmesine ve canlılar üzerinde çeşitli zararların oluşmasına sebep olmaktadır. Boyar madde içeren atık suların doğaya ve insana yönelik oldukça zararlı etkileri olduğu için atık suların içerdiği boyarmadde miktarlarının belirlenmesi ve boyarmaddelerin çeşitli yöntemlerle giderilmesi gerekmektedir. Atık suların hem içeriğindeki boyar maddelerin hem de onların adsorpsiyonla giderilen miktarlarının belirlenebilmesi amacıyla spektrofotometrik yöntemler kullanılmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

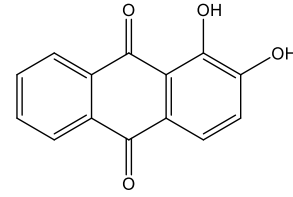
Aynı zamanda, boyar maddelerin birçoğu metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yeteneğine sahip olan ilginç moleküllerdir. Metalleri bünyesine bağlayabilen boyar maddeler, metallerin miktar tayininde sensör olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptirler. Bu özellikleri, onlara aynı zamanda metallerin gideriminde kullanılabilme yeteneği de kazandırmıştır (Karadeniz, 2010). Bu amaca yönelik uygulamalarda temel ve önemli olan husus kullanımı planlanan boyar maddenin uygun pH çalışma aralığının belirlenmesidir (Oehme and Wolfbeis, 1997).

Boyar maddeler, 400-700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe edebilmelerinden dolayı renkli görünen maddelerdir (Zollinger, 2003). Absorblanan enerji ne kadar az ise dalga boyu o derece büyük olur. Absorblanan enerji, moleküldeki bağ tipine göre molekülün iskelet yapısında bulunan π bağı sayısı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Yani; bir molekülde enerjisi en düşük olan π bağlarının sayısı ne kadar çok ise molekülün enerjisi o kadar azalacak ve absorpsiyon sinyali görünür alana o kadar çok kayma gösterecektir. Bu pozitif özellik boyar maddelerin görünür bölge dalga boylarında spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilebilmelerine (Kaya ve diğ., 2011) ve sensör (Steinberg ve diğerleri, 2003) olarak kullanılmalarına imkân tanımaktadır.



Şekil 1. Metilen mavisi

Figure 1. Methylene blue



Şekil 2. Alizarin

Figure 2. Alizarin

Bu çalışma için, Metilen mavisi [IUPAC ismi: 3,7-bis(Dimetilamino)fenilazatiyonyum klorür] ve Alizarin (IUPAC ismi: 1,2-dihidroantrasen-9,10-dion) boyar maddeleri seçilmiştir (Şekil 1 ve 2). Metilen mavisi, tiyazin boyar madde sınıfındaki açık yeşil-parlak mavi renkli, kromofor ve oksokrom özellikli fenotiyazinden türeyen organik bir moleküldür. Alizarin ise, karbonil boyar maddeler sınıfında bulunan ve renksiz kromofor özellikli 9,10-antrakinondan türeyen organik bir moleküldür. Bu iki boyar maddenin tıptan endüstrinin birçok koluna varana denk kendilerine has ve önemli kullanım alanlarına sahip oldukları bilindiği için çalışma materyali olarak seçilmiş ve bunların pH çalışma aralığının belirlenmesi ile buna bağlı olarak pKa değerlerinin hesaplanması ve ayrıca metal duyarlılıklarının aydınlatılması önem kazanmıştır. Bu çalışmada, Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin atık sularından uzaklaştırılabilirliği ve miktar tayinlerinin yapılabilmesinin mümkün olup olmadığı ve ayrıca bunların birçok çevre atığında bulunan bazı ağır metalleri yakalayarak çevrenin arındırılmasında kullanılıp kullanılmayacağı hususunda önemli temel veriler ile bu iki boyarmaddenin ilgili araştırmalarda optimum çalışma koşullarının belirlenmesine ait veriler sunulmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Kullanılan Kimyasal Maddeler (Used Chemical Substances)

Metilen mavisi Carlo Erba'dan, Alizarin Sigma-Aldrich'ten ticari olarak temin edilmiştir (Şekil 1 ve 2). Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan asetik asit (CH_3COOH), fosforik asit (H_3PO_4), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen klorür (HCl) Sigma-Aldrich'ten, borik asit (H_3BO_3) Merck' ten ticari olarak temin edilmiştir. Tuz etkisi çalışmalarında da demir (III) klorür (FeCl_3), nikel (II) klorür (NiCl_2), bakır (II) klorür (CuCl_2), çinko (II) klorür (ZnCl_2), alüminyum (III) sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), kurşun (II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) Sigma-Aldrich'ten ve kobalt (II) nitrat. hegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck' ten ticari olarak temin edilmiştir. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında bidistile saf su kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar (Used Equipment)

Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin çalışma pH aralıkları, pKa değerleri ve metal duyarlılıklarının tespitinde Luminesans Spektrometresi (Perkin Elmer, LS55 model) kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında Hanna pH 211 microprocessor pH metre kullanılmıştır.

Stok çözeltilerin Hazırlanması (Preparation of Stock Solutions)

Deneylerde kullanılan boyar maddelerin ve tüm metal tuzlarının stok çözeltileri 10^{-3}M olacak şekilde bidistile su ile hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin 10^{-5}M derişimleri ise bidistile su ve/veya tampon çözeltiler ile seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

Çalışmada gerekli olan pH değerleri Britton-Robinson (BR) tamponu ile sağlanmıştır. Bu amaçla $0,04\text{M}$ fosforik asit, $0,04\text{M}$ asetik asit ve $0,04\text{M}$ borik asit içeren stok BR çözeltisi bidistile su ile hazırlanmış ve $1,0\text{M}$ NaOH çözeltisi yardımıyla ile tampon çözeltilerin pH' sı 2 ila 11 aralığında ayarlanmıştır.

Deneysel Kısım (Experimental Part)

Deneylerde ilk aşama olarak, Metilen mavisi ve Alizarin' in uyarma ve emisyon dalga boyları Luminesans Spektrometresi ile belirlenmiştir. Uyarma ve emisyon dalga boylarının belirlenmesinde boyar maddelerin stok çözeltileri kullanılmış ve hazırlanan bu stok çözeltilerin spektrumları alınmıştır.

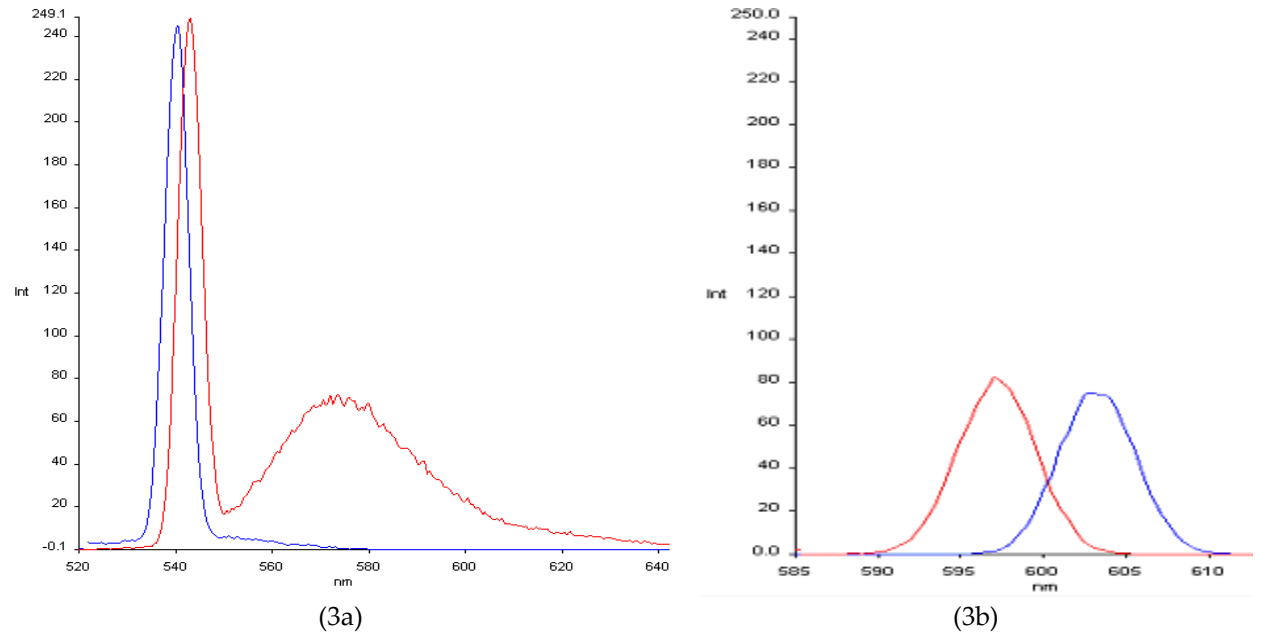
Deneylerde ikinci aşama olarak, kör çözeltinin ve diğer çözeltilerin emisyon şiddetleri (intensity) spektrometrik olarak ölçülmüş ve boyar maddelere proton bağlanabilme veya onlardan proton koparılabilme testleri yapılmıştır. Alınan emisyon spektrumlarından metilen mavisi ve alizarin boyarmaddelerinin çözelti pH aralıkları tespit edilmiş ve asitlik değerine (pH) karşı emisyon şiddeti (I) ve ayrıca bağıl ışık şiddeti (I/I_{max} değerlerine) grafiğe aktarılmıştır. Bu grafiklerden her bir boyanın asitlik sabiti (pKa) de hesaplanmıştır.

Deneylerde üçüncü aşama olarak, boyar madde çözeltilerinin metallere karşı duyarlılıkları incelenmiştir. Bunun için Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} metal iyonları seçilmiştir. Boyar madde stok çözeltilerinin her birinin pH 2 ortamında, taze hazırlanmış bu metal çözeltileri ile karıştırılmasıyla 10^{-5}M lık çözeltileri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra boyar maddelerin metallere karşı duyarlılıklarını tespit için aynı pH ortamında her bir boyar maddenin 10^{-5}M lık kör çözeltileri de hazırlanmıştır. Elde edilen tüm çözeltilerin emisyon spektrumları alınmış ve emisyon şiddeti farklılaşmalarından ($I-I_0$; I =boyar madde metal kompleksinin emisyon şiddeti, I_0 =boyarmaddenin yani körün emisyon şiddeti) boyar maddelerin metal iyonlarına karşı duyarlı olup olmadıkları incelenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Boyar Maddelerin Uyarma ve Emisyon Dalga Boyları (Excitation and Emission Wavelength of Dye Materials)

Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin Luminesans Spektrometresi ile çalışma pH aralıklarının, pKa değerlerinin ve metal duyarlılığının doğru saptanabilmesi için uyarma ve emisyon dalga boylarının doğru olarak tespit edilmesi önemlidir. Boyar maddelerin doğru yerde uyarılabilmesi ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilmesi önemlidir. Bu nedenle spektrum alınacak maddenin uyarma ve emisyon şiddetlerinin birbirine hemen hemen eşit olduğu dalga boylarında çalışmak gerekir. Şekil 3a' da görüldüğü gibi Metilen mavisi stok çözeltisinin uyarma ve emisyon spektrumunda uyarma dalga boyu 540nm, emisyon dalga boyu ise 543nm olarak bulunmuştur. Benzer biçimde Şekil 3b' deki, Alizarinin stok çözeltisine ait spektrumda uyarma dalga boyu 597nm, emisyon dalga boyu ise 603nm olarak tespit edilmiştir.



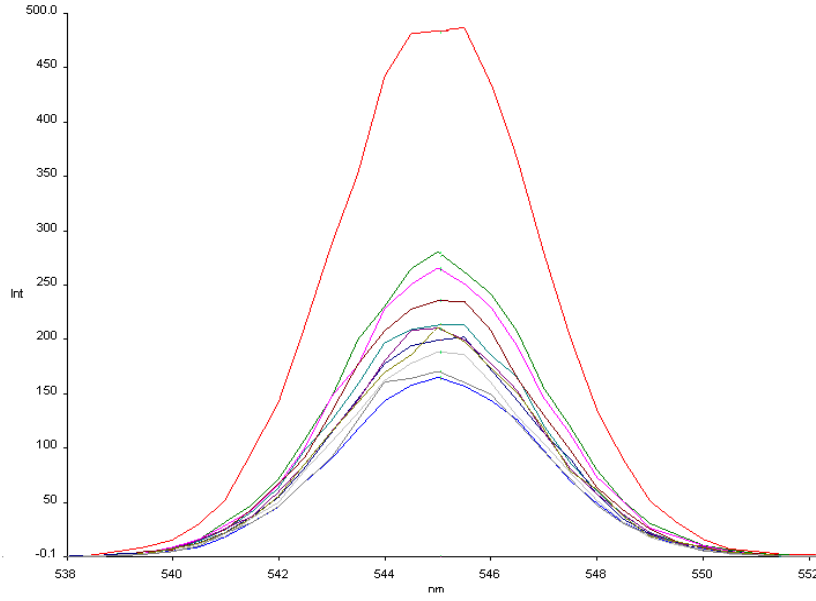
Şekil 3. Metilen mavisi (3a) ve alizarin (3b) için uyarma ve emisyon pikleri

Figure 3. Excitation and emission peaks for Methylene blue (3a) and Alizarin (3b)

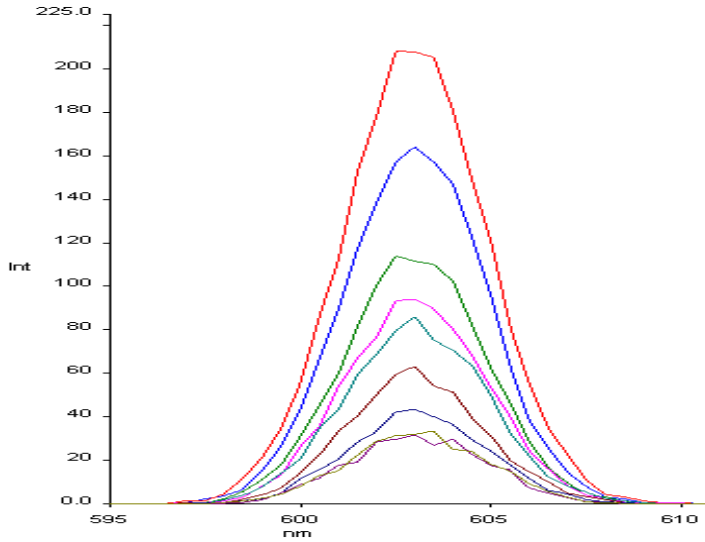
Boyarmaddelerin Çalışma pH Aralıkları ve pKa Değerlerinin Tespiti (Determination of Working pH Ranges and pKa Values of Dyes)

Metilen mavisi için pH ve pKa değerlerinin hesaplamaları (Calculations of pH and pKa values for Methylene blue)

Boyar maddelerin her ikisinin de stok çözeltilerine ait emisyon spektrumları değerlendirildiğinde beklenen uyarma ve emisyon değerlerinin alındığı görülmüştür. Metilen mavisinin tampon çözeltilerle hazırlanan $10^{-5}M'$ lık çözeltilerinin emisyon şiddetleri incelendiğinde, pH' a bağlı olarak emisyon şiddetlerinde ters orantılı bir değişim olduğu gözlenmiştir. Metilen mavisi' in emisyon spektrumlarında pH artırıldıkça tespit edilen emisyon şiddetlerinin azaldığı ve emisyon dalga boyunun daha görünür bölgeye doğru kayma gösterdiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4a ve Tablo 1).



(4a)



(4b)

Şekil 4. Metilen mavisi (4a) ve Alizarin' in (4b) kör ve tampon çözeltilerdeki emisyon spektrumları

Figure 4. Emission spectrums of Methylene blue and Alizarin in black and buffer solutions

Tablo 1' deki bağıl şiddet (I/I_{\max}) ve emisyon şiddeti (I) değerleri pH' a karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5' deki eğriler elde edilmiştir. Metilen mavisinin pH değeri, Şekil 5a' da görülen bağıl şiddet-pH grafiğinde, $y=0,5$ olan nokta için ($y=1,1737 \cdot x^{-0,501}$) hesaplanmış ve 5,49 olarak bulunmuştur. Bulunan bu pH değerinin Şekil 5b' deki parabol denkleminde yerine konulması suretiyle I_x değeri 242,12 olarak elde edilmiştir. Denklem 1' de gösterilen asitlik sabiti (pKa) formülünde, 5a ve 5b parabol denklemleri ile hesaplanarak elde edilen pH ve I_x değerlerinin yerine konulmasıyla Metilen mavisinin pKa' sı 4,97 olarak hesaplanmıştır. Bu denklemde kullanılan I_a değeri 483,87 ve I_b değerleri ise 169,47 olarak ilgili emisyon spektrumlarından okunarak alınmış değerlerdir (Şekil 4a ve Tablo 1).

$$pKa = pH + \log(I_x - I_b) / (I_a - I_x) \quad (1)$$

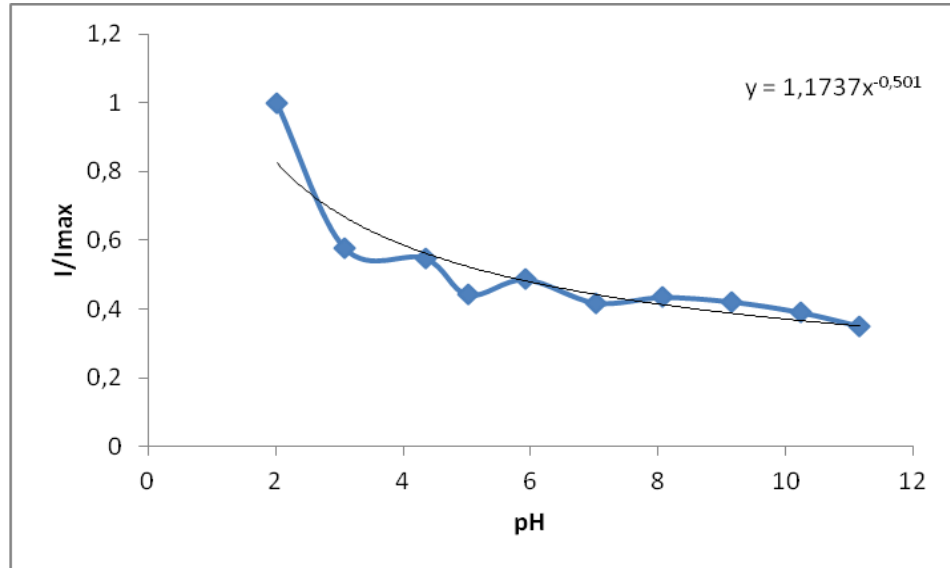
Bu denklemde; I_x : Şiddet (0,5 noktasındaki pH değerine ait), I_b : Şiddet (bazik türün pH değerine ait), I_a : Şiddet (asidik türün pH değerine ait)

Metilen mavisi' nin emisyon şiddetinin pH=2-7 aralığında değiştiği ve pH' ın 7' den daha büyük olması halinde emisyon şiddetinin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 5b ve Tablo 1). Dolayısıyla, bu tampon kullanımı ile Metilen mavisinin çalışma pH aralığının 2 ila 7 arasında olduğu sonucu elde edilmiştir. Netice itibarıyla, Metilen mavisinin asidik ortamda rahatlıkla protonlanabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

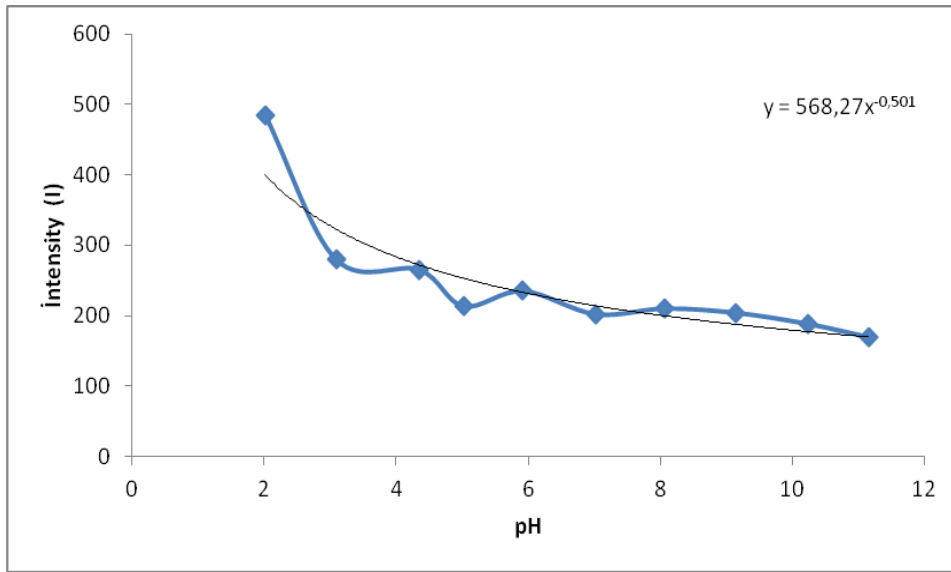
Tablo 1. Metilen mavisi' nin ($10^{-5}M$) tamponsuz bidistile sudaki (kör) ve pH 2-11 aralığındaki tampon çözeltilerdeki emisyon şiddeti (I) ve I/I_{max} değerleri

Table 1. Emission Intensity (I) and I/I_{max} values of Methylene blue ($10^{-5}M$) in buffer-free solutions and in pH 2-11 buffer solutions

pH	Emisyon şiddeti (I)	Dalga boyu (nm)	Renk	Bağıl şiddet (I/I_{max})
5,43 (kör)	164,57	544,96	Mavi	-
2,02	483,87	544,96	Kırmızı	1
3,09	279,60	544,96	Yeşil	0,577
4,35	264,97	544,96	Pembe	0,548
5,02	213,29	545,38	Petrol mavisi	0,441
5,92	235,04	545,38	Kahverengi	0,486
7,02	202,04	545,49	Lacivert	0,418
8,07	210,08	544,94	Mor	0,434
9,15	203,91	545,27	Gri	0,421
10,24	188,23	545,05	Füme	0,390
11,16	169,47	545,05	Siyah	0,350



5a

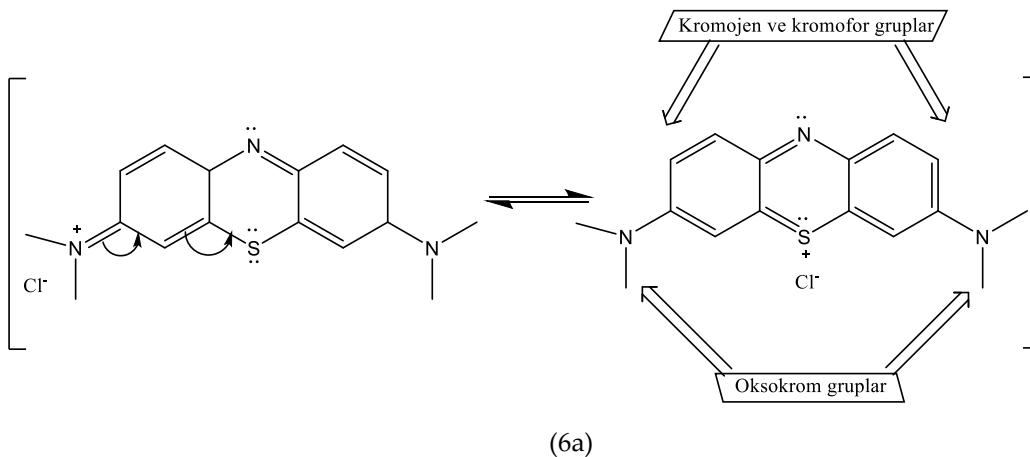


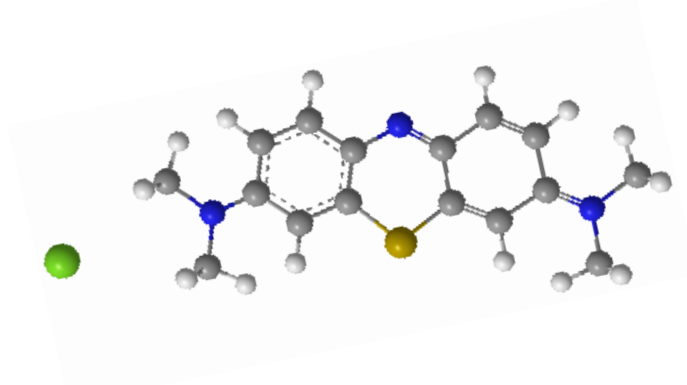
5b

Şekil 5. Metilen mavisinin bağıl (I/I_{max}) (5a) ve bağıl olmayan (I) emisyon şiddetlerine (5b) karşı çizilmiş pH grafikleri

Figure 5. Drawn pH graphs against relative (I/I_{max}) (5a) and non-relative (I) emission intensities (5b) of Methylene blue

Metilen mavisi' nin organik yapısı incelendiğinde, molekülün iskelet yapısında heteroatomların, kromofor ve oksokrom grupların ve rezonans formlarının varlığı göze çarpmaktadır. Asidik ortam koşullarında, molekülün iskelet yapısındaki heteroatomlar hidrojen yakalayabilme kabiliyeti gösterebilmektedir. Buna karşılık molekülün bazik ortam koşullarında hidrojen verebilme yeteneğinden söz etme ihtimali oldukça zayıftır. Ayrıca, molekülde, oksokrom gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronların halka elektronları ile rezonansa iştirak edebilir kabiliyette oldukları, bu vesile ile çift bağların molekül üzerinde delokalizasyonunun bulunduğu görülmektedir. Molekülün kromofor ve oksokrom gruplar taşıyor olmasının ötesinde elektron delokalizasyonunun varlığı ve çokluğu o molekülün renk derinliğine katkı sağlayan pozitif bir özelliktir ve bilindiği gibi oluşan tüm rezonans formları molekülün gerçek yapısına eşdeğer oranda katkı sağlamaktadır. Metilen mavisi' nin bu rezonans formlarından da görüldüğü üzere azot atomu üzerindeki pozitif yük merkezinin kükürt atomu üzerine kayması gerçekleşmekte dolayısıyla, molekülde elektron delokalizasyonu ile birlikte pozitif yük merkezinin de delokalize olma hali oluşmakta dolayısıyla molekül protona karşı duyarlı olabilmektedir (Gürses ve diğ., 2016; Sabnis, 2010; İkizler ve diğ., 1981). Metilen mavisi' nin muhtemel rezonans formları ile uzaydaki üç boyutlu molekül yapısı Şekil 6' da verilmiştir.





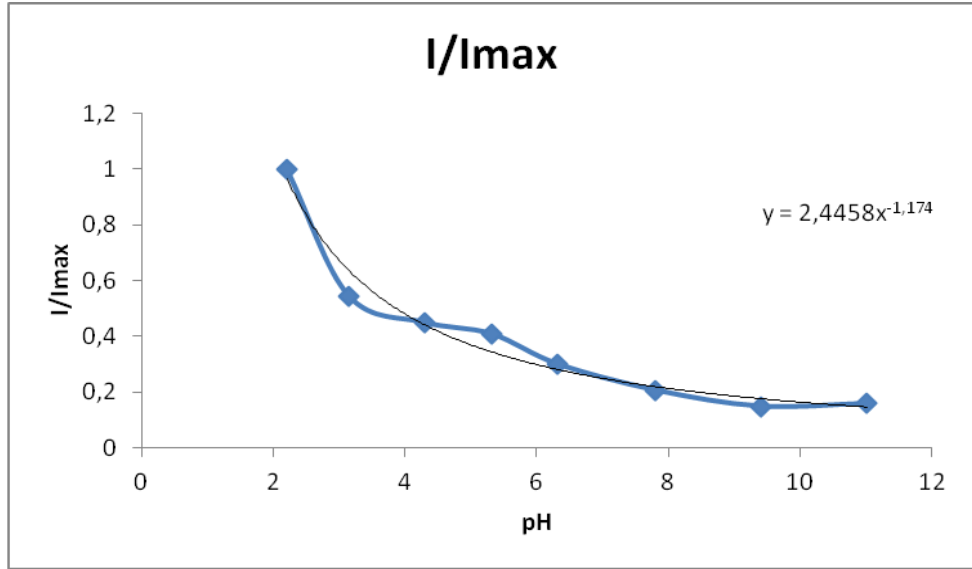
(6b)

Şekil 6. Metilen mavisi' nin muhtemel rezonans yapıları (6a) ve üç boyutlu molekül şekli (6b)

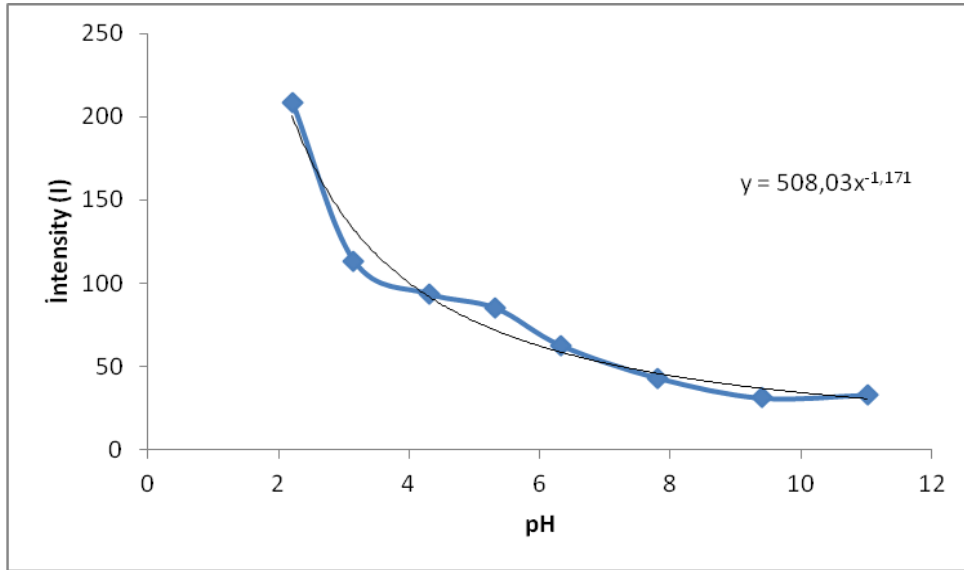
Figure 6. Possible resonance structures (6a) and 3D dimensional molecular shape (6b) of Methylene blue

Alizarin için pH ve pKa değerlerinin hesaplamaları (Calculations of pH and pKa values for Alizarin)

Alizarin boyar maddesi için de benzer reaksiyon koşulları (boyar maddenin derişimi, tampon çözeltilerin pH aralıkları gibi) kullanılmıştır. Alizarin' in tampon çözeltilerle hazırlanan $10^{-5}M$ lık çözeltilerinin emisyon şiddetleri de incelendiğinde, pH' a bağlı olarak emisyon şiddetlerinde yine ters orantılı bir değişim olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla Alizarin' in emisyon spektrumlarında pH arttırıldıkça tespit edilen emisyon şiddetlerinin azaldığı ve emisyon dalga boyunun çok az da olsa görünür bölgeye doğru kayma eğilimde olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4b ve Tablo 2). Alizarin ile yapılan spektral inceleme sonuçları Metilen mavisi ile yapılan çalışma sonuçlarına benzer niteliktedir.



(7a)



(7b)

Şekil 7. Alizarin' in bağıl (I/I_{max}) (7a) ve bağıl olmayan (I) emisyon şiddetlerine (7b) karşı çizilmiş pH grafikleri

Figure 7. Drawn pH graphs against relative (I/I_{max}) (7a) and non-relative (I) emission intensities (7b) of Alizarin

Tablo 2' deki bağıl şiddet (I/I_{max}) ve emisyon şiddeti (I) değerleri pH' a karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7' deki eğriler elde edilmiştir. Alizarinin pH değeri, Şekil 7a' da görülen bağıl şiddet-pH grafiğinde, $y=0,5$ olan nokta için ($y=2,4458 \cdot x^{-1,174}$) hesaplanmış ve 3,87 olarak bulunmuştur. Bulunan bu pH değerinin Şekil 7b' deki parabol denkleminde yerine konulması suretiyle I_x değeri 104,15 olarak elde edilmiştir. Denklem 1' de gösterilen asitlik sabiti (pK_a) formülünde, 7a ve 7b parabol denklemleri ile hesaplanarak elde edilen pH ve I_x değerlerinin yerine konulmasıyla Alizarin' in pK_a ' sı 3,70 olarak hesaplanmıştır. Bu denklemde kullanılan I_a değeri 208,22 ve I_b değerleri ise 33,15 olarak ilgili emisyon spektrumlarından okunarak alınmış değerlerdir (Şekil 4b ve Tablo 2).

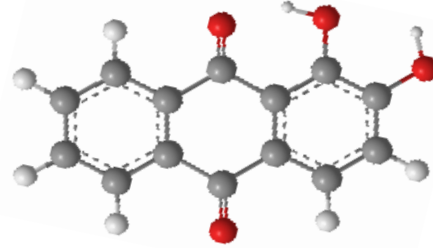
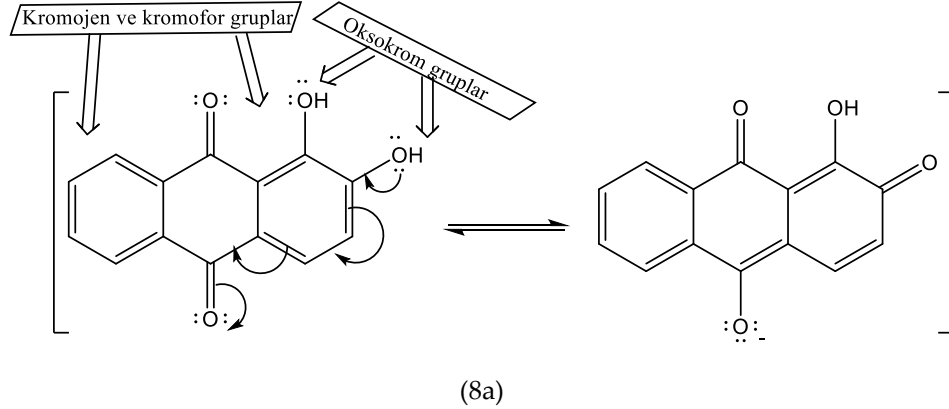
Alizarin' e ait Şekil 7b' deki eğriden ve Tablo 2' deki verilerden Alizarin' in emisyon şiddetinin $pH=2-9$ aralığında değiştiği, pH' ın 9' dan büyük olması halinde emisyon şiddetinin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Alizarin' nin bu tampon ortamında oldukça geniş bir çalışma aralığına sahip olduğu ve asidik ortamlarda protonlanabilir aynı zamanda bazik ortamlarda ise proton kaybedebilir özellikte olan organik bir molekül olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 2. Alizarin' in ($10^{-5}M$) tamponsuz bidestile saf sudaki (kör) ve pH 2-11 aralığındaki tampon çözeltilerdeki emisyon şiddeti (I) ve I/I_{max} değerleri

Table 2. Emission Intensity (I) and I/I_{max} values of Alizarin ($10^{-5}M$) in buffer-free solutions and in pH 2-11 buffer solutions

pH	Emisyon şiddeti (I)	Dalga boyu (nm)	Renk	Bağıl şiddet (I/I_{max})
5,01(kör)	163,99	602,99	Mavi	-
2,21	208,22	602,60	Kırmızı	1
3,15	113,48	602,6	Yeşil	0,545
4,30	93,76	602,92	Pembe	0,450
5,32	85,18	602,92	Petrol mavisi	0,409
6,32	62,77	602,92	Kahverengi	0,301
7,81	43,15	603,03	Lacivert	0,207
9,41	31,22	603,03	Mor	0,149
11,02	33,15	603,36	Zeytin Yeşili	0,159

Alizarin molekül yapısı organik açıdan değerlendirildiğinde ise, molekülün antrakinon ana kromofor yapısı üzerinde oksokrom özellikli iki adet hidroksil grubunun bağlı bulunduğu görülmektedir. Molekül, asidik ortam koşullarında, iskelet yapısı üzerindeki -OH ve C=O grupları üzerinden hidrojen yakalayabilme kabiliyeti gösterebilir. Bunun yanı sıra, molekülün oksokrom grupları bazik ortam koşullarında hidrojen donör özellik de sergileyebilmektedir. Dolayısıyla, Alizarin Metilen mavisi' nin aksine hem asidik hem de bazik ortam koşullarında çalışmaya uygun olan ve dolayısıyla daha geniş çalışma pH aralığı sergileyen organik bir boyar maddedir.



(8b)

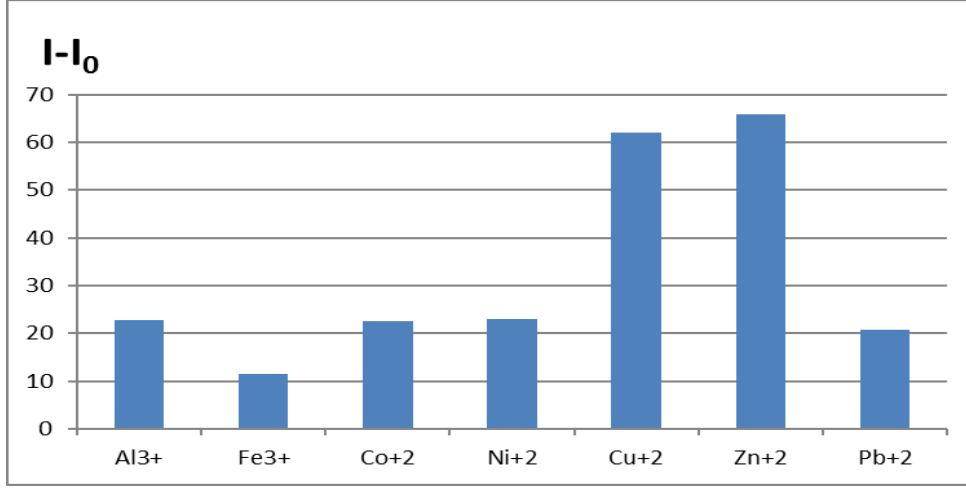
Şekil 8. Alizarin' in muhtemel rezonans yapıları (8a) ve üç boyutlu molekül şekli (8b)
Figure 8. Possible resonance structures (8a) and 3D dimensional molecular shape (8b) of Alizarin

Alizarin' de -OH grupları üzerindeki elektron çiftlerinin benzen halkasına aktarılması ve rezonansa iştirak etmeleri elbette ki mümkündür. Bu sebepten ötürü, hidroksil grupları oksokrom özellikleri ile rezonansa katılarak molekülün renklenmesine katkı sağlamaktadırlar (Gürses ve diğ., 2016; Sabnis, 2010; İkizler ve diğ., 1981). Alizarin' in muhtemel rezonans formları ile uzaydaki üç boyutlu molekül yapısı Şekil 8' de verilmiştir.

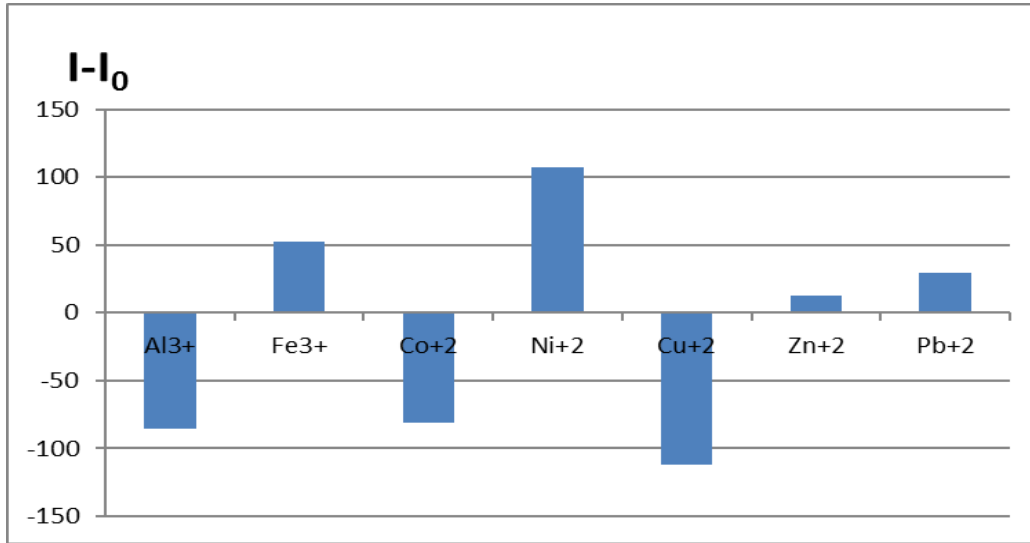
Boyar Maddelerin Metal Duyarlılıklarının Saptanması (Determination of Metal Sensitivities of Dyes)

Metilen mavisi ve Alizarin için saptanan çalışma pH aralıklarına bakıldığında, en yüksek emisyon şiddetinin pH 2 BR tamponu ortamında gerçekleştiği görülmüştür. Bu sebeple Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin metal duyarlılıkları bu tampon ortamında incelenmiştir. Emisyon şiddeti farklılaşmalarına bakıldığında; metilen mavisinin hiçbir kompleks oluşumu olmaksızın sahip olduğu

şiddeti ile kompleks yaptığı düşünülen formlarının sahip olduğu şiddetlerinin açık şekilde farklılaştığı ve boyar maddenin Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} iyonlarına karşı gösterdiği duyarlılığın neredeyse üç katı oranda Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarına karşı en yüksek duyarlılık oluşturduğu ve çalışılan tüm metallerin Metilen mavisinin emisyon şiddetinde belirgin bir artışa sebep olduğu görülmektedir. (Şekil 9a).



(9a)



(9b)

Şekil 9. Metilen Mavisi (9a) ve Alizarin' in (9b) belirli metal iyonlarına duyarlılığı

Figure 9. Sensitivity of Methylene blue (9a) and Alizarin (9b) to certain metal ions

Alizarin için metal duyarlılık analizi yapıldığında ise, boyar maddenin kompleks yapmaksızın sahip olduğu şiddeti ile kompleks yaptığı düşünülen formlarındaki şiddetlerinin farklılaştığı grafiklerde, en yüksek duyarlılığın Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarında olduğu ancak bakır iyonları ile oluşan kompleksin boyar maddenin emisyon şiddetini sönmeler nitelikte olduğu görülmüştür. Aynı grafikten, Alizarin' in emisyon şiddetini sönmekle birlikte Al^{3+} ve Co^{2+} metal komplekslerinin de kayda değer oranda metal duyarlılığı sergilemekte olduğu söylenebilir. Alizarin' in Fe^{3+} iyonlarına karşı duyarlılığı Ni^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} komplekslerinin duyarlılığı ile kıyaslandığında hemen hemen bu metal iyonlarının yarısı oranında duyarlılık gösterdiği ve Ni^{2+} kompleksi gibi emisyon şiddetini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla Alizarin, emisyon şiddetinin artması yönünde Ni^{2+} iyonuna ve emisyon şiddetinin sönmeleri yönünden Al^{3+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı duyarlı yanıtlar vermiştir (Şekil 9b).

SONUÇ (CONCLUSION)

Bu araştırmada, Metilen mavisi ve Alizarin' in sudaki çözünürlüklerinden faydalanılarak metal iyonları ile kompleksleşmeleri üzerinde çalışılmıştır. Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin sulu ortamdaki pH çalışma aralıkları, pKa değerleri ve metal duyarlılıkları incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, Metilen mavisi pH:2-6 aralığında iyi yanıt vermiş ve en iyi komplekslerini ise Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile yapmıştır. Alizarin ise pH:2-9 gibi oldukça geniş bir aralıkta yanıt vermekte olup Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Al^{3+} iyonlarıyla kompleks yapabilmektedir. Dolayısıyla; Metilen mavisi Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının, Alizarin ise Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının kantitatif analizinde kullanılabilir uygun boyar maddeler olarak düşünülebilir.

Ancak bu tür metallerin herhangi bir sulu ortamda kantitatif analizleri gerekiyorsa, kullanılacak olan boyar maddelerin uygun organik ve/veya inorganik matrislerle modifikasyonu ve sudaki çözünürlüklerinin bertaraf edilmeleri gerekmektedir. Metilen mavisi tuz formunda olan katyonik boyar maddedir ve bu sebeple de suda iyi çözünen bir reaktiftir (Akçakoca ve Atav, 2006). Bu nedenle Metilen mavisinin sulu ortamdaki analizlerde kullanılması planlanıyorsa tuz formunun bertaraf edilmesi ve sudaki çözünürlüğünün ortadan kaldırması gerekir. Alizarin' in ise Metilen mavisine kıyasla suda az çözünmekle birlikte alkali ortamda çözünürlüğü olan bir boyar maddedir (Chopra, 2011). Sudaki kısmen çözünürlüğünde -OH gruplarının aromatik halka rezonansına katılması ve su ile hidrojen bağı yapabilme durumu etkin olabilir. Dolayısıyla Alizarin' in iskelet formunda bulunan bu gibi fonksiyonel uçlarının uygun koruyucu gruplarla kapatılması molekülün sudaki çözünürlüğünü sıfırlamak adına düşünülebilir. Bu nedenle sulu ortam tayinlerinde, bu boyar maddelerin çözünürlüklerinin ortadan kaldırılması metal iyonlarını yakalamada iyi birer sensör olarak çalışabileceklerini düşündürmektedir. Ayrıca herhangi bir adsorban yüzeyine bu tür boyaların tutturularak kullanılması, adsorplama yeteneğini artırabilir kanaatindeyiz. Zaten, bazı metallerin Metilen mavisinin adsorplanma miktarını arttırdığına dair ilginç sonuçlar literatür bilgisinde mevcuttur (He ve diğ., 2015).

Netice itibarıyla elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, Metilen mavisi ve Alizarin' in sudaki çözünürlüklerinin uygun modifiye türevler ile inhibisyonunun mümkün olabileceği ve bu modifiye boyar maddelerin iyi çalışan birer optik veya elektrokimyasal sensör materyali olabilecekleri kanaatindeyiz (Tong and Hu, 2011; Gholivand ve diğ., 2017). Ayrıca, atık sulara karışan boyar maddelerin metaller ile çöktürülerek bertaraf edilmelerinin yanı sıra boyar maddeler ile atık metallerin giderimini sağlamak da mümkün olabilir. Bütün bu gerçeklikler, mevcut deliller ve önerilerimiz doğrultusunda, Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin bilimin çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir olma ihtimaline dayalı olarak araştırmalarımız halen devam etmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akçakoca, E. P., Atav, R., 2006, "PAC Liflerinin Bazik (Katyonik) Boyarmaddelerle Boyanma Mekanizmaları", *TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası, Tekstil ve Mühendis*, Vol. 61, pp. 41-47. Ankara Üniversitesi, Açık Ders, https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/7905/mod_resource/content/0/7.%20hafta.pdf [03.08.2017].
- Bozok, N., 2005, *Vinilsülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Chopra, S., 2011, "U.S. Environmental Protection Agency-Anthraquinone and National Institute of Environmental Health Sciences-Anthraquinone", *Encyclopaedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/anthraquinone> [11.10.2017].
- Gholivand, M. B., Ahmadi, E., Haseli, M., 2017, "A Novel Voltammetric Sensor for Nevirapine, Based on Modified Graphite Electrode by MWCNs/Poly(Methylene Blue)/Gold Nanoparticle", *Analytical Biochemistry*, Vol. 527, pp. 4-12.

- Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., Gürses, M.S., 2016, *Dyes and Pigments*, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, Switzerland, ISBN 978-3-319-33892-7.
- He, L. L., Wang, Y. X., Wu, X. X., Liu, X. P., Wang, X., Liu, B., Wang, X., 2015, "Enhancement of the Binding Affinity of Methylene Blue to Site I in Human Serum Albumin by Cupric and Ferric Ions", *Luminescence, The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, Vol. 30, pp. 1380-1388.
- İkizler, A., Anıl, H., İkizler, A., Toprak, M., 1981, *Organik Kimya Uygulama Ders Notu*, Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir.
- İlter, M., 2015, *Tekstil Üretimi ve Yardımcı Kimyasallar*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İzmir.
- Kapdan, İ. K., Kargı, F., 2000, "Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Artım ile Giderimi", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Vol. 24, pp. 161-169.
- Karadağ, R., 2007, *Doğal Boyamacılık*, T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, Döner Sermaye İşletmesi Merkez Müdürlüğü Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü, Ankara.
- Karadeniz, B., 2010, *Sülfonilik Asit Grubu İçeren Primer Amin ve Antrakinon Bileşiklerinin Kondensasyonu, Fe(III), Co(II), Cr(III) Komplekslerinin Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kaya, N., Yücel, AT., Konkan, A., Mocer, D., Gültekin, M., 2011, "Ceviz Kabuğu ve Fındık Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Dispers Azo Boyaların Giderimi", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Vol. 26(3), pp. 509-514.
- Kimyasal Gelişmeler, 2016, <http://www.kimyasalgelistmeler.com/hayatin-icinden/unlu-kimyagerler/sentetik-boyanin-baslangici-william-henry-perkin.html> [03.08.2017].
- MEGEP, 2008, *Kimya Teknolojisi, Organik Maddeler-3*, Meslekî Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- Oehme, I., Wolfbeis, O. S., 1997, "Optical Sensors for Determination of Heavy Metal Ions" *Microchimica Acta*, Vol. 126, pp. 177-192.
- Pazarbaşı, M. B., Karaboz, İ., Koçyiğit, A., Özdemir, G., Yaşa, İ., 2011, "Deri Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyaların Renk Gideriminde *Pleurotus ostreatus* MCC07 Suşunun Kullanımı", *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Vol. 7(2), pp. 21-30.
- Sabnis, R. W., 2010, *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Application*, United State of America, ISBN 978-0-470-40753-0.
- Steinberg, I., M., Lobnik, A., Wolfbeis, O. S., 2003, "Characterisation of an Optical Sensor Membrane Based on the Metal Ion Indicator Pyrocatechol Violet", *Sensors and Actuators B*, Vol. 90, pp. 230-235.
- Tekstil Dershaneşi, <http://www.tekstildershaneşi.com.tr/bilgi-deposu/tektilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html> [03.08.2017].
- Tong, C., Hu, Z., 2011, "Methylene Blue as a DNA Probe for a Comparative Study of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ Ions Binding to Calf Thymus DNA", *Journal of Luminescence*, Vol. 131, pp. 2133-2139.
- Tutak, M., *Boyar Madde Ders Notları TEKP 302*, Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, Kayseri, file:///C:/Users/User/Downloads/BOYARMADDE+K%C4%B0MYASI+DER S+NOTLARI%20(1).pdf [03.08.2017].
- Zollinger, H., 2003, "Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments", *Verlag Helvetica Chimica Acta - Wiley-VCH*, ISBN 3-906390-23-3, Germany.