

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU İLE METAL İYONLARININ
ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE ONO VE ONNO TİPİNDEKİ SCHIFF
BAZLARININ VERİMLİLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

Şeyda EYLENOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2008**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU İLE METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİNDE ONO VE ONNO TİPİNDEKİ SCHIFF BAZLARININ VERİMLİLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Şeyda EYLENOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Çalışmada amaç dört dişli şelatlaştırıcı içeren bir çözelti yardımı ile sulu çözeltilerde alevli atomik absorpsiyon yöntemine uygun önderiştirme yapabilmektir.

Bu amaca uygun olacak ONO tipindeki üç dişli ve ONNO tipinde dört dişli Schiff bazı ligandları Ni(II) ve Cu(II)'nin önderiştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Özenleştirilmenin pH'a ve ligand derişimine bağıllığı, girişim yapan bazı metal iyonlarının etkisi bu çalışmada incelenmiştir. Kullanılan ligandlardan N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ve N,N'-bis(salisiliden)-1,2 diaminoetan Ni(II) ve Cu(II)için en uygun olduğu gözlendi. Ni(II) ile pH=9,5 de sırasıyla %98 ve %94 gerikazanıma ulaşıldı. Cu(II) için ise pH=9'da iki ligand içinde %92 gerikazanıma ulaşıldığı gözlendi. Ayrıca kullanılan ligandlardan N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan ve N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan Cu(II) için sırasıyla pH=9 ve pH=9,5'da %98 ve %97 gerikazanıma ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu tür dört dişli Schiff bazlarının, diğer geçiş elementleri ile birlikte iken bu iki element için seçici bir özenleştirme aracı olduğu sonucuna varıldı.

Temmuz 2008, 90 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, önderiştirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu

ABSTRACT

Master Thesis

THE COMPARISON OF THE PRODUCTIVITY OF ONO AND ONNO TYPE SCHIFF BASES ON THE PRECONCENTRATION OF THE METAL IONS WITH LIQUID-LIQUID EXTRACTION METHOD

Şeyda EYLENOĞLU

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

The aim of this study is to prepare preconcentrated solutions appropriate for flame atomic absorption method using aqueous solutions containing tetradentate chelating agents. ONO and ONNO type Schiff base ligands were used for preconcentration of Ni(II) and Cu(II). The effect of pH, ligand concentration and interference of metal ions on enrichment was analyzed. Ligand Bis-N,N'-(salisiliden)-1,3-propandiamine and Bis-N,N'-(salisiliden)-1,2 ethylenediamine was found to be best for Ni(II) and Cu(II). Recovery of Ni(II) at pH= 9,5 %98 and %94, respectively whereas recovery of Cu(II) at pH=9 %92 for both of two ligands. Additionally, ligands Bis-N,N'-(salisiliden)-2,2'-dimethyl-1,3-propanediamine and Bis-N,N'-(salisiliden)-1,4-butanediamine was found for recovery of Cu(II). results were at pH=9 and pH=9,5 %98 and %97, respectively.

This type of tetradentate Schiff bases were found best enrichment selective agents for Ni(II) and Cu(II) when Ni(II) and Cu(II) are together with other transition metals.

July 2008, 90 pages

Key Words: Schiff bases, preconcentration, liquid-liquid extraction

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde beni yönlendiren, bilgi tecrübe ve yardımlarıyla bana destek veren, değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi)'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgilerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi) 'e Sayın Prof. Dr. Abdülkadir AKAY (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi)'a ve Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi)'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü desteğiyle yanımda olan, benden yardımlarını esirgemeyen, aynı laboratuvarı paylaştığım ve tezimin her aşamasında birlikte çalıştığım çok değerli arkadaşım Demet ÇADIROĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem Hülya EYLENOĞLU'na ve babam Ahmet EYLENOĞLU'na sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Şeyda EYLENOĞLU

ANKARA, TEMMUZ 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	1
1.2 Çalışmanın Önemi	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3.KURAMSAL TEMELLER	25
3.1 Schiff Bazları	25
3.2 Zenginleştirme (Ön Deriştirme) ve Uygulama Alanları.....	27
3.2.1 Zenginleştirme çeşitleri	28
3.2.2 Zenginleştirme işleminin kantitatif özellikleri	28
3.2.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması	30
3.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu	31
3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	34
3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri.....	35
3.3.1.1. Işık kaynakları	35
3.3.1.2 Atomlaştırıcılar	36
3.3.2 Uygulamalar	37
3.4 Nikel ve Bakır Tayininin Önemi	38
3.4.1 Nikel tayininin önemi	38
3.4.2 Bakır tayininin önemi	38
4. MATERYAL ve YÖNTEM	41
4.1 Kullanılan Cihazlar	41
4.2 Kullanılan kimyasallar	41
4.3 Kullanılan Çözeltiler	41

4.3.1 Stok çözeltilerin hazırlanması.....	41
4.3.1.1 Kalibrasyon için standartların hazırlanması	41
4.3.2 Fosfat tamponu (pH:3-10).....	41
4.3.3 Kullanılan Schiff bazlarının hazırlanması.....	42
4.3.3.1 N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) hazırlanması	42
4.3.3.2 N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) hazırlanması	42
4.3.3.3 N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan (L1,4) hazırlanması.....	43
4.3.3.4 N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) hazırlanması:	43
4.3.3.5 Hazırlanan diğer Schiff bazları.....	43
4.3.4 Schiff bazı çözeltileri.....	44
4.3.5 Nitrik asit çözeltisi (1M HNO ₃).....	45
4.4 Yöntem	46
5 SONUÇ VE YORUMLAR	48
5.1 Kalibrasyon.....	48
5.1.1 Bakır (II) kalibrasyon grafiği.....	48
5.1.2 Nikel (II) kalibrasyon grafiği	49
5.2 pH Etkisi	50
5.2.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan (LDM) için Bakır(II) gerikazanımına pH etkisi	51
5.2.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L1,4) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi	52
5.2.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi	53
5.2.4 LigandN,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi	54
5.2.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için nikel(II) gerikazanımına pH etkisi	55
5.2.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için nikel(II) gerikazanımına pH etkisi	56
5.3 Sulu Çözelti Hacminin Etkisi	57

5.3.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	58
5.3.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L 1,4) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	59
5.3.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	60
5.3.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	61
5.3.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için nikel(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	62
5.3.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için nikel(II) gerikazanımına çözelti hacmi etkisi	63
5.4 Ligand Derişiminin Etkisi	64
5.4.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi	65
5.4.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L 1,4) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi	66
5.4.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi	67
5.4.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi	68
5.4.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) derişiminin nikel(II) gerikazanımına etkisi	69
5.4.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) derişiminin nikel(II) gerikazanımına Etkisi	70
5.5 Yabancı İyon Etkileri	71
5.5.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi	72
5.5.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L1,4) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi.....	73
5.5.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi.....	74

5.5.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi	75
5.5.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için yabancı iyonların nikel (II) gerikazanımına etkisi	76
5.5.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için yabancı iyonların nikel(II) gerikazanımına etkisi.....	77
5.6 Tampon Derişimi, Karıştırma Süresi ve Asit Derişimi Etkisi	77
5.6.1 Tampon derişiminin etkisi.....	77
5.6.2 Karıştırma süresi.....	78
5.6.3 Sıyırmada kullanılan asit derişimi etkisi	78
5.7 Diğer Sonuçlar	79
5.8 Sonuçların İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi.....	80
5.8.1 Nikel(II) gerikazanımı için ligand SALEN ve ligand L karşılaştırılması ..	80
5.8.1 Bakır(II) gerikazanımının ligand LDM, ligand L(1,4), ligand SALEN ve ligand L için karşılaştırılması.....	81
5.9 Gerçek Numunelerle Uygulamalar.....	83
5.10 Tartışma	84
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ.....	90

SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ICP-AES	indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
HBDAP	N,N'-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 Diaminopropan
DFK	Difenilkarbazon
DMF	Dimetilformamid
NNDED	N,N'-disalisilidenetilendiamin
PCTSC	Piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon
DMSO	Dimetil sülfoksit
L	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan
LDM	N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan
SALEN	N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan
L(1,4)	N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 2-(3-pridinmetiliminometil)fenol (1), 2-(2-pridiniminometil)fenol (2), 2-(2-amino-3pridiniminometil)fenol (3), N,N'-bis(salisilden)-2,3- pridindiamin (4), N,N'-bis(salisilden)-2,6-pridindiamin (5) ve 2-(2- amino-4metoksimetil-6metil-pridilmetiliminometil)fenol (6a ve 6b)' ...	5
Şekil 2.2 (2,2'-[1,2-etanedil bis (nitriloetilidin)] bis (1-naftalen)).....	6
Şekil 2.3 tiyofen-2-karbaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'- bis(2tienilmetilen), L)	7
Şekil 2.4 1,5 difenilkarbazon	8
Şekil 2.5 Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı	9
Şekil 2.6 N,N'-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 Diaminopropan (HBDAP)	11
Şekil 2.7 Bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin)	12
Şekil 2.8 N,N' bis (3-metilsalisilden)ortofenilendiamin.....	13
Şekil 2.9 Bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,2-propandiimin).....	14
Şekil 2.10 tiyofenkarboksialdehit silikajel yüzeyine monoamin, etilendiamin dietilaminle bağlanarak katı faz ekstraktörü oluşturulması	15
Şekil 2.11 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	16
Şekil 2.12 ((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin	17
Şekil 2.13 1,5 difenilkarbazon	18
Şekil 2.14 N,N'-disalisilidenetilendiamin (NNDED)	20
Şekil 2.15 N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi	21
Şekil 2.16 piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (PCTSC).....	21
Şekil 2.17 İnorganik cıva (II)'nin DMSO modifiye edilmiş alümina ile bağlanmasının gösterimi	23
Şekil 2.18 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	24
Şekil 3.1 Oyuk katot lambası	35
Şekil 4.1 N,N'-bis(salisilden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi.....	42
Şekil 4.2 N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi	42

Şekil 4.3 N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi	42
Şekil 4.4 N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi	43
Şekil 5.1 Bakır kalibrasyon grafiği	48
Şekil 5.2 Nikel kalibrasyon grafiği	49
Şekil 5.3 LDM ile bakır gerikazanımına pH'nin etkisi.....	51
Şekil 5.4 L(1,4) ile bakır gerikazanımına pH'nin etkisi.....	52
Şekil 5.5 SALEN ile pH'nin bakır gerikazanımına pH'nin etkisi	53
Şekil 5.6 L ile bakırgerikazanımına pH'nin etkisi	54
Şekil 5.7 SALEN ile nikel gerikazanımına pH'nin etkisi	55
Şekil 5.8 L ile nikel gerikazanımına pH'nin etkisi	56
Şekil 5.9 LDM için bakırgerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	58
Şekil 5.10 L1,4 için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	59
Şekil 5.11 SALEN için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi.....	60
Şekil 5.12 L için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi.....	61
Şekil 5.13 SALEN için nikel(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi.....	62
Şekil 5.14 L için nikel(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi	63
Şekil 5.15 LDM için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi.....	65
Şekil 5.16 L1,4 için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi	66
Şekil 5.17 SALEN için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi...	67
Şekil 5.18 L için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi	68
Şekil 5.19 SALEN için nikel(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi ...	69
Şekil 5.20 L için nikel(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması	31
Çizelge 3.2 Organik çözücüler ve özellikleri	33
Çizelge 3.3 AAS’de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar	36
Çizelge 4.1 Schiff bazı moleköl şekilleri ile hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ve stokiyometrik oranları	44
Çizelge 4.2 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	45
Çizelge 5.1 Bakır konsantrasyonlarına karşı ortalama absorbanlar	48
Çizelge 5.2 Nikel konsantrasyonlarına karşı ortalama absorbanlar	49
Çizelge 5.3 LDM için pH’a karşı bakır(II) gerikazanımları	51
Çizelge 5.4 L1,4 için pH’a karşı bakır(II) gerikazanımları.....	52
Çizelge 5.5 SALEN için pH’a karşı bakır(II) gerikazanımları	53
Çizelge 5.6 L için pH’a karşı bakır(II) gerikazanımları.....	54
Çizelge 5.7 SALEN için pH’a karşı nikel (II) gerikazanımları	55
Çizelge 5.8 L için pH’a karşı nikel (II) gerikazanımları.....	56
Çizelge 5.9 LDM için çözeltili hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları.....	58
Çizelge 5.10 L1,4 için çözeltili hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları	59
Çizelge 5.11 SALEN için çözeltili hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları.....	60
Çizelge 5.12 L için çözeltili hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları	61
Çizelge 5.13 SALEN için çözeltili hacmine karşı nikel (II) gerikazanımları	62
Çizelge 5.14 L için çözeltili hacmine karşı nikel (II) gerikazanımları.....	63
Çizelge 5.15 LDM için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları.....	65
Çizelge 5.16 L1,4 için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları	66
Çizelge 5.17 SALEN için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları. 67	
Çizelge 5.18 L için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları.....	68
Çizelge 5.19 SALEN için Schiff bazı derişimlerine karşı nikel(II) gerikazanımları. 69	
Çizelge 5.20 L için Schiff bazı derişimlerine karşı nikel(II) gerikazanımları	70
Çizelge 5.21 LDM için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri.....	72

Çizelge 5.22 L1,4 için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri.....	73
Çizelge 5.23 SALEN için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri.....	74
Çizelge 5.24 L için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri.....	75
Çizelge 5.25 SALEN için nikel(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri.....	76
Çizelge 5.26 L için nikel(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri.....	77
Çizelge 5.27 Önderiştirme nin denendiği diğer sciff bazları ve sonuçları.....	79
Çizelge 5.28 Organize su numunesinde bakır(II) zenginleştirilmesi için kullanılan ligandların % gerikazanımları	83
Çizelge 5.29 Organize su numunesinde nikel(II) zenginleştirilmesi için kullanılan ligandların % gerikazanımları	83

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada amaç, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) yöntemi ile derişimi tayin sınırlarının altında olan metal iyonlarını deriştirerek tayin edilebilecek derişime yükseltebilmek için ONO ve ONNO tipindeki Schiff bazlarından yararlanmak ve bu Schiff bazlarından hangi sınıfın daha uygun olduğunu ve seçiciliğini saptamaktır.

Schiff bazlarını CH_2Cl_2 , CHCl_3 gibi su ile karışmayan çözücülerde çözerek bu çözeltiyi seyreltik metal iyonları içeren sulu çözelti ile uygun pH'da muamele ederek metal iyonlarını kompleks haline getirip organik çözücüye çekmek daha sonra organik çözücüyü sulu fazdan ayırarak organik faz içinde kompleks halinde bulunan metal iyonlarını alevli AAS ile tayin etmek düşünölen çalışma tekniğidir. FAAS tercih edilen yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada hedef, Alevli AAS'de tayin edilemeyecek derişimlerdeki +2 yüklü geçiş metali iyonlarını alevde tayin edilebilecek derişime çıkarabilmektir. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) yönteminde tayin sınırları oldukça düşüktür, fakat GFAAS yöntemi daha zahmetli ve zaman alıcıdır. Bu yüzden bu çalışmada amaç FAAS'de tayin edilemeyen elementleri deriştirmektir. Deriştirilen metal iyonları Ni^{2+} ve Cu^{2+} elementlerdir.

1.2 Çalışmanın Önemi

Analitik kimyada tayin limiti kavramı son derece önemlidir ve Analitik Kimyanın hedeflerinden birincisidir. Tayin limitlerini küçöltmek özellikle kimya dışındaki bilim alanlarını, çevre araştırmalarını, toksikolojiyi, tüm sağık bilimlerini ve biyoinorganik kimyayı şiddetle ilgilendirir. Bugün insan ve diğıer canlılarda bulunan esansiyel elementler, bu elementlerin vücuttaki rolleri ve yokluklarında ortaya çıkan hastalıklar analitik kimyada tayin limitlerinin düşürölmesi ile ortaya çıkmış bilimsel gerçeklerdir, örneğın insan vücudunda Zn(II) iyonunun varlığı 1939 yılına kadar bilinmemekteydi, bugün Zn(II) iyonunun 300'den fazla enzimi aktive ettiğı net olarak bilinmektedir.

Benzer şekilde anaerobik metanojen bakterilerin eser Ni(II) beraberinde metan oluşturduğu bilimsel olarak saptanmıştır. Bu esansiyel elementlerin varlığı ancak tayin limitlerinin düşürülmesi sonucu anlaşılabilmiştir. Aynı şeyler çevre ve çevre sağlığı çalışmalarında da ortaya çıkmaktadır. Atmosferdeki ozonu veya fotokimyasal kirlenme ürünlerini önderiştirme yapmadan direkt ölçebilmek mümkün değildir. Öte yandan Schiff bazları yaklaşık 75 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde rastlanan en önemli ligand gruplarında birisidir. Schiff bazlarının 2 ve 3 yüklü geçiş metali iyonlarıyla tek ve çok çekirdekli kompleksler verdiği uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu kompleksler kararlı olduklarından yakın zamanda HPLC kolonlarında dolgu maddeleri üzerinde metal iyonlarını dedekte etmek amacı ile kullanılmıştır. Fakat Schiff bazlarının önderiştirmede yardımcı madde olarak kullanılmasına dair çalışma literatürde çok sayıda bulunmamaktadır. Schiff bazlarının literatürde önderiştirme amacı ile kullanımına ait çalışmalarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme örnekleri bulunmaktadır. Bazı çalışmalarda Schiff bazları silikajel veya başka membran materyallerine kimyasal bağ ile bağlanmış ve iyon zenginleştirmede kullanılmıştır. Hemen hemen tüm çalışmalarda kullanılan Schiff bazları ON veya simetrik ONNO tipinde Schiff bazlarıdır. ONO tipli Schiff bazları hemen hemen hiç yoktur.

Bu çalışmalara paralel olarak düşünülmesi gereken bir husus Schiff bazlarının kullanım alanlarını da belirlemektir. Schiff bazlarının analitik kimya alanında kullanılabilirliğinin belirlenmesi, amaçlarımız arasında birinci sırada olmalıdır. Schiff bazlarının çeşitli alanlarda kullanılabileceğine dair literatürde bazı çalışmalar ve öneriler vardır, HPLC kolonlarında metal iyonlarını ayırmak amacıyla, radyolojide görüntüleme amacıyla, boyarmadde olarak kullanılmasıyla ilgili çalışmalar vardır.

AAS spektroskopisi teknikleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme aslında kullanılan bir tekniktir ve bu konuda en çok başvurulan çözücü (MIBK) metil izobütil ketondur. Bu çalışma da Schiff bazlarının bu konuda kullanılabilirliğini kanıtlamak için uygun bir çalışma olacaktır. MIBK'a alternatif maddelerin sayısının artırılması analitik kimya açısından da önemli bir adımdır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

John and Ohio (1997) yılında liman sularındaki eser elementlerin şelatlaştırıcılar kullanılarak zenginleştirilmesi ve grafit fırın tekniği ile atomik absorpsiyonla tayini ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Geliştirdikleri metodun uygulanabileceği elementler Cd, Co, Cu, Pb, Ni'dir.

Önderiştirme işlemi için spiral kolon, 1-5 mL/dakika akış hızını sağlayabilmek için pompa sistemi kullanılmıştır. HNO₃, donar asetik asit, amonyum asetat tamponu (pH 5,5), okzalik asit (C₂H₂O₄.2H₂O) kullanılmıştır. 100 mL numuneye 2 mL (1+1) HNO₃ eklenmiştir. Beher içindeki çözelti, sıcaklık 85°C'yi aşmayacak şekilde buharlaştırılmıştır. Kaynatma işlemi çözelti 20 mL kalana kadar devam ettirilmiş ve çözelti soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra 100 mL 'lik balon jöjeye alınan çözelti saf suyla işaret çizgisine kadar seyreltilmiş, bir gece bekletilmiş ve santrifüjlenmiştir. Kullanımdan önce zenginleştirme sistemi 0,2 M okzalik asit kullanılarak temizlenmiştir. Bu amaçla örnek ve sıyırma çözeltisi haznelere 500 mL kadar okzalik asit konularak cihaz çalıştırılmış, hazneler saf suyla çalkalanmış ve 0,75 M HNO₃ ile yıkanarak tekrar saf suyla çalkalanmıştır. Sistem kapalıyken örnek kolona verilmiş ve 4,5 dakika boyunca 4,0 mL/dakika akış hızıyla 1 M amonyum asetatla pompalanarak örnek spirallerden kolona getirilerek tampon pompası açılmış ve 2 M amonyum asetat pompalanmıştır (1 mL/dakika akış hızıyla). Analitler kolonda tutulurken matriks ise, atık kabına akmıştır. 0,75 M HNO₃ kolona yollanarak ve analitler sıyırılarak toplama kabına alınmış ve atomik absorpsiyon spektrometresiyle ölçümler yapılmıştır.

Cimerman *et al.*(1997) yılında salisilaldehit ve aminopridinlerin Schiff bazlarının yüksek hassasiyette analitik reaktif olmalarını araştırılmışlardır.

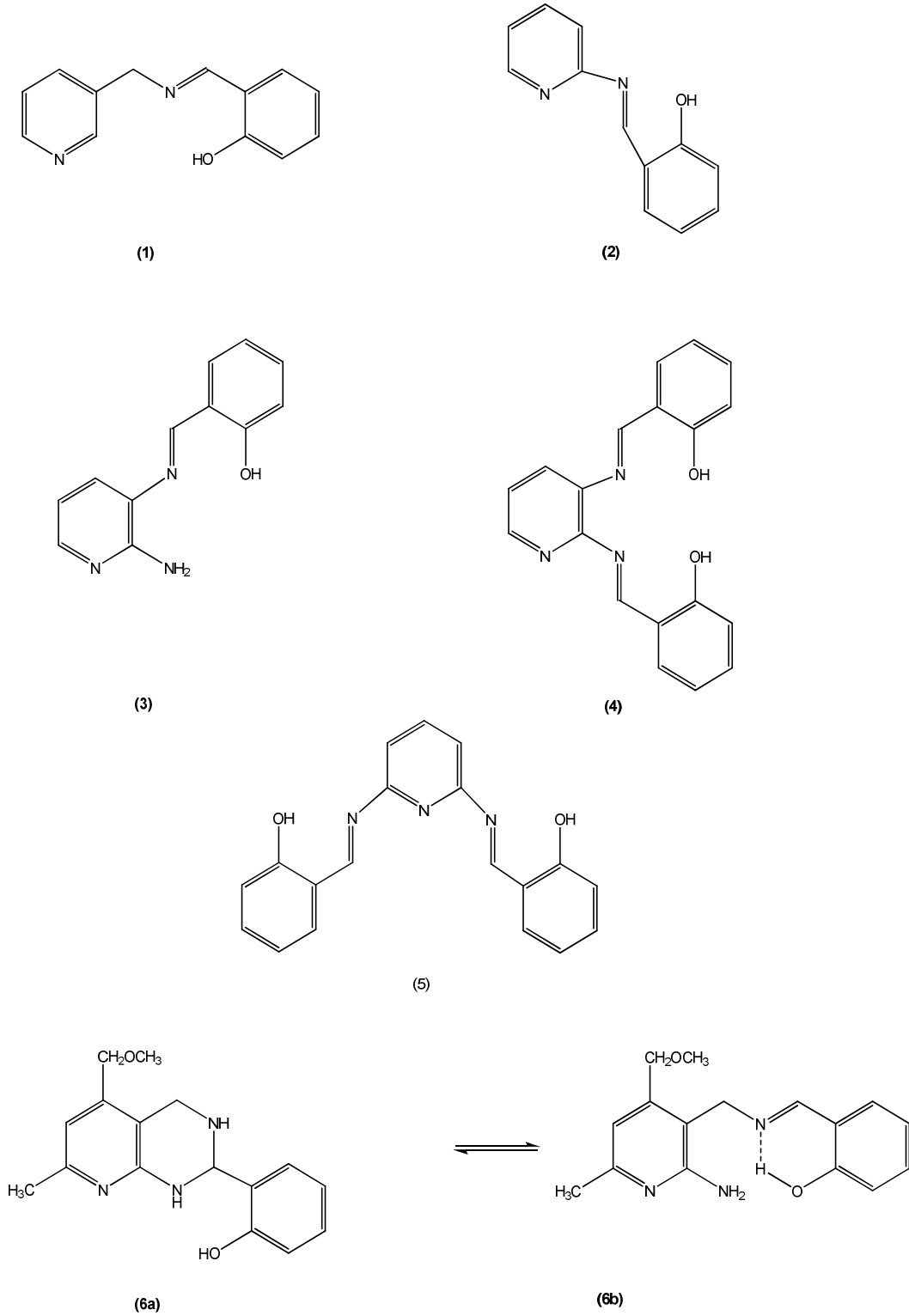
Heteroaromatik Schiff bazlarının analitik uygulamaları denenmiştir. Bunlar 2-(3-pridinmetiliminometil)fenol (bileşik 1), 2-(2-pridiniminometil)fenol (bileşik 2), 2-(2-amino-3pridiniminometil)fenol (bileşik 3), N,N'-bis(salisildene)-2,3-pridindiamin (bileşik 4), N,N'-bis(salisildene)-2,6-pridindiamin (bileşik5) ve 2-(2-amino-4metoksimetil-6metil-pridilmetiliminometil)fenol (bileşik 6)'dür.

Bu deneyin çalışma alanı çözücü ekstraksiyonu için temel ve spektrofotometrik ve spektroflorometrik olarak bakır tayini olarak verilmiştir.

Schiff bazlarının yapısal benzerliklerine rağmen, çözeltide farklı davranışlar gösterdiği belirtilmiştir. Bileşik 2-5 çoğu çözücüde genellikle enolimin olarak bulunmuştur. Oysa bileşik 1 polar çözücülerin çözeltilerinde ketoamin olarak bulunmuştur. Bileşik 6 bütün çözücülerde diamin ve enolimin olarak bulunmuştur. Bütün bulunan Schiff bazları metal iyonlarını kloroforma nicel olarak transfer edebilir.

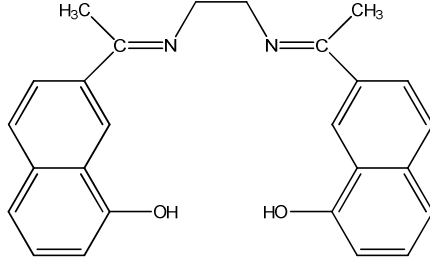
1×10^{-6} - 1×10^{-4} M bakır(II)sülfatın uygun tampondaki sulu çözeltisi eşit hacimde Schiff bazının kloroformlu çözeltisi ile 30 dakika karıştırılmıştır. Fazlar ayrıldıktan sonra sulu faz ile organik faz ekstraksiyon veriminin bulunması için atomik absorpsiyon spektrometresiyle ölçülmüştür. Bakır(II) tayini için 0,1M HCl ile 0,1M HNO₃ 10 mL suya eklenmiştir. Ayrılmış olan kloroformlu organik faz kuruluğa kadar buharlaştırılmış, kalıntı ise hazırlanan 10 mL sulu çözelti içerisinde çözülmüştür. Çözelti atomik absorpsiyon spektrometresiyle ölçülmüştür. Bakır(II)'nin ekstrakte edilen pH aralığı bileşik 4 için pH 5 ile 12 arasında, bileşik 1 ve 6 için etkili pH aralığı 6 ile 12 arasında, fakat bileşik 2,3 ve 5 için etkili pH 9'un üzerinde bulunmuştur

Bakır(II)'nin ekstraksiyondan sonra spektrofotometrik tayininin Cd(II) ve Pb(II)'ye göre hassas ve seçici olduğu çalışmada belirtilmiştir. En yüksek hassasiyet bileşik 4 ile meydana gelmiştir. Bu özellik diğer iyi bilinen bakır ayıraçları ile karşılaştırıldığında olumludur. Schiff bazlarının floresansı Cu(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II) ve Cr(III) ile giderildiğinden, hassaslığı ve seçiciliği spektroflorometrik prosedür ile arttırılmıştır. Bu bileşiklerin diğer bir avantajı diğer bakır ayıraçlarından daha kolay hazırlanmasıdır.



Şekil 2.1 2-(3-pridinmetiliminometil)fenol (1), 2-(2-pridiniminometil)fenol (2), 2-(2-amino-3-pridiniminometil)fenol (3), N,N'-bis(salisilden)-2,3-pridindiamin (4), N,N'-bis(salisilden)-2,6-pridindiamin (5) ve 2-(2-amino-4-metoksimetil-6-metil-pridilmetiliminometil)fenol (6a ve 6b)'dür.

Shamsipur *et al.*(2000) yılında yapılan çalışmada ultra eser miktardaki bakır(II) iyonlarının hızlı ekstraksiyonu ve atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini için sentezlenen Schiff bazı (2,2'-[1,2-etanedil bis (nitriloetilidin)] bis (1-naftalen)) ile oktadesil-bağlı membran disk modifiye edilmiştir. Ekstraksiyon verimliliği ve pH'ın etkisi, akış hızı, sıyırma asit çözeltisinin çeşidi gibi parametreler çalışılmıştır.



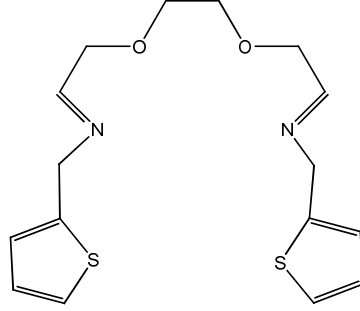
Şekil 2.2 (2,2'-[1,2-etanedil bis (nitriloetilidin)] bis (1-naftalen))

Cu^{2+} iyonlarının modifiye edilen membran disk üzerinden ekstraksiyon işlemleri genel olarak çalışmada şöyle tanımlanmıştır. Disk ilk önce 2 mL metanol ile yıkanmıştır ve ardından 25 mL su ile yıkanmıştır. Bu basamağın Cu^{2+} iyonlarının su numunelerinden ekstraksiyonundan önce disk yüzeyinin ön yıkanması amacıyla yapıldığı ifade edilmiştir. Daha sonra Cu^{2+} iyonları içeren numune çözeltisi, (0,1 M asetat, pH 5,5-6) diskten (akış hızı: 40-60 mL/dakika) geçirilmiştir. Ekstraksiyondan sonra, disk hava geçilerek tamamen kurutulmuştur. 23 mm x 200 mm test tüpü ekstraksiyon hunisinin altına yerleştirilmiş ve 5 mL 0,1 M HNO_3 ile akış hızı 5-10 mL/dakika olacak şekilde membran disk üzerinden bakır sıyırılmıştır. Kalibrasyon grafiği kullanılarak sıyırma çözeltisindeki bakır içeriği AAS ile tayin edilmiştir.

5 mg ligand ile modifiye edilen membran diskin kapasitesi 396 μg bakır olarak bulunmuştur. Önerilen basit ve güvenilir metodun tayin limiti her 1000 mL için 4 ng olarak yapılan çalışmada belirtilmiştir.

Hashemi *et al.*(2000) yılında yapmış oldukları bu çalışmada yeni O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika membran diskleri üzerinden eser miktardaki kurşunun ayrılması, ön deriştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini anlatılmaktadır. Bu çalışmada ultra eser miktarda kurşun iyonlarının deriştirilmesi ve ekstraksiyonu için

hızlı ve uygun bir metot geliştirilmiştir. Son zamanlarda sentezlenen O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika diskler modifiye edilmiştir. Schiff bazı tiyofen-2-karbaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'-bis(2-tienilmetilen), L)'den türetilmiş ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile kurşun iyonları tayin edilmiştir.

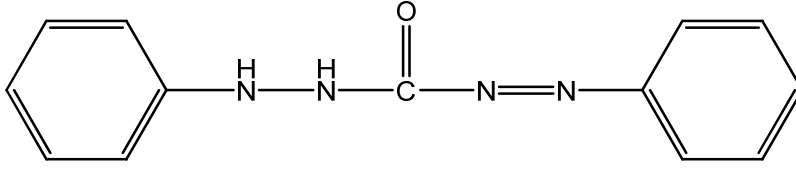


Şekil2.3 tiyofen-2-karbaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'-bis(2-tienilmetilen), L)

10 mg ligand ile modifiye edilen disklere Pb^{2+} iyonları numune çözeltisinden tutturulmuştur (test çözeltisi 25 cm³ suda 5 µg kurşun içerir). 10 cm³ 0,5 mol/dm³ asetik asit ile kolonda tutulan kurşun iyonları sıyrılmıştır (çalışmalar için akış hızı 2 cm³/dakika seçilmiştir). 500 cm³lük çözeltilerden 5 µg kurşunun geri kazanımı için pH= 2-7 arasında tüm pH değerleri uygun bulunmuştur. pH= 7'den sonra disklerdeki oktadesil silikanın hidroliz olasılığı nedeniyle çalışılmamıştır. Disklerin maksimum kapasitesi 466 µg Pb^{2+} olarak bulunmuştur. Konsantrasyon faktörünün >100 olması için numunenin hacminin 1000 cm³ ten büyük olması gerektiğinden LOD (tayin limiti) değeri her 1000 cm³lük numune için 75 ng Pb^{2+} olarak bulunmuştur. 500 cm³ lük su numunesinden 5 µg Pb^{2+} tayininin ve önerilen ekstraksiyon metodunun tekrarlanabilirliği 10 ölçüm ile % 2 standart sapma ile tayin edilmiştir. Diskte diğer katyonların tutunma olasılığının oldukça düşük olduğu ve Pb^{2+} iyonlarından kolaylıkla ayrılabilirdiği belirtilmiştir. Bakır, çinko ve cıva kurşun iyonlarının ayrılmasına bazı girişim etkileri olan katyonlardır ve pH= 7,0 - 7,5 olan 2,5x10⁻⁴ mol/dm³ amonyak ilavesi ile maskelenerek bu etkileri bertaraf edilebilmiştir. Önerilen metot farklı iki nehir suyuna, üç farklı sentetik numuneye (sentetik numuneler farklı miligram miktarlarında alkali, toprak alkali ve geçiş elementleri içerir) uygulandığında kurşun için iyi geri kazanım sonuçları vermiştir. Önerilen metodun basit, seçici ve tekrarlanabilir olduğu çalışmada yer almıştır. 500 cm³ lük su numunesinin tayini 35 dakika sürmüştür.

Metodun LOD değeri (75 ng her 1000 cm³) 67 faktör olarak geliştirilmiştir ve önceden bilinen SPE işlemlerinin (katı faz ekstraksiyonu) değerleri ile karşılaştırılabilir bulunmuştur. Bu metotta kurşunun ayrılması ve tayini için gerçek numuneler kullanılabilir olarak verilmiştir.

Dadfarnia *et al.*(2002) yılında yapmış oldukları bu çalışmada sularda bulunan cıva ve metilcivanın immobilize edilmiş 1,5-difenilkarbazon ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile ön deriştirilmesi ve tayini anlatılmıştır.



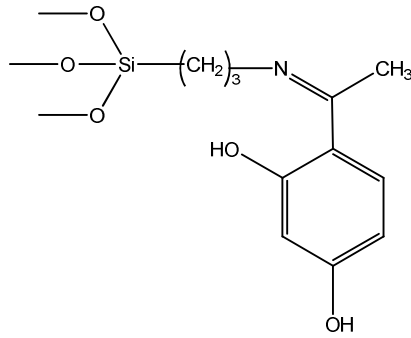
Şekil 2.4 1,5 difenilkarbazon

1,5-difenilkarbazon, sodyum dodesil sülfat kaplı alümina üzerine immobilize edilmiştir. Önerilen metotta numune (500-2000 mL) pH'ı 0,1 M amonyak ile 7'ye ayarlanmıştır. 5-difenilkarbazon kaplı alümina kolon üzerinden çözelti akış hızı 20-60 mL/dakika olacak şekilde geçirilmiştir. Adsorbe edilen cıva 10 mL 1 M HBr ile elue edilmiştir. Hg²⁺ soğuk buhar tekniği ile direkt AAS' de ölçülmüştür. Metilcivanın inorganik cıvaya yükseltgenmesiyle, (KMnO₄, H₂SO₄/HNO₃ çözeltileri ile) toplam cıva atomik absorpsiyonda yine soğuk buhar tekniği ile ölçülmüştür. Metilcıva konsantrasyonu ise toplam cıvanın Hg(II)'den farkından yararlanılarak bulunmuştur.

Matriks iyonlarından gelen hata % 3 civarında olarak tespit edilmiştir. Kaynak sularında, deniz sularında ve kuyu sularında yapılan çalışmalarda ön deriştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur (1L çözelti için). Bağlı standart sapma µg/L seviyesinde 1,7% (n=8) olarak bulunmuştur. Tayin limiti ise 0,11 µg/L olarak verilmiştir.

Goswami and Singh (2002) yılında, silikajelin resasetofenon ile muamele edilmesi, yeni şelatlaştırıcı matriks sentezlenmesi ve metal iyonlarının üzerinde tutunması ve alev atomik absorpsiyonu spektrometresi ile tayini ile ilgili bir çalışma yayımlamışlardır..

Bu çalışmada, 3-aminopropil-trietoksisilan ile modifiye edilen silika jel resasetofenon ile bağlanarak yeni şelatlaştırıcı yüzey (matriks) hazırlanmış ve bu yapının doğruluğu, ^{13}C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi ve DRIFTS (Difuze Yansımali İnfrared Fourier Dönüşümlü Spektroskopisi) ile desteklenmiştir. Bu yüzey yapısı, Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının ayrılması, ve ön zenginleştirme işleminde kullanılmış ve bu iyonlar alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir.



Şekil 2.5 Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı

Resasetofenon-modifiye silika jelin spesifik yüzey alanı $180,01 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Metal iyonlarının zenginleştirilmesi için 2 çeşit metot önerilmiştir. Önerilen ilk metot olan kolon prosedürüne göre kolon 1,0 g resasetofenon ile muamale edilmiş silika jel ile doldurulmuş ve 2 M 50 cm^3 HCl veya HNO_3 ile muamele edilmiştir. 2 kez kolon destile su ile yıkanmıştır. Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II) veya Co(II) iyonlarını $0.0033\text{-}1 \text{ g/cm}^3$ konsantrasyon aralığında içeren sulu çözeltiler optimum şartlarda (akış hızı, pH) kolondan geçirilmiştir. Kolon destile su ile yıkandıktan silika jel kolonda tutulan tüm metaller $20\text{-}25 \text{ cm}^3$ 3 M HCl veya HNO_3 ile sıyırılabilmiştir. Sıyırma çözeltilisindeki metal iyonu konsantrasyonu direkt olarak FAAS ile ölçüm alınarak tayin edilmiştir.

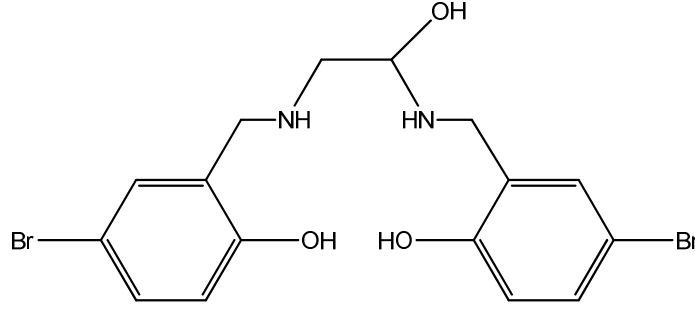
İyi sorpsiyon için optimum pH değerleri sırasıyla 6,0-7,5; 5,5-7,5; 5,0-7,0; 6,5-7,5; 6,0-7,5; 6,0-7,0 ve 6,0-7,5 değerleri Cu, Pb, Fe, Zn, Co, Ni ve Cd için verilmiştir. Bu metal iyonlarının sorpsiyon kapasiteleri, şelatlaştırma matriksi için 57,8 - 365,0 (x mol/g)

aralığında olduğu belirtilmiştir. NaNO_3 , NaCl , NaBr , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 elektrolitleri ile Ca(II) , Mg(II) kasyonları durumunda bu metal iyonlarının sorpsiyon değerlerinin sınır toleransları rapor edilmiştir.

Önerilen diğer metot olan yığın ekstraksiyonu metoduna göre ise, Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) , Fe(III) , Cd(II) , Zn(II) veya Co(II) iyonlarını $0,0033-1 \text{ xg/cm}^3$ konsantrasyon aralığında içeren 50 cm^3 sulu çözeltilere optimum şartlarda $0,1 \text{ g}$ resasetoenon modifiye edilmiş silika jel eklenmiş ve çözelti 30 dakika çalkalanmıştır. Modifiye silika jel süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra $10-25 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ ile muamele edilerek 30 dakika daha çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti süzölmüş, süzöntü alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür. Ön deriştirme faktörleri; Cd , Co , Zn , Cu , Pb , Fe ve Ni iyonları için sırasıyla 200 , 300 , 150 , 250 , 250 , 200 , ve 200 olarak verilen çalışmada, yığın ekstraksiyon metodu uygulanarak ekstraksiyonun $\% 95$ 'inin 25 dakikadan daha kısa bir sürede yapıldığı tespit edilmiştir.

Bütün metal iyonlarının aynı zamanda zenginleştirilmesi ve tayini metal iyonlarının toplam miktarının sorpsiyon kapasitesinin altında olması durumunda mümkündür. Nehir suyu numunelerinden bütün metal iyonları yeni matriks ile zenginleştirilmiş ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. ($\text{RSD} \leq \% 7,7$). Metodun uygulanabilirliği, ilaç numunelerindeki (vitamin kapsülleri) bakır içeriği, yeni şelatlaştırıcı matriks ile zenginleştirilmiş ve alevli AAS ile tayin edilmiştir ($\text{RSD} \% 2,2$). Sonuçların, sertifikalı değerler ile oldukça iyi uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir ($0,4 \text{ mg/g}$ kapsülde).

Alkan and Kara (2003) yılında $\text{N,N}'\text{-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2}$ Diaminopropan (HBDAP) yeni ekstraktant kullanılmasıyla su numunelerinden manganın zenginleştirilmesi ve tayini yapılmıştır. $\text{N,N}'\text{-bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2}$ diaminopropanın sentezi ve analitik özellikleri çalışmada araştırılmıştır. Çalışmada, manganın zenginleştirilmesi, spektrofotometrik tayini ve çözücü ekstraksiyonu için bu araştırmanın gerekli olduğu düşünülmüştür.

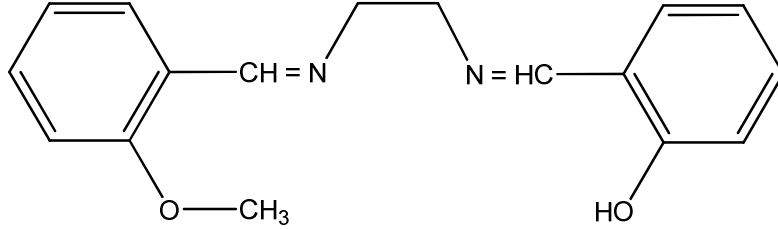


Şekil 2.6 N,N'-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 Diaminopropan (HBDAP)

Çalışmada HBDAP kullanılmasıyla eser miktardaki Mn (II)'nin yüksek hassasiyetli, seçici ve hızlı spektrofotometrik tayini tarif edilmiştir. Bu bileşiğin mangan ile pH 7-10 arasında reaksiyona girerek kloroformda çözünebilen kahverengimsi kompleks (2:3 mol oranında Mn (II)/ HBDAP) oluşturduğu belirtilmiştir. Optimum aralıkta 0,12 -1,2 mg/L ile kompleks Beer yasasına uymuştur. Organik fazdaki HBDAP ile 25°C'de pH 8-10'daki 0,1 M KCl içeren su fazından Mn(II)'nin ekstrakte edilebileceği bulunmuştur. Organik faz olan kloroformdaki HBDAP 10⁻³ M olarak kullanılmıştır. pH borat tamponu kullanılmasıyla ayarlanmış ayrıca iyonik dengenin koruması için 0,1 M KCl ilave edilmiştir. Ekstraksiyon mekanizması kation değişimine dayanmakta olup kompleksin organik fazdaki stokiyometrik formülü Mn₂H₂L₃ olarak verilmiştir ve aynı zamanda 4 mol H⁺ iyonunu su fazında serbest bıraktığı belirtilmiştir. Ekstraksiyon sabiti log K_{ex}= -18.7±0.03 olarak hesaplanmıştır. Farklı mineral asit çözeltileri kullanılmasıyla organik fazdaki Mn(II) su fazına sıyrılmıştır. HNO₃ kullanılmasıyla verimli ve yeterli sıyırma işlemi yapılacağı bulunmuştur. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile su fazındaki Mn(II) iyonlarının ölçümü alınmıştır. Bağlı standart sapması % 0,02 olarak bulunmuştur (3,2 mg/L Mn (II) içeren 10 numune için). 30 sonuç eldesinden sonra 2,75 mg/L Mn (II) için duyarlılık tayin edilmiştir; 0,018 mg/L Mn (II) standart sapması ile ortalama Mn(II) değeri 2,77 mg/L olarak bulunmuştur.

Shemirani *et al.*(2003) yılında yaptığı bu çalışmada su numunelerinde sislenim noktası ekstraksiyonundan sonra kromun atomik absorpsiyon spektrometresi ile türleme ve önderiştirilmesi çalışılmıştır. Cr³⁺ ve Cr⁴⁺ iyonları için hızlı ve hassas olan bu metod, sislenim noktası ekstraksiyonu tekniğine dayanmaktadır. Cr³⁺ Schiff bazı ile hidrofobik

kompleks oluşturmakta ve son olarak yüzey aktif maddeyle bağlanmaktadır. Schiff bazı olarak (bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin) kullanılmıştır.



Şekil 2.7 Bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin)

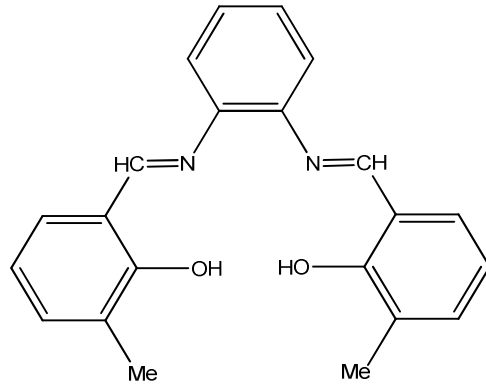
Sislenim noktası ekstrasyonu için Cr^{+3} içeren 60 cm^3 numune, trinton X-114 (yüzey aktif madde) ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) bulunan behere eklenmiş ve $\text{pH} = 8$ 'e ayarlanmıştır. Beher içerisindeki yüzey aktif madde Schiff bazıyla önceden karıştırılmış haldedir. Bu çözelti santrifüj ile fazlara ayrılarak yüzey aktif maddeye bağlanmış katı faz alınmış ve 1 mol/L HNO_3 ile çözülmüştür. Son olarak bu çözelti AAS de ölçülmüştür. Ölçülen toplam krom miktarından eklenmiş olan Cr^{+3} miktarı çıkarılarak Cr^{+4} miktarı hesaplanmıştır. Su numunesinde bulunan Cr^{+3} 'ün tespiti pH 'ın $8,0$ 'a ayarlanması ile yapılmıştır. Yüzey aktif madde olan Trinton X-114, Cr^{+3} 'ü sıvı fazdan ayırmak için kullanılmış ve optimum konsantrasyonu $\% 0,12$ olarak belirlenmiştir.

Schiff bazının uygun bir ligand olarak davranması için en uygun konsantrasyonun $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ olduğu ve bu ön deriştirme işlemine Al^{+3} 'ün girişim yaptığı tespit edilmiştir. Bu girişim kromla ve Schiff bazı ile reaksiyona girmeyen florür gibi bir madde ile kompleks oluşturarak engellenebilmiştir. Referans madde olan BCR544 ile Cr^{+3} ve Cr^{+4} tayini doğrulanmıştır. Ön deriştirme faktörü $\% 2,1$ hata ile $\% 57$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada musluk ve nehir sularında Cr^{+3} ve Cr^{+4} tayini yapılmıştır.

Khorrani *et al.*(2004) yılında yapmış oldukları çalışmada nikel, yeni sentezlenen Schiff bazın modifiye edilmiş oktadesil silika membran üzerine tutturulması ile doğal sularda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yüksek hassasiyette, doğru ve seçici bir metod Ni^{2+} iyonlarının su örneklerinde tayin edilmesi için

bulunmuştur. Metodun temeli Ni^{2+} iyonlarının N,N' bis (3-metilsalisilden)ortofenilendiamin modifiye edilmiş oktadesil membran disk üzerinde zenginleştirilmesi ve tayinine dayanmıştır.

3 mg Schiff bazı ve 3 mL kloroform katı faz üzerine tutturulmuş, daha sonra çözelti $60^{\circ}C$ 'da uzaklaştırılmıştır. Schiff bazı modifiye edilmiş bu disk yüzeyi pH=7 de 10 mL fosfat tamponu ile şartlandırılmıştır.

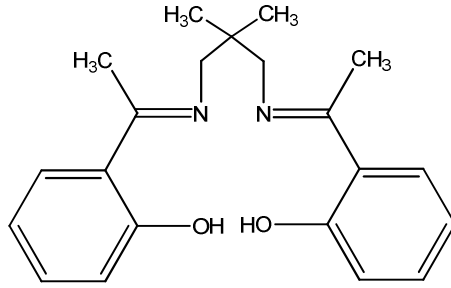


Şekil 2.8 N,N' bis (3-metilsalisilden)ortofenilendiamin

Ekstraksiyon basamağında; 2 mL pH= 7'deki tampon çözelti ve $10 \mu g Ni^{2+}$ ihtiva eden 100 mL örnek çözelti diskten geçirilmiştir. Daha sonra disk hava ile kurutulur. Ekstraksiyon işleminden sonra nikel iyonları modifiye diskten, 2x5 mL 0,5M HNO_3 ile sıyrılarak ayrılmıştır. Nikelin konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle ölçülmüştür. Diğer katyonların diskten sıyrılmaları çok yavaş olduğundan nikel kolayca ayrılmıştır. Bu katı faz ekstraksiyonu deniz suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanıp AAS ile ölçüldüğünde geri kazanım yüzdeleri oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Ganjali *et al.*(2004) yılında, yeni Schiff bazı ile modifiye edilen oktadesil silika membran disk kullanılarak ayırma ve zenginleştirme işlemlerinden sonra çevre ile ilgili ve biyolojik numunelerde ultra eser miktarda bulunan bakırın indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ile tayini ile ilgili bir çalışma yapmışlardır.

Ultra eser miktarda Cu (II) katı faz ekstraksiyonu ile ayrılmış ve zenginleştirilmiştir. Oktadesil-bağlı silika membran diskler, yeni Schiff bazı (bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,2-propandiimin) (SBTD) ile modifiye edilmiştir. Diskler (inert tetrafloretilen matriksinde % 90 (w/w) oktadesilsilandan yapılmıştır) 47 mm çapında, kalınlığı ise,0,5 mm dir. Elüsyon işleminden sonra indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi ile tayin edilen Cu^{2+} iyonları için çevre ile ilgili ve biyolojik numuneler kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimi, numune matriks etkileri, akış hızı, pH, elüentin cinsi ve miktarı araştırılmıştır. SBTD komplekslerinin kararlılığı hakkında bir çalışma olmadığı için ilk çalışma asetonitril çözeltilisindeki ($25\pm 0,05^\circ\text{C}$ SBTD-komplekslerinin kararlılığının (K_f) araştırılması üzerine yapılmıştır. Cu^{2+} iyonları için log K_f değeri $5,86\pm 0,07$ olarak bulunmuştur. Bu nedenle Cu^{2+} iyonları SBTD ile karalı kompleks verebildiğinden katı faz ekstraksiyonu ile bakır iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi yapılabilmektedir.

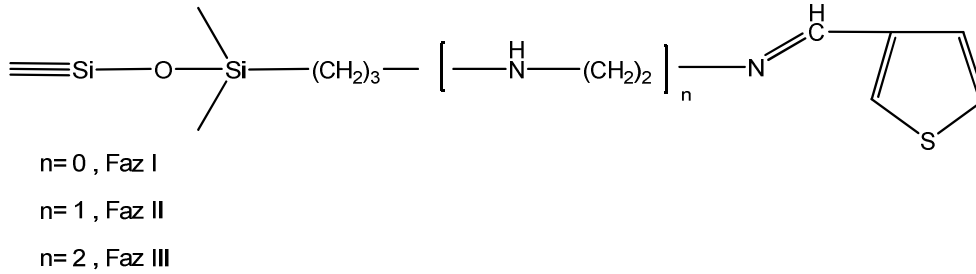


Şekil 2.9 (bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,2-propandiimin)

5-20 mL farklı asitler (HNO_3 , CH_3COOH , HCl , ve HBr) eluent olarak denendiğinde 5 mL 3.0 mol/L nitrik asit ile başarılı bir sıyırma işlemi yapılabileceği görülmüştür. 2 μg Cu^{2+} içeren 100 mL suda modifiye membran disk üzerinde bakır iyonlarının alıkonmasına akış hızının etkisi araştırılmıştır. 1-15 mL dak^{-1} numune akış hızının bakır iyonlarının membran disk üzerinde tutunmasına etkisi olmadığı sonuçlarda görülmüştür. 15 mL dak^{-1} akış hızının üzerinde ise alıkonma ve gerikazanım değerlerinde düşme gözlenmiştir. SBTD nin optimum kullanılması gereken miktarı 0-10 mg arasında araştırılmış ve gerikazanım sonuçlarına göre 5 mg SBTD (gerikazanım 100,1 %1,1 RSD) kullanılmasına karar verilmiştir. 2 μg Cu^{2+} 100 mL suda bakır iyonlarının geri kazanımına pH'nin etkisi 2-8 arasında araştırıldığında pH 4-8 arasında Cu^{2+} iyonlarının gerikazanımı iyidir. pH >8 den sonra oktadesil silikanın disk üzerindeki hidroliz

olasılığı nedeniyle dikkate alınmamıştır. pH <4 ise, ekstraksiyon veriminin düştüğü belirtilmiştir. Numune hacminin 2500mL' den fazla olması gerektiği bulunmuştur. $C_{LOD} = K_b S_b m^{-1}$ ^{26,27} $K_b=3$ ve konsantrasyon faktörü 500 olduğundan LOD değeri 12,5 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Metodu gerçek numuneler üzerinde denemek amacıyla yapılan 3 farklı memba suyu ve 2 farklı atık su ICP-AES ile tayin edilmiştir. Cu²⁺ iyonları SBTD ile kararlı kompleks verebildiğinden katı faz ekstraksiyonu ile bakır iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemlerinin kolaylıkla yapılabildiği rapor edilmiştir.

Soliman *et al.*(2004) yılında yapmış oldukları çalışma, cıva(II)nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni katı faz ekstraksiyonu alifatik aminlerin silika jel üzerine immobilize edilmesine dayanmıştır. 2-tiyofenkarboksialdehit silikajel yüzeyine basit bir Schiff bazı reaksiyonu ile immobilize edilmiş monoamin, etilendiamin ve dietilaminle katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturmak üzere kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Bu bağlanma amin modifiye edilmiş silikajel yüzeyi ile Schiff bazının aldehit grubu arasında oluşmaktadır.

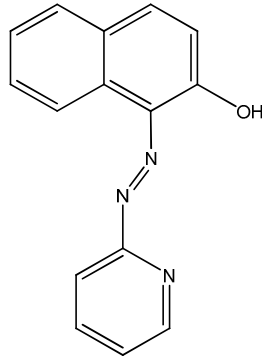


Şekil 2.10 -tiyofenkarboksialdehit silikajel yüzeyine monoamin, etilendiamin ve dietilaminle bağlanarak katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturulması

Her bir aminden immobilize edilmiş silikajelin 20'şer gramı ile 40 mmol 2-tiyofenkarboksialdehit 100 mL etanolde çözülmüştür. Bu fazın seçicilik özellikleri Hg(II) nin yanı sıra sekiz metal iyonunu da kapsar. Bunlar Ca(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), ve Pb(II)'dir. Bu metal iyon çözeltilerinin pH fonksiyonu eş çalkalama sürelerinde değişik tekniklerle çalışılmıştır. 0,05 mmol her bir metal iyonu için 50 mL çözelti hazırlanmıştır. Her bir çözelti pH= 2'de 100 mg faz(I) ile 15 dakika çalkalanmış veya 100 mg seçilen faz(I-III), 5 mL su ile karıştırılıp kolona doldurulmuş ve metal

iyonu içeren çözeltiler bu kolondan geçirilmiştir. Sonuç yeni katı faz ekstraktörleri en fazla birleşme eğilimini (affinite) Hg(II) için göstermiştir. Bunların Hg(II)'yi mmol g^{-1} içinde tutma $\log K_d$ değeri metallerin pH (1-10) arasındaki tutma değerlerinden fazladır. Hg(II) için pH 1,0 ile 3,0 arasında geri kazanım yaklaşık %100 olarak bulunmuştur. Hg tutulması için Katı faz(I) ile (II)'de de çalışmaları en uygun olduğu bulunmuştur. Hg, Ca, Co ve Cd ortamda olmadığı zaman en iyi şekilde tutulmuştur. Ni Cu Zn Pb ve Fe çok düşük tutulma yüzdeleri göstermişlerdir. Hg ise bidestile su, içme suyu ve Nil nehri suyu için uygulanan kolon yöntemi ile yüksek geri kazanım yüzdeleri göstermiştir. Hg hidrür sistemli atomik absorpsiyon sistemi ile hiçbir matriks etkisi olmaksızın ölçülmüştür.

Shemirani, *et al.*(2004) yılında yapmış olduğu çalışmada su numunelerinde Nikelin zenginleştirilerek atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayini için sodyum dodesil sülfat (SDS) ve 1-(2-Piridilazo)-2- Naftol (PAN) ile alumina kolon modifiye edilmiştir.

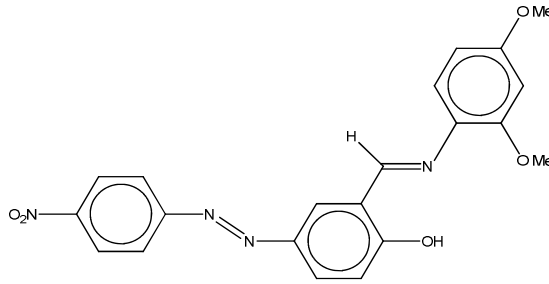


Şekil 2.11 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)

Önerilen prosedüre göre 1500 mL su numunesinin pH'ı 2 M HNO₃ ile pH=4'e ayarlanmıştır. Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve 1-(2-Piridilazo)-2- Naftol (PAN) ile modifiye edilen alumina kolondan akış hızı 5 mL/dakika olacak şekilde pH'ı 4' e ayarlanmış su numunesi geçirilmiştir. Adsorbe edilen metal iyonları kolondan 5 mL 0.5 M HNO₃'nin ile akış hızı 2 mL/dakika olacak şekilde geçirilmesiyle alınmıştır. Sıyırma çözeltilesindeki nikelin konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Geri kazanım değeri (Optimum şartlar altında; pH 4,0; akış hızı 5mL/dakika, elüent; 5 mL 0,5 M HNO₃) % 96,7'den fazla bulunmuştur. 1500 mL

numunenin kolondan geçirilmesi ile zenginleştirme katsayısı 300'den fazla olarak başarıyla bulunmuştur. Bağlı standart sapma (10 tekrar analiz ile) 40 ng/mL nikel seviyesi için; % 2,4 olarak verilmiştir. 3 tekrar deneye dayanarak tayin limiti 0,06 ng/mL olarak bulunmuştur. Atık ve mineral sularda nikel tayinine bu metotla başvurulmuştur.

Shamspur *et al.*(2005) yılında yaptıkları çalışmada demir(III)'ün 5-((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin ile modifiye analsim zeolit vasıtasıyla kolonda ön deriştirilmesi ve AAS ile tayin edilmesi araştırılmıştır.



Şekil 2.12 ((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin

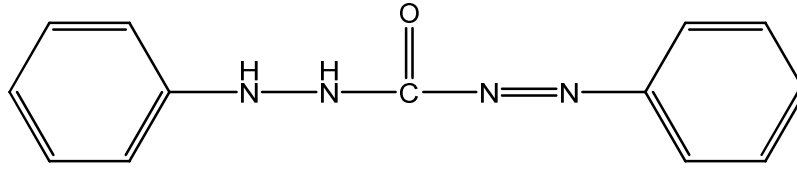
Kullanılan ligandın bidentat bir ligand olduğu (yukarıdaki şekilde gösterilmiştir) ve suda çözünmediği çalışmada belirtilmiştir. Bu Schiff bazının demir(III)'ünde içinde bulunduğu bazı geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturduğu ve pH'ın oluşan metal komplekslerinin kararlılığını etkilediği için önemli bir parametre olduğu ayrıca eklenmiştir. pH= 1-8 aralığında çalışmalar yapılmış ve pH= 4,5 iken geri kazanımın en yüksek olduğu saptanmıştır. Sıyırma işlemi için çeşitli eluentler denenmiş ve en çok geri kazanımın 0,1 M EDTA ile sağlandığı anlaşılmıştır.

Bütün deneylerde cam kolon (100 mm × 10 mm) kullanılmıştır. Kolona cam pamuğu yerleştirilmiş, üzerine 1 g analsim zeolit eklenmiştir. Öncelikle metanol ile yıkama yapılmış ve ardından ligandın DMF içerisindeki 2,5 mg/mL'lik çözeltisinden 2 mL geçirilmiştir (akış hızı 0,5 mL/dakika). Kolon 25 mL saf suyla yıkandıktan sonra 2,5 µg

Fe⁺³ içeren numune çözeltisinden 50 mL kolondan geçirilmiştir. Ekstraksiyon sonunda kolon 10 mL saf suyla yıkanmış ve ardından 10 mL 0,1 M EDTA ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. AAS ile demir miktarı tayin edilmiştir. Doğal analsimin ucuz oluşu, zenginleştirme işleminin hızlı ve kolay oluşu, iyi bir zenginleştirme faktörüne sahip oluşu, tayin sınırının düşük ve çalışma aralığının iyi oluşu nedeniyle bu metodun su numunelerinde demir tayini için uygulanabilir olduğu rapor edilmiştir. Geri kazanım değeri >%99 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metot içme suyu numunelerinde ve nehir suyu numunelerinde denenmiş ve iyi sonuçlar alınmıştır.

Shishehbore *et al.*(2005) yılında yapmış oldukları çalışmada eser olarak bulunan bakır, naftalin üzerinde 1,5 difenil karbazon(DFC) kullanılarak zenginleştirilmiştir.

Bu çalışmada bakırın zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayini için yüksek seçicilikte ve hassas bir metod geliştirilmiştir. Zenginleştirme işlemi için 1,5 difenilkarbazon modifiye edilmiş naftalin adsorban olarak kullanılmıştır.



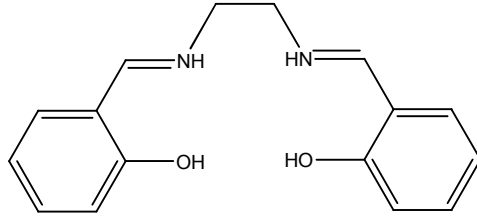
Şekil 2.13 1,5 difenilkarbazon

Cu(NO₃)₂·3H₂O'dan hazırlanmış (0,2-25 µg cu ihtiva eden) Cu(II) stok çözeltisi içerisine pH=7,5 olan asetik asit-sodyum asetat tamponundan 2 mL ve 2 mL 1,5 difenilkarbazonun etanoldeki çözeltisi konulmuştur. Çözelti 40 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Çözelti 1 dakika karıştırılıp dengeye getirilmiş ve daha sonra 1,4 mL naftalinin asetondaki çözeltisi ilave edilmiştir. Naftalin ve metal kompleksini içeren katı faz oluşturulmuştur. Bu katı faz süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Katı faz dmf ile tekrar çözülmüş, çözeltide bulunabilecek su ise 0,3 g sodyum sülfat ile uzaklaştırılmıştır. Renkli kompleksin absorbanı 542 nm'de ölçülmüştür.

Naftalin kristali üzerinde ölçülen bakır pH=6,5-8 arasında en fazla bulunmuştur. En yüksek geri kazanım için tampon çözelti hacmi 0,5 ile 5 mL aralığında denenmiş 2,5 mL tampon en uygun hacim olarak seçilmiştir. Bakırın en yüksek geri kazanım sağlaması için DFK'un 1,2mL-3 mL arasındaki hacimleri denenmiş, en uygun hacim olarak 2 mL DFK'un etanoldeki çözeltisi seçilmiştir. Deneysel sonuçlara göre çalkalama süresi 2,5 dakika yeterli bulunmuştur. 10-450mL arasında sulu çözelti ile çalışılmış 200 mL'ye kadar geri kazanım devam etmiştir. En uygun sulu çözelti hacmi olarak 40 mL seçilmiştir. Metal iyonları ve naftalin için en net molar absopsiyon DMF kullanıldığında gözlenmiştir. Katı fazda kalan su absorbansın %10-12 kadar düşmesine sebep olduğu için Cu tayininde hata gözlenmiştir. Bu yüzden naftalinin adsorplamış olduğu suyu uzaklaştırmak için sodyum sülfat kullanılır. Yabancı iyon etkisi 3 mL NaF çözeltisi ilave edilerek maskelenmiştir. Standart alaşımların HCl ile çözülmesi ile bakır tayini yapılarak metodun doğruluğu kanıtlanmıştır. Ayrıca standart su numunelerine de bu metod uygulandığında bakırın geri kazanımı yüksektir.

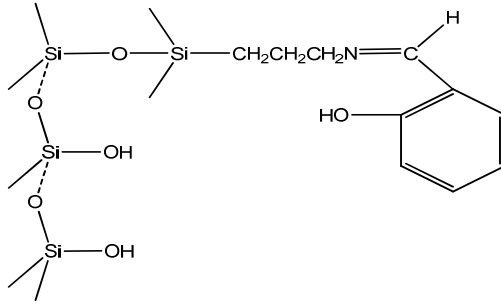
Mohammedhosseini et al.(2006) yılında eser miktardaki kurşun(III)'ü Schiff bazı modifiye edilmiş oktadesil membran disk ile katı faz ekstraksiyonu yapılmasıyla alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin etmişlerdir. Eser miktarlarda bulunan kurşunun sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için yüksek seçicilikte kolay ve güvenilir bir metot öne sürülmüştür. Çözeltilerin yeni bir Schiff bazı modifiye edilmiş oktadesil silika membran diskten geçirilmesi ile Pb^{2+} iyonları adsorblanmıştır ve diğer yabancı iyonlar diskten geçmişlerdir. Disk tarafından alıkonan kurşun (II) iyonları daha sonra disk yüzeyinden organik çözücülerle elue edilmiştir. Önerilen bu metodun zenginleştirme faktörü 500 civarında ve tayin sınırı $0,0065 \text{ ng mL}^{-1}$ dir. 4 mg N,N'-disalisildenetilendiamin (NNDED)'in 1 mg kloroformdaki çözeltisi, zayıf bir vakum yardımı ile yavaşça diskin içine nüfuz ettirilmiştir. Çözücü yaklaşık 50°C 'de buharlaştırılmış ve böylece disk ekstraksiyon için hazır hale gelmiştir. Bu disk yaklaşık iki ay kadar kararlı kalmıştır. Başlangıçta 25 mL su diskten geçirilmiştir. $10 \mu\text{g Pb}^{2+}$ içeren pH= 4 de 500 mL örnek çözelti membran diskten geçirilmiştir. Ekstraksiyon tamamlandığında disk hava geçirilerek kurutulmuştur. Adsorplanan kurşun alev ile uyumlu ve alev sinyalini etkilemeyecek bir organik çözücüsü geçirilerek diskten sıyrılmıştır. Bu organik çözücü diskin hidrofobik yüzeyiyle en iyi teması sağlayan 5 mL

metanol olarak bulunmuştur. Daha sonra bu çözeltide AAS ile ölçüm alınarak Pb^{2+} tayini yapılmıştır.



Şekil 2.14 N,N'-disalisilidenetilendiamin (NNDED)

Hamed *et al.*(2006) yılında N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikadan Cd (II), Cr(III), Cu(II) Mn(II) ve Pb(II) gibi metal iyonlarının geri kazanımı çalışılmıştır. Sıyırma zamanı ve pH' a bağlı olarak log Kd 2,19-5,16 değerleri arasında bulunmuştur. N-propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silika ile bazı doğal su numunelerinden Cd (II), Cr(III), Cu(II) Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması yapılmıştır.

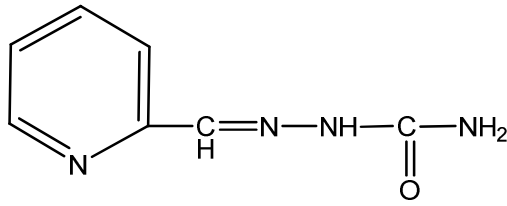


Şekil 2.15 N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi

20 mg N-propilsalisilaldimin (1E11)'nin 25 mL 10 $\mu\text{g/mL}$ Cd (II), Cr(III), Cu(II) Mn(II) ve Pb(II) iyonlarına 30 dakika karıştırılarak tutunması sağlamış ve pH 3-11,5 arasında optimum pH aralığı araştırılmıştır. Araştırılan iyonların filtrattan deriştirilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini yapılmıştır. Aynı şartların kullanılmasıyla sıyırma çözeltilerinin (10 mL HCl veya HNO₃) geri kazanıma etkisi araştırılmıştır. Optimum şartlarda 100 mg 1E11 ön işlemlerden geçmiş su numunelerine eklenmiş pH 9-9,5' a ayarlanmıştır. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzölmüştür. Süzöntüye 50 mg iyon değıştirici eklenmiş ve pH tekrar kontrol edilerek numune 30 dakika daha karıştırılmıştır. Çözelti süzölerek, iki kalıntı toplanarak 10 mL 2 M HNO₃ ile muamele edilmiş ve metal iyonları sıyırılmıştır. Zenginleştirme faktörü

100 olarak bulunmuştur. Standart solvent ekstraksiyon metodu (APDC/MIBK) ile alınan sonuçlar ile metodun verileri karşılaştırılmıştır.

Baytak *et al.*(2006) yılında yapılan bu çalışmada Schiff bazı piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (PCTSC), metal iyonlarının ekstraksiyonunda ve katı faz ekstraksiyonunda metal iyonlarının yüzeye seçici bağlanmasında şelatlaştırıcı madde olarak kullanılmıştır.

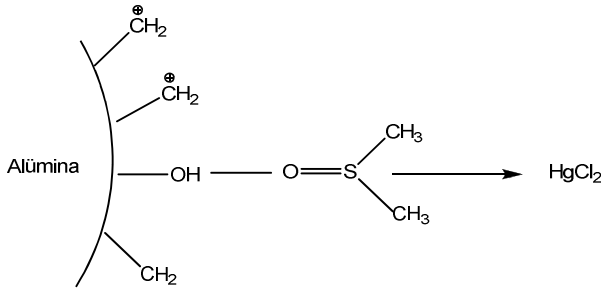


Şekil 2.16 piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (PCTSC)

Tiyosemikarbazon genellikle şelatlaştırıcı madde olarak metallere, kükürt ve hidrazin azot atomları ile bağlandığı çalışmada belirtilmiştir. Çalışmada Cr (III) ve Fe(III) elementlerinin büyük hacimlerde su numunelerinden önderiştirilmesi için uygun bir kolon zenginleştirme metodu araştırılmıştır. Amberlite-XAD-4 reçine üzerine PCTSC'nin adsorbe edilmesiyle katı faz olarak kullanılmıştır. Önerilen zenginleştirme ve tayin metodunda musluk suyu, nehir suyu ve baraj suyu kullanılmıştır. Bu su numunelerine başvurulmasından önce standart numuneler ile çalışılmıştır. 100 mL konsantrasyonları bilinen (Fe 50 µg ve Cr 30 µg içeren) numunelerin ilk önce HCl ve NH₃ ile pH ayarı yapılmıştır. Daha sonra 0,5 mL 0,01 M piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon standart sulu çözeltilere metal-şelat yapısı oluşturulması için eklenmiştir. Amberlite XAD reçine üzerine metaller PCTSC şelat yapısı şeklinde adsorbe edilmiştir. 10 mL 1 M HCl ile reçine üzerinden metaller sıyrılmıştır. Elüent alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin edilmiştir. Katı faz, pH, sıyırma çözeltilisinin çeşidi, numune hacmi, akış hızı gibi çeşitli analitik parametreler verimli analit ekstraksiyonu için araştırılmıştır. Fe (III) ve Cr(III) iyonlarının gerikazanım değerleri optimum şartlar altında sırasıyla % 99 ± 1 ve % 98 ±2 olarak bulunmuştur. Fe (III) ve Cr(III) iyonları 25 kat deriştirilmiştir. Fe (III) ve Cr(III) iyonları için sırasıyla tayin limitleri 4,1 ve 3,72 µg/L olarak verilmiştir.

Önerilen metotta bu metal iyonlarının tayini için çeşme suyu, nehir suyu, Atatürk barajı suyu gibi numuneler kullanılmıştır. Standart sapma ve bağıl hata % 6'nın altında bulunmuştur.

Soliman *et al.*(2006) yılında yapmış oldukları, dimetil sülfoksitle alüminanın modifiye edilerek Hg^{2+} ayrılması ve zenginleştirilmesi ile ilgili bu çalışmada, dimetil sülfoksit (DMSO)'in oksijeni ve alüminanın hidroksit grubu arasında hidrojen bağı oluşumu ile iki molekülün birbirleri üzerinde tutunmalarından yararlanılmıştır. Dimetilsülfoksitle modifiye alümina (AMDMSO) katı faz ekstraktörü sıcaklığa dayanıklı ve orta kararlılıkta olduğu belirtilen çalışmada, pH 1,0-2,0 civarında Hg^{2+} için $\log K_d = 5,658$, pH 3,0-4,0 civarında ise, $\log K_d = 4,067$ olduğu rapor edilmiştir. Bu pH'da Ca(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin $\log K_d < 3,0$ 'dur. pH $\leq 3,0$ iken Hg (II) tek başına ayrılabilir olduğu belirtilmiş ve diğer sekiz metal iyonunun da bulunduğu numuneden Hg (II) kolayca seçici olarak ayrılmıştır. Hg(II) tamamen tutulmuş, Co(II), Ni(II), Cd(II), Ca(II) hiç tutulmamış, Cu(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III) ise oldukça düşük yüzdelerde tutulduğu belirtilmiştir. Böylece Hg(II) Matriks girişimi önlenerek ve deriştirilerek tayin edilebilir olduğu rapor edilmiştir.



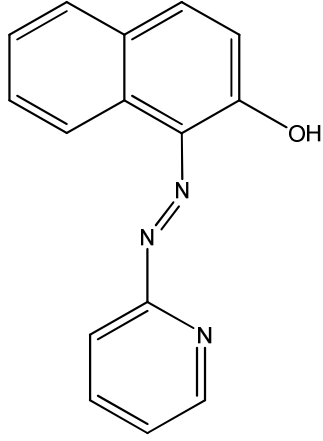
Şekil 2.17 İnorganik cıva (II)'nin DMSO modifiye edilmiş alümina ile bağlanmasının gösterimi

Zheng *et al.*(2006) yılında yapmış oldukları bu çalışmada su numunelerindeki antimonun Sb^{+3} ve Sb^{+5} olarak titanyum dioksit ile ön deriştirilmesi ve atomik absorpsiyon akış enjeksiyon hidrür sistemi ile tayini verilmiştir. Sb^{+3} , Sb^{+5} 'den 10 kat daha toksik etki göstermektedir. Kirli olmayan sularda antimon konsantrasyonu 1 μ g/L'den daha küçük değerde olması beklenir. Bu düşük konsantrasyonu ölçebilmek için ön deriştirme işlemi kullanılmıştır. Bu çalışmada TiO₂ metal iyonlarına karşı seçici

olduğundan ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğundan dolayı kullanılmıştır. Sb^{+3} ve Sb^{+5} standart stok çözeltisi hazırlanmıştır. 500 mL çözeltiye 50 mg TiO_2 eklenerek antimonun tutunması sağlanmış ve 10 mL 5,0 mol/L HCl ile sıyrılmıştır. Sb^{+3} atomik absorpsiyon spektrometresiyle direk tayin edilmiştir. Sb^{+5} ise, 0,5 g KI ve 0,2 g tiyoüre ilave edilerek Sb^{+3} 'e indirgenerek ölçülmüştür. Eser miktarda bulunan antimonun TiO_2 'e bağlandığı en uygun pH= 3,0 olarak tespit edilmiştir. Numune hacmi 500 mL ve antimonun konsantrasyonu 5,0 $\mu\text{g/L}$ 'den büyük değilse, antimonun geri kazanımının % 99 oranında olduğu hesaplanmıştır. Bu oran antimonun ön deriştirme için yeterlidir. Bu çalışmalar gerçek örnekler üzerinde denenmiştir. Zhangpu deniz suyu ve Jiulong nehir suyundan alınan örneklerle çalışıldığında ele geçirilen Sb^{+3} oranı % 95 ile % 98 arasında, Sb^{+5} oranı ise % 98 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak ön deriştirme faktörü yüksek bulunmuş ve örneklerdeki antimon türlemesi için metotta sistematik bir hataya rastlanmamıştır.

Anjos *et al.*(2007) yılında mikrokristalin naftalen üzerine adsorbe edilmesinden sonra % 3 (w/w) 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile manganın önderiştirilmesi için yeni bir metot önerilmiştir. Kompleksleştirici karışımdan cam kolona 200 mg yerleştirilmiştir. 1-30 μg Mangan içeren sulu çözelti örneğine 5 mL NH_3/NH_4Cl tamponu (pH 9,5), 1 mL % 5 (w/v) amonyum tartarat çözeltisi; diğer iyonların hidrolizinden sakınılmak amacıyla ve 2 mL % 10 (w/v) hidroksilamin klorür çözeltisi ise, Mn(II)'nin Mn(III)'e yükseltgenmesini engellenmek amacıyla eklenmiştir. Çözelti 50 mL'ye seyreltilerek akış hızı 1 mL/ dakika olacak şekilde 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile modifiye edilen mikrokristalen kolondan vakum sistemi kullanılarak geçirilmiştir.



Şekil 2.18 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)

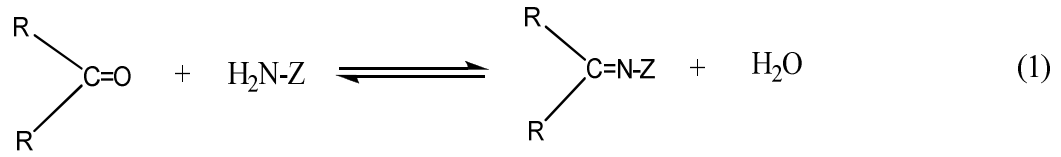
Kolon ilk önce deiyonize su ile daha sonra 10,0 mL dimetil formamid ile Mn(II)-PAN/naftalen kompleksinin çözünmesi için yıkanmıştır. Mangan hava-asetilen alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. 200 mL sulu çözülden yaklaşık 1 µg mangan deriştirilmiştir. Önderiştirme faktörü 20, tayin limiti 5 ng/mL ve bağıl standart sapma % 3,8 olarak bulunmuştur. İdrar ve cam içeren sertifikalı referans metaryaller kullanılmasıyla metodun doğrulaması yapılmıştır.

Su numuneleri de grafit küvet atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüş iyi sonuçlar alınmıştır.

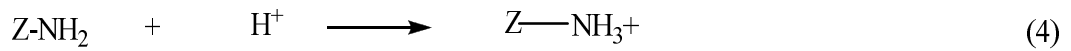
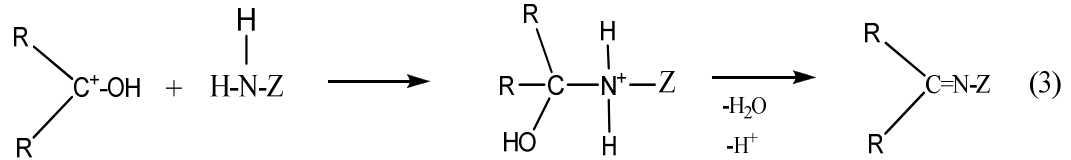
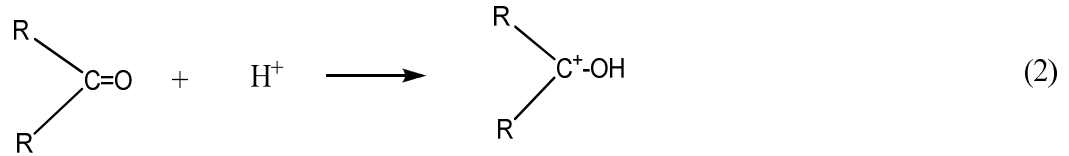
3.KURAMSAL TEMELLER

3.1 Schiff Bazları

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı oluşturur. Bu bağa azometin veya imin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir.



R ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise, azometin bileşiği o kadar karardır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürür. Bu yüzden azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde ortamın pH'ı çok etkilidir. Reaksiyonların pH'a bağıllığını şekilde verilmiştir.



Görüldüğü gibi reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak reaksiyonda da verildiği gibi protonun fazlasından kaçınılmalıdır. 2. eşitlikte görüldüğü gibi H^+ iyonu reaksiyonu sağa kaydırır ve verimi düşürür. Her Schiff bazının kendini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerinin karakterine bağılı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu pH'dan uzaklaşırsa Schiff bazı hidroliz olup kendini oluşturan bileşenlere ayrılabilir.

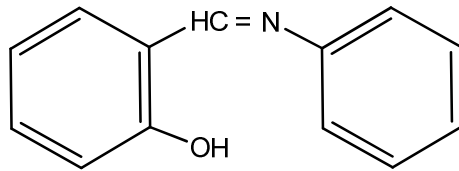
Schiff bazları ilk defa 1860 da alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır.

Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması koordinasyon kimyasında yeni bir çalışma alanı açmış ve analitik kimyada metal katyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için yeni yöntemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Schiff bazları iyi azot dönör ligandı (-C=N) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti vermektedir. Schiff bazları oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna yakın hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grup bulundurması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur.

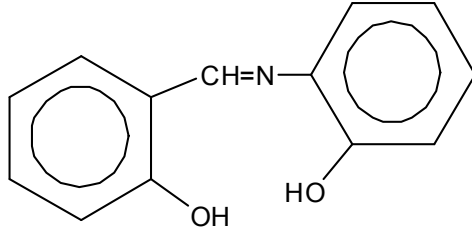
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer' den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapıya uygun olarak hazırlanabilmesidir. Örneğin;

ON tipinde,



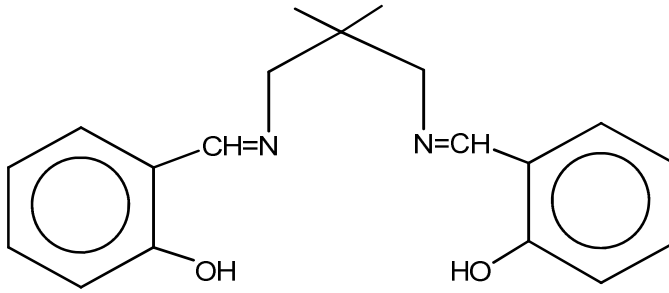
N-Salisiliden

ONO tipinde,



N - Salisiliden - 2 - hidroksi anilin

ONNO tipinde,



Bis-N,N' - (salisiliden) - 2,2' - dimetil - 1,3 propandiamin

ligandlardır. Görüldüğü gibi Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seçilerek, donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Bu yüzden Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında 75 yıldır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.

3.2 Zenginleştirme (Ön Deriştirme) ve Uygulama Alanları

Zenginleştirme tayinden önce numuneye uygulanan numune hazırlama işlemlerinden birisidir. Numuneye uygulanan diğer ön işlemler ise, numune birikmesi, tekrar çözme, maskeleye ve bileşenleri basitçe ayırma işlemidir. Numuneye hangi ön işlemin uygulanacağını belirlemek, çözülmesi gereken probleme, numunenin yapısına ve tayin metotlarına bağlıdır. Zenginleştirme, eser miktarda bulunan bileşenin konsantrasyonunun (veya miktarının) makro miktardaki bileşenin konsantrasyonuna (veya miktarına) göre oranının artırılmasıdır. Eser veya ultra eser miktardaki

elementlerin (ng/L mertebesinde) tayinlerinin direkt olarak yapılabilmesi günümüzdeki birçok analitik yöntemle imkansızdır. Bu yüzden eser element tayinlerinin yapılabilmesi için ön zenginleştirme işlemleri yapılmalıdır.

Zenginleştirme işleminde bileşenlerin konsantrasyonları önemli derecede birbirinden farklıdır. Zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak uygulanan metotlara örnek olarak ekstraksiyon, sorpsiyon, birlikte çökme, çöktürme, kristallenme, elektrokimyasal metotlar, uçuculaştırma metotları, süblimleşme, yüzdürme, yakma tayini gibi işlemler verilebilir. Zenginleştirme işlemi, makro ve eser miktardaki elementlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki farklar esas alınarak yapılır. Bu farklar; sorpsiyon, çözünürlük, elektrokimyasal özellikler, kaynama ve süblimleşme sıcaklıkları, topaklanma (toplanma) durumu ve iyon veya bileşiklerin (yük ve kütle bakımından) büyüklükleridir.

3.2.1 Zenginleştirme çeşitleri

Zenginleştirme mutlak ve bağıl olmak üzere iki çeşittir.

Mutlak zenginleştirmede eser miktardaki bileşenler büyük hacimli numuneden küçük hacimli numuneye taşınır ve eser bileşenlerin miktarı artırılmış olur. Bağıl zenginleştirmede ise esas girişim yapan makro bileşenlerin yanında eser miktardaki bileşenin oranının arttırılmasıdır. Bağıl zenginleştirme, konsantrasyonları önemli derecede farklı bileşenler durumunda ayırmanın özel bir durumu olarak görülebilir. Burada numunenin başlangıç ve son kütleleri arasındaki oran çok önemli değildir. Bağıl zenginleştirmenin asıl amacı analizde matriksin girişim etkisini önlemek amacıyla matriksi uygun kollektör (genellikle daha düşük kütleli) ile değiştirmektir.

3.2.2 Zenginleştirme işleminin kantitatif özellikleri

Zenginleştirme işlemini tanımlamak için en az 2 tane kantitatif özellik kullanılır. Bunlar geri kazanma (R), zenginleştirme katsayısı (K)'dır. Geri kazanma (R), mevcut olan eser elementin mutlak miktarının fraksiyonunu gösteren boyutsuz bir büyüklüktür ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$R = \frac{qc}{qs}$$

Burada;

qc= eser elementin ölçülen çözeltildeki miktarı(zenginleştirilmiş kısımdaki)

qs= eser elementin numunedeki toplam miktarı

Geri kazanım genellikle (%) olarak verilir.

$$R(\%) = \frac{qc}{qs} \times 100$$

Bu özelliğin bilinmesi, tam olmayan ayırmanın sonucu olarak eser elementin kaybı ile birleştirilmiş sistematik bir hata için tayin sonuçların düzeltilmesine imkan vermektedir. Örneğin R= 0,9 ise, tayin sonucu elde edilen değer 0,9'a bölünmesiyle elde edilebilir. R, genellikle standart referans maddelerin veya özellikle eser element miktarı bilinen sentetik olarak hazırlanmış numunelerin analizi ile tayin edilir. Özellikle eser elementlerin düşük konsantrasyonları ile çalışırken tayin edilecek eser elementlerin kaybı ve kirlenme ihtimalinin, tayin değerlerini önemli derecede değiştireceği dikkate alınmalıdır. Bu nedenle bu tür deneyler gerçek zenginleştirme işlemine tam olarak benzeyen kontrollü şartlarda yapılır. R' ye eşit olan diğer şartlar eser elementin zenginleştirmesine ve onun özelliğine bağlıdır. Bu durumlar ise genellikle bilimsel araştırmalarla tespit edilir.

Zenginleştirme katsayısı (K), eser elementin derişik kısımdaki mutlak miktarlarının derişik kısımdaki matriks miktarına oranının, numunedeki benzer orana bölünmesiyle hesaplanır.

$$K = \frac{\frac{qc}{qs}}{\frac{Qc}{Qs}} = R \frac{Qs}{Qc}$$

Burada Qc ve Qs, matriksin sırasıyla zenginleştirilmiş kısımdaki ve numunedeki miktarlarıdır.

$q_s \ll Q_s$ ve $q_c \ll Q_c$ olduğunda Q_s ve Q_c genellikle sırasıyla numunenin toplam kütlesine ve zenginleştirilmiş kütleyle eşit alınır.

$$R = \%100 \text{ ise, } K = \frac{Q_s}{Q_c} \text{ olur.}$$

Zenginleştirme katsayısı, eser elementlerin kütlesi veya konsantrasyonunu ifade eden analitik sinyale bağlılığı gösteren kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında göz önünde tutulmalıdır. K için bir düzeltme, aynı zamanda diğer metotlarla yapılan kantitatif analizde uygulanır.

Birçok kademede uygulanan zenginleştirme işlemlerinde, zenginleştirilmiş kütleyle doğrulukla ölçmek zordur. Bu durumda eser elementin numunedeki derişimi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$X(\%) = \frac{q_c}{R \cdot Q_s} \cdot 100$$

3.2.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması

Her bir metodun başarılı bir şekilde uygulanması, bileşenin seçilen fazlardan birine kantitatif olarak taşınması veya homojen bir sistem içine veya sistemin belirli bir kısmına bileşenin toplanması için metodun hangi doğrulukla seçildiğine bağlıdır.

Çizelge 3.1 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması

Zenginleştirme sırasında sistemin fazı	Derişik kısmın faz durumu	Zenginleştirme metodu
Sıvı-sıvı	Sıvı	Sıvı- sıvı ekstraksiyonu
	Katı	Yakma tayini, Eriyik fazın ekstraksiyonu
Sıvı-katı	Katı	Çöktürme ve birlikte çökme, sorpsiyon, dondurma, matriksin kısmen birikmesi, elektrolitik birikme, tavlama, ıslak mineralleştirme, basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma, süzme, yüzdürme, kristallendirme, kısmen eritme
Sıvı-gaz	Sıvı veya gaz	Buharlaştırma
	Sıvı	Islak mineralleştirme
	Sıvı veya katı	Sorpsiyon
	Gaz	Basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma
Sıvı	Sıvı	Diyaliz, jel süzme, elektro diyaliz, elektro difüzyon, elektro osmoz, elektroforez
Gaz	Gaz	Termodifüzyon
Sıvı-sıvı-sıvı	Sıvı	Üç faz ekstraksiyonu
Katı-gaz	Katı	Kuru mineralleştirme, gazların süzülmesi, kimyasal taşıma reaksiyonları
	Katı-veya gaz	Basit kimyasal dönüşüm ile uçuculaştırma, süblimleşme
	Katı veya sıvı	Sorpsiyon

3.2.3.1 Çözücü ekstraksiyonu

Yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonu metodu kararlı bağlanma ilkesine dayanır. Ekstraksiyon metodu mutlak ve bağıl zenginleştirme işlemi için uygundur. Ekstraksiyon metotları farklı endüstriyel ve doğal numunelerin analizinde eser

elementin ayrılması (seçici veya grup) veya matriksin ayrılması için kullanılabilir. Ekstraksiyon işleminin avantajları arasında basit ve hızlı olması, izole edilecek ve zenginleştirilecek elementlerin tipine göre yaygın bir şekilde uygulanabilir olması gösterilebilir.

Çözücü ekstraksiyonu, maddeleri izole etme, ayırma ve zenginleştirme metodudur. Metodun esası birbirleriyle karışmayan iki faz arasında çözünebilen maddelerin dağılmasıdır. En çok su ile bir organik çözücü iki farklı faz olarak kullanılır. Çok kullanılan organik çözücülerin ve bunların bazı özellikleri çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Organik çözücüler ve özellikleri

Çözücü	Yoğunluk	Kaynama noktası °C	Dielektrik sabiti	Suda çözünürlüğü (%)
n-amil asetat	0,87	149	4,8	0,2
n-butil asetat	0,88	126	5,0	0,5
Etil asetat	0,90	77	6,0	8,6
Aseton	0,89	57	20,7	Çözünür
n-amil alkol	0,81	138	13,8	2,2
n-butil alkol	0,81	118	17,1	7,9
Etil alkol	0,79	78	24,3	Çözünür
Metil alkol	0,80	65	32,6	Çözünür
Benzen	0,89	80	2,3	0,2
karbontetraklorür	1,59	77	2,2	0,1
Kloroform	1,50	61	4,8	1,0
Siklohegzan	0,78	81	2,0	0,01
Siklohegzanon	0,95	157	8,3	5,0
o-diklorbenzen	1,30	180	9,9	0,01
1,2-dikloreten	1,26	83	10,4	0,9
Dioksan	1,03	101	2,2	Çözünür
Di(2-kloretiler)	1,22	178	23,0	1,0
Dietiler	0,72	35	4,3	7,4
Diizopropiler	0,73	68	3,9	0,7
Hegzan	0,66	69	1,9	0,02
1-hegzanol	0,82	155	13,3	0,7
Etilmetil keton	0,81	80	18,5	35
Metil izobutil keton (MIBK)	0,80	116	13,1	2,0
Metilen klorür	1,34	40	9,1	2,0
Mezitol klorür	0,85	129	15,6	3,2
Nitrobenzen	1,21	211	34,8	0,2
1-oktanol	0,83	194	10,3	0,05
Tetrakloretilen	1,63	121	2,3	0,02
Toluen	0,87	111	2,4	0,05
Trikloroetilen	1,46	87	3,4	0,1
o-ksilen	0,88	144	2,6	0,01

Ekstraksiyon işleminin ve ekstrakte edilecek bileşiklerin sınıflandırılması bir analiz için önemlidir. Sınıflandırmanın temelinde organik faza taşınabilecek bileşik esas alınır.

Eser elementin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan çözücü ekstraksiyonları ;

- Yığın ekstraksiyonu: Ekstrakte edilecek madde bir fazdan sadece karışabilen başka fazlara ekstrakte edilir. Ekstraksiyon çok sık olarak bir ayırma hunisi kullanılarak bir su-organik çözücü içinde gerçekleştirilir.
- Devamlı ekstraksiyon: Ekstraksiyon reaktifinin analizi yapılan çözeltinin içerisinde devamlı akması ile yapılır.

Ekstraksiyon kromatografisi: Birisi bir kolona yerleştirilmiş inert bir taşıyıcı üzerine sabitlenmiş faz diğeri ise, kolon boyunca hareket eden hareketli faz olan bu iki faz arasında ekstrakte edilecek bileşik dağılır.

3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür bölge ışınlarıdır.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar hale gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın yoluna dağılması gerekir. Bu işlem elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi ile gerçekleşir.

3.3.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

3.3.1.1. Işık Kaynakları

AAS' de kullanılan ışık kaynaklarından biri olan ve en fazla tercih edilen oyuk katot lambası düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Lamba silindirik şeklindedir ve içerisinde anot ve katot bulunmaktadır. Katot analizi yapılacak olan elementten yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmıştır. Anot ile katot arasına bir gerilim uygulanır ve lamba içerisindeki asal gazın iyonlaşması sağlanır. Ortamdaki iyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeyden metal atomlarını kopararak uyarırlar. Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan atom kararsızdır ve temel enerji düzeyine dönmek isteyecektir. Bu atom temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yapacaktır. Yani hangi elementin analizi yapılacak ise, o elemente ait oyuk katot lambası kullanılmalıdır.



Şekil 3.1 Oyuk katot lambası

AAS'de kullanılan diğer bir ışık kaynağı ise elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu lamba ise, uçucu ve absorpsiyonu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır.

Sürekli ışık kaynağı olarak bilinen hidrojen, döteryum ve yüksek basınçlı kseneon lambaları geniş bir spektrumda ışımaya yapmaktadırlar. Atomlar ise çok dar bir hatta absorpsiyon yaptıkları için kullanılan ışık kaynakları da dar bir hatta emisyon yapmaları gerekmektedir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının kullanılması doğru sonuç vermemektedir.

3.3.1.2 Atomlaştırıcılar

AAS'de atomlar ışığı absorpladığından çözeltinin gaz halindeki atomlarına dönüştürecek bir atomlaştırıcıya ihtiyacı vardır. AAS de alevli ve elektrotermal olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılmaktadır. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir.

Çizelge 3.3 AAS'de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Dogal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Diğer bir atomlaştırıcı olan elektrotermal atomlaştırıcı grafit fırındır. Fırın elektriksel dirençle 3000°C' a kadar istenirse kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

3.3.2 Uygulamalar

AAS eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise, cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Metal analizini gerçekleştirmek amacıyla atomik absorpsiyon spektrometresinde metal çözeltisi içeren numune alevin içerisine yükseltgen gaz karışımı ile birlikte püskürtülür ve atomize edilir. Monokromatörden gelen bir ışık demeti aleve yönlendirilir ve alev içerisinde atomlarına ayrılmış olan element tarafından absorbe edilen ışık miktarı dedektör tarafından belirlenir. Her element için karakteristik olan dalga boyunda absorbe edilen enerjinin miktarı numune içerisindeki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) analiz edilir. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kurumması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbiriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur.

Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kursun gibi uçucu elementlerin analizi için cihaza hidrür sistemi denilen özel bir sistem yerleştirilir. Bu sistemde elementler gaz halindeki hidrürlerine dönüştürülür. Hidrür oluşturabilmek için çinko metali ile hidroklorik asit tepkimesi sonucunda elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur. Cıva ise, oda sıcaklığında buharlaşan bir element olduğu için cıva analizinde ise soğuk buhar yöntemi adı verilen bir sistemde atomlaştırılır. Çözeltiyeye indirgeyici bir reaktif (Sn²⁺) eklenerek cıva iyonu cıva metaline indirgenir. Çözelti

içerisinden sabit hızla hava geçirilerek cıva buharı kuartz camdan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir.

3.4 Nikel ve Bakır Tayininin Önemi

3.4.1 Nikel tayininin önemi

Nikel iyonları insan organları için potansiyel tehlike yaratabilir. Nikelin sularda bulunmasının kaynağı kaya ve toprağın suda çözülmesi, biyolojik çevrimler özellikle endüstriyel prosesler, atık sular, nikel yakıtların yanması, madencilik, rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır.

Nikel üreaz enzimi için metal bileşenidir ve bitkiler için esansiyel bir elementtir. Bazı hayvanlar için de esansiyeldir.

İnsanlar için nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Nikelin toksikliği ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda nikelin alerjik reaksiyonlara sebep olduğu deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı bir metaldir olduğu bazı nikel bileşenlerinin kanserojenik etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır.

3.4.2 Bakır tayininin önemi

Bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır.

Bakır ayrıca doğada bitkilerde ve hayvanların vücudunda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır (1,5 gram kadar). Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bilinen tüm canlılar için esansiyel bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur.

Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte dir Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri hemen daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısı ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar veya suda bulduklarında filtrasyon işlemiyle kolayca sudan uzaklaştırılabilirler. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen formdur ve asıl olarak sağlığı etkileyen bakır budur.

Genel olarak doğada bulunan sulardaki bakır miktarı litrede 4 mikrogramı (4 µg/L) geçmez. Ancak bazı sularda daha yüksek oranlarda saptandığı da olmuştur.

Su tesisatındaki su, asitliği yüksek ise ve 6 saat veya daha uzun süre sabit (akmadan) kalırsa sudaki bakır miktarı 1.000 µg/litre nin üzerine çıkabilir. Suda Maksimum Bakır Seviyesi 1,3 ppm'in üzerinde olmamalıdır.

Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Normalde yetişkin bir insan günde 1000 µg bakır alabilir. İçtiğimiz sularla günde yaklaşık 150 µg bakır alırız. Yüksek dozda bakır alınması durumunda; bulantı, ishal, mide krampları ve kusma meydana gelir. Alınan miktara bağlı olarak bu şikayetlerin derecesi de artar.

Ancak kısa süreli de olsa yukarıda belirtilen miktarın üzerinde alındığında çeşitli sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir. Bunlar mide ve barsaklarda rahatsızlık hissi, karaciğer ve böbrek hasarı, anemi (kansızlık). Wilson hastalığı olan kişiler ve karaciğer rahatsızlığı olanlar 1,3 ppm den daha düşük seviyelerdeki bakıra da duyarlıdır lar.

Nadir olmakla birlikte bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sularda ve bakırın işlendiği fabrikaların yakından geçen sularda bakır miktarı yüksek olabilir. Sularda bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yer altı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir.

Bakır suya dayanıklı olarak bilinmekle birlikte her çeşit su az bir miktar, asidik özellikte olan sular ise bakırı çok iyi çözer.

En çok bakır atık üreten endüstri kolları (bakır atıklar toprağa veya suya boşaltılmaktadır). Sırasıyla:

1. Bakır madenini işleyen ve eriten fabrikalar
2. Demir-dışı madenlerin eritildiği endüstriler
3. Plastik endüstrisi
4. Patlama ocakları, çelik endüstrisi
5. Kümes hayvanları kesimi yapılan yerler
6. Bakır madeni çıkartılması
7. Organik kimya endüstrisi

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1 Kullanılan Cihazlar

DeneYlerde kullanılan tampon çözeltilerin pH ölçümleri için thermo Orion marka 720 A+ Model pH-iyon metre kullanıldı. Çözeltilerdeki metallerin absorbans ölçümleri için GBC Avanta marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı.

4.2 Kullanılan Kimyasallar

Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 4.2’de verilmiştir

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bidestile su için Elga Pure Lab marka bidestile su cihazı kullanıldı.

4.3 Kullanılan Çözeltiler

4.3.1 Stok çözeltilerin hazırlanması

Kalibrasyon ve deney çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 4.2’de verilen Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} standartlarından gerekli miktarlarda alınarak 1ppm 10ppm ve 100ppm’lik ve Fe^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} standartlarından gerekli miktarlarda alınarak 10 ppm ve 100 ppm’lik stok çözeltiler hazırlandı.

4.3.2 Fosfat tamponu (pH: 3-10)

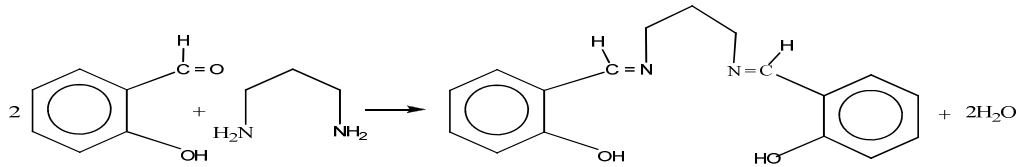
DeneYlerde kullanılan tampon çözelti olarak Çizelge 4.2’de verilen soydum hidroksitten 3 g tartıldı. Bidestile su ile çözüldü. Hazırlanan çözelti bir behere alındı. Beher kalibre edilmiş bir pH-metre yanında karıştırıcı üzerine alındı. Çözeltinin pH’sı istenilen değere

gelinceye kadar Çizelge 4.2’de verilen orto fosforik asitten uygun miktarda ilave edildi. İstenilen pH’ya gelen çözelti 100mL’lik balon jöjeye alındı. Hacmine bidestile su ile tamamlandı.

4.3.3 Kullanılan Schiff bazlarının hazırlanması

4.3.3.1 .N,N’-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) hazırlanması

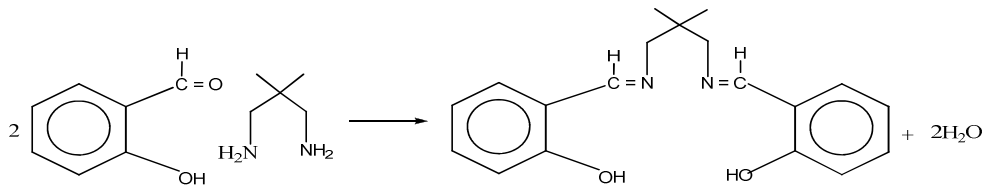
4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiliye 1,48 g 1,3-diaminopropanın (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristal maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n= 59⁰C, verim= % 92



Şekil 4.1 N,N’-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi

4.3.3.2 N,N’-bis(salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) hazırlanması

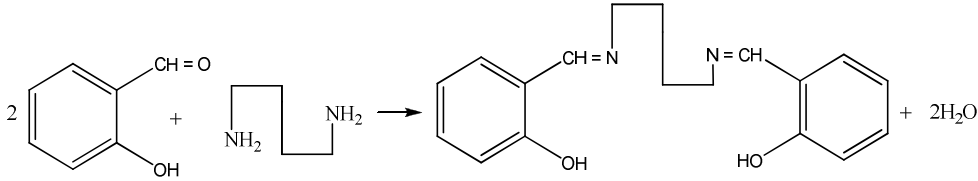
4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiliye 2,04 g 2,2’-dimetil-1,3diaminopropan (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n =60⁰C, verim = % 90



Şekil 4.2 N,N’-bis(salisiliden)-2,2’-dimetil-1,3diaminopropan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi

4.3.3.3 N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan (L1,4) hazırlanması

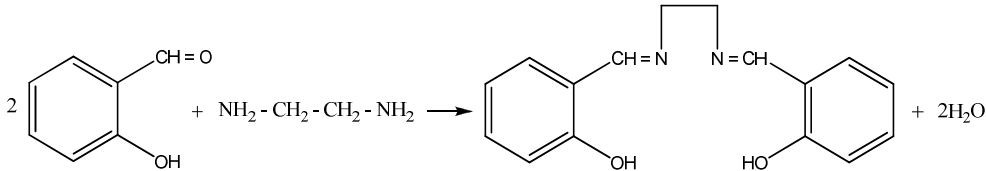
4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiye 1,76 g 1,4-diaminobütan (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur. E.n = 59°C, verim = % 80



Şekil 4.3 N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi

4.3.3.4 N,N'-bis(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) hazırlanması:

4,88 g salisilaldehit (0,04 mol) 50 mL sıcak metanolde çözülür. Bu çözeltiye 1,20 g 1,2-diaminoetan (0,02 mol) 20 mL sıcak metanoldeki çözeltisi eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve kendi halinde bir gün bekletilir. Oluşan sarı renkli kristalin maddeler nuçe hunisinden süzülür ve havada kurutulur.



Şekil 4.4 N,N'-bis(salisiliden)-1,2 diaminoetan oluşum reaksiyonunun genel gösterimi

4.3.3.5 Hazırlanan diğer Schiff bazları:

ONO, ONNO tipinde hazırlanan diğer Schiff bazları da benzer kondensasyon reaksiyonları ile aynı şartlarda hazırlanmıştır. Çizelge 4.1'de hazırlanan diğer Schiff bazı molekül şekilleri ile hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ve stokiyometrik oranları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Schiff bazı molekül şekilleri ile hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler ve stokiyometrik oranları

Schiff Bazı İsmi	Molekül Yapısı	Kullanılan Maddeler	Stokiyometrik Oran
N-Salisiliden-2-Hidroksianilin			1:1
N,N'-bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-1,3-diaminopropan			2:1
N,N'-bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-2 metil-1,3-diaminopropan			2:1
N,N'-bis-(salisiliden)-1,2-diaminofenil			2:1
N-2-hidroksi-1-Naftaliden-2-Hidroksianilin			1:1

4.3.4 Schiff bazı çözeltileri

Hazırlanan Schiff bazlarından gerekli miktarda tartılarak 100 mL balon jöjeye konuldu. Hacmine kloroform ile tamamlandı. $2 \times 10^{-3} \text{M}$ Schiff bazı çözeltileri hazırlandı.

4.3.5 Nitrik asit çözeltisi (1 M HNO₃)

Deneyleerde sıyıırma basamağında kullanılan nitrik asit çözeltisi hazırlanmasında Çizelge 4.2’de verilen nitrik asitten otomatik pipetle 7,15 mL 100 mL’lik balon jöyeye alındı. Hacmine saf su ile tamamlandı.

Çizelge 4.2 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan kimyasal maddeler	Temin edildiği firma	saflık dereceleri
1,3-diaminopropan	Merck	%99
2,2’-dimetil-1,3diaminopropan	Merck	%98
1,4-diaminobütan	Merck	%98
1,2-diaminoetan	Merck	%99
Salisilaldehit	Fluka	%98
2- Hidroksi-1-naftaldehit	Fluka	%98
2-aminofenol	Merck	%99
1,2 diaminofenil	Merck	%99
2-metil-1,3 diaminopropan	Merck	%99
2-hidroksianilin	Merck	%99
Diklorometan	Merck	%99
Kloroform	Merck	%99
Sodyum hidroksit	Merck	%99
Nitrik asit	Merck	%64
Fosforik asit	AKS	%85
Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ ve Zn ²⁺ 1000 ppm standart çözeltileri	Merck	%99

4.4 Yöntem

Çalışmada kullanılacak Schiff bazları ilk etapta ONO ve ONNO tipindeki Schiff bazları olarak tasarlanmıştır. Bu amaçla kullanılan Schiff bazlarında aranacak temel özellikler şunlardır.

- Geniş bir pH aralığında kompleks oluşturabilmeli ve bu kompleks uzun süre kararlı kalabilmelidir.
- Seçilen Schiff bazları suda az çözünür türden olmalıdır.
- Benzer şekilde oluşan kompleksler ya suda ya da su ile karışmayan organik çözücülerde çözünebilmelidir.
- Seçilen Schiff bazları zaman zaman kuvvetli asidik ortamlarda çalışıldığından dolayı çok kolay hidroliz olmamalı, hidroliz kinetiği yavaş olmalı ve hidroliz süresince tüm Schiff bazı hidroliz olmamalıdır. Kuvvetli asitleştirici ve kuvvetli bazik fonksiyonlu gruplar bulunduran Schiff bazları kompleks oluşturmada güçlükler yarattığı gibi, kolay hidroliz olmaktadır.
- Seçilen Schiff bazlarındaki donör atomlar şelatlaştırıcı pozisyonda bulunmalıdır.

Fazlaca -OH, -NH grubu bulunduran Schiff bazları suda çözünebilirler, ancak koordinasyonu da bu gruplar sağlar. Bunun yanı sıra aromatik halkalardan naftalin halkası daha büyük hidrofobik grup olduğundan naftalin grubu içeren Schiff bazları suda çok daha az çözünür. Ayrıca seçilen Schiff bazlarının ekstraksiyonda kullanılan CH_2Cl_2 , CHCl_3 gibi aprotik polar organik çözücülerde çözünmesi gerekir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile metal katyonlarının Schiff bazı kullanılarak uygun kompleksler elde edilmiş ve matris ortamında Schiff bazlarının çalışılacak metal iyonuna karşı seçiciliği tespit edilmiştir. Su içerisinde tayin edilecek metal katyonlarının Schiff bazları ile oluşturacakları kompleks yapıları; metal katyonuna, Schiff bazının yapısına ve ortamın pH'sına bağlı olarak farklı kompleks oluşum denge sabitine sahiptirler. Çalışılan metal katyonlarının birbirlerinden kantitatif manada ayrılmaları, oluşturulan bu kompleks yapılarına bağlı olarak yapılabilir. Bu çalışmada kompleks yapılar, düşük miktarlardaki derişimlerinin artırılması amacıyla da kullanılmıştır.

Özellikle de Schiff bazlarının metal katyonlarıyla oluşturdukları kompleks yapılar pH'a bağlı olarak kolaylıkla bozulmaktadır. Metal katyonları Schiff bazı kompleksleri çoğunlukla su içerisinde genellikle çözünmezler. Bu da çalışmada zenginleştirme ve ayırma işlemleri için ayrı bir avantaj sağlamıştır. Kompleksleştirilmiş metal katyonu su ortamından, su ile karışmayan apolar bir organik çözücü ile ayırma hunisi içerisinde uzun süre çalkalanmak suretiyle organik faza alınarak ayrılmıştır. CH_2Cl_2 veya CHCl_3 içinde 10^{-2} veya 10^{-3} M Schiff bazı çözeltisi ile önderiştirme yapılan metal iyonu ihtiva eden çözeltiliye uygun pH'da sıvı-sıvı ekstraksiyonu meydana gelecek şekilde muamele edilip daha sonra metal iyonlarının kompleksleşerek organik faza geçtiğini varsayıp, zenginleştirme işleminden elde edilen ekstraktta bulunan metal iyonu geri kazanılarak AAS ile tayin edilmiştir. AAS ile yapılan tayinlerde metal katyonunu direkt olarak alevde tayin edilmiştir. Numuneler üzerine yapılan benzeri çalışmalar standart materyaller ile de yapılarak tayinlerin doğruluk dereceleri istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmiştir.

Deneyin yapılışı;

Sıvı sıvı ekstraksiyon basamağında erlene,

- ❖ 1ppm Cu^{2+} veya Ni^{2+} standart çözeltilerinden 2,5 mL,
- ❖ pH= 3-10 fosfat tamponundan 2,5-25 mL,
- ❖ 10^{-2} M Schiff bazı çözeltisinden 5 mL,
- ❖ Kloroformdan 20-95 mL eklenerek
- ❖ Bidestile su ile su fazı hacmi 12,5-250 mL'ye tamamlanmıştır.

Erlen içine magnet atılarak uzun süre karıştırılmıştır. Bu karışım ayırma hunisine alınarak organik fazı ayrılmıştır. Sıyırma basamağına ise yeni bir erlene alınan organik faz metal iyonlarının sıyırılması için uzun süre 1 M veya daha yüksek derişimde asit HNO_3 çözeltisi ile uzun süre çalkalanmıştır. Oluşan karışım tekrar bir ayırma hunisine alınıp, asit çözeltili sulu faz organik fazdan ayrılarak AAS ile tayin yapılmıştır.

5. SONUÇ VE YORUMLAR

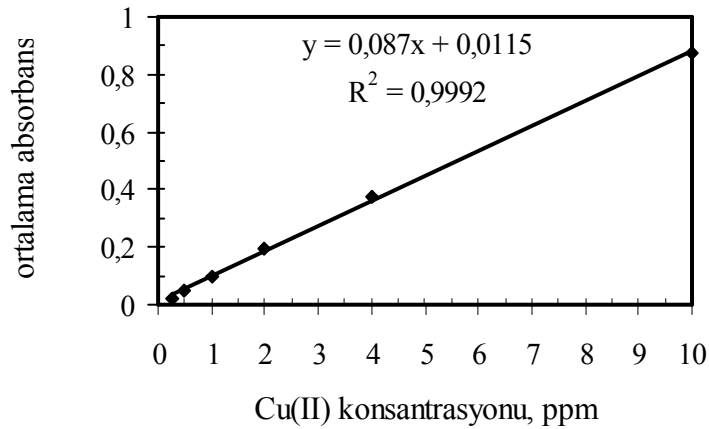
5.1 Kalibrasyon

5.1.2. Bakır (II) kalibrasyon grafiği

Hazırlanan 0,25 ppm , 0,50 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm 10 ppm'lik standart çözeltilerin FAAS ile absorbansları ölçülerek bakır(II) iyonları için konsantrasyona karşı absorbanslar standart kalibrasyon grafiğine geçirilmiştir. Bakır iyonları için tüm absorbanslar 324 nm de, bakır oyuk katot lambası kullanılarak FAAS'de ölçülmüştür. Numunedeki bakır absorbansı cihazdan okunarak grafiğe geçirilmiştir. Bu absorbansa karşılık gelen konsantrasyon grafikten bulunmuştur. Bütün deneylerde bilinmeyen miktardaki bakır konsantrasyonu, çizdiğimiz kalibrasyon grafiğinden bulunmuştur.

Çizelge 5.1 Bakır konsantrasyonlarına karşı ortalama absorbanslar

Cu konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)	Ortalama Absorbans (nm)
0,25	0,024
0,5	0,049
1	0,097
2	0,196
4	0,372
10	0,875



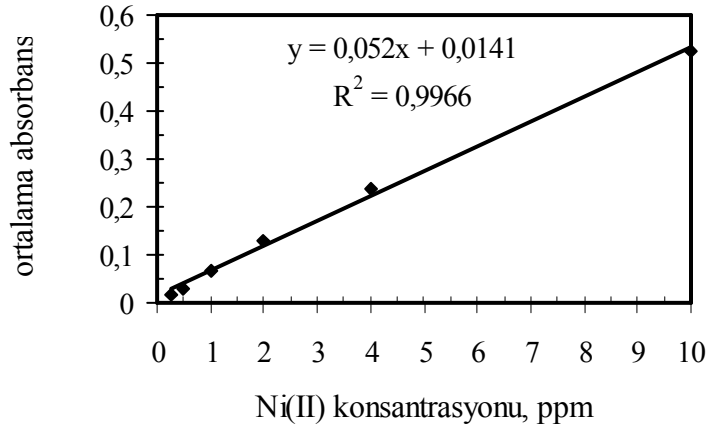
Şekil 5.1 Bakır kalibrasyon grafiği

5.1.2. Nikel (II) kalibrasyon grafiği

Hazırlanan 0,25 ppm 0,50 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm 10 ppm'lik standart çözeltilerin FAAS ile absorbansları ölçülerek nikel(II) iyonları için konsantrasyona karşı absorbanslar standart kalibrasyon grafiğine geçirilmiştir. Nikel iyonları için tüm absorbanslar 232 nm de, nikel oyuk katot lambası kullanılarak FAAS'de ölçülmüştür. Numunedeki nikel absorbansı cihazdan okunarak grafiğe geçirilmiştir. Bu absorbansa karşılık gelen konsantrasyon grafikten bulunmuştur. Bütün deneylerde bilinmeyen miktardaki nikel konsantrasyonu, çizdiğimiz kalibrasyon grafiğinden bulunmuştur.

Çizelge 5.2 Nikel konsantrasyonlarına karşı ortalama absorbanslar

Ni konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)	Ortalama Absorbans (nm)
0,25	0,016
0,5	0,031
1	0,067
2	0,130
4	0,237
4	0,237
10	0,526

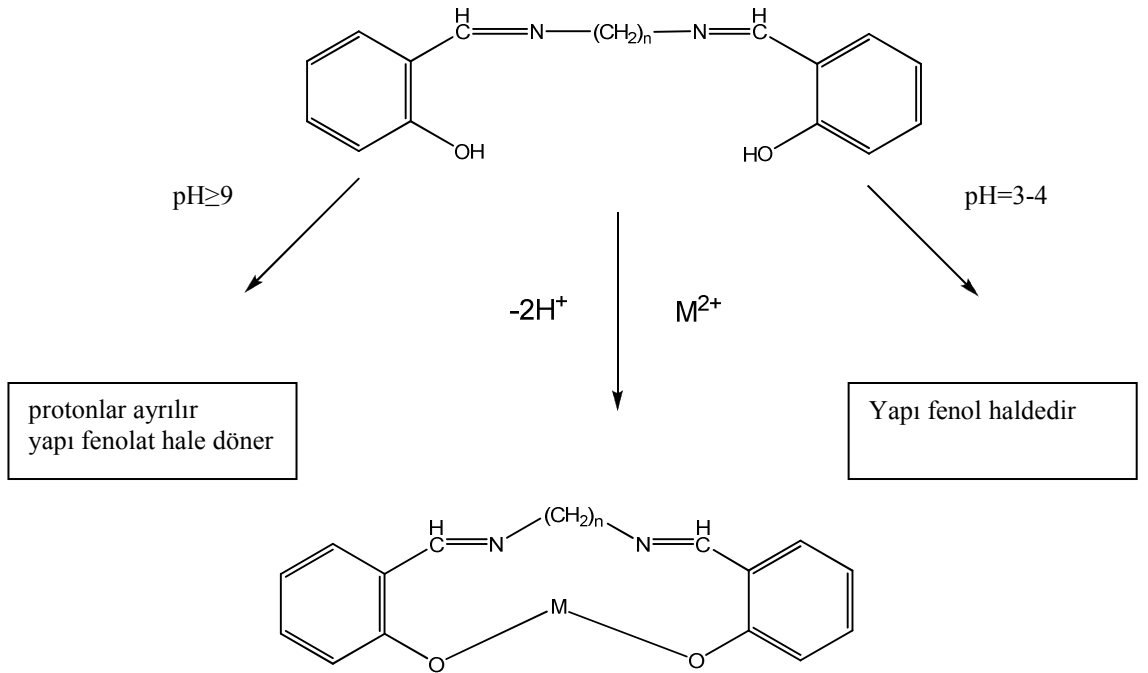


Şekil 5.2 Nikel kalibrasyon grafiği

5.2. pH etkisi

Bölüm 4.3.2 'deki şekilde hazırlanan çeşitli pH'larda fosfat tamponu ($H_3PO_4/NaOH$) ile çalışılan su fazlarının pH'ları farklı pH'lara tamponlanmıştır. pH'ları birbirinden farklı olan, Ni^{2+} veya Cu^{2+} iyonlarını ihtiva eden çözeltilerden bu iyonların gerikazanımı pH'lara karşı, kullanılan ligandlar için grafiğe geçirilmiştir.

Bütün pH'lar için yapılan deneylerde 2,5 mL tampon üzerine 10 mL bidestile su eklenerek su fazı oluşturulmuştur. Bu su fazına 2,5 mL 1ppm Cu(II) veya Ni(II) eklenmiştir. Bölüm 4.3.4 'deki şekilde hazırlanan $10^{-2}M$ Schiff bazı çözeltilerinden 5 mL ve kloroformdan 20 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyırılması için 1M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Cu(II) veya Ni(II) iyonlarının konsantrasyonları AAS ile tayin edilmiştir.



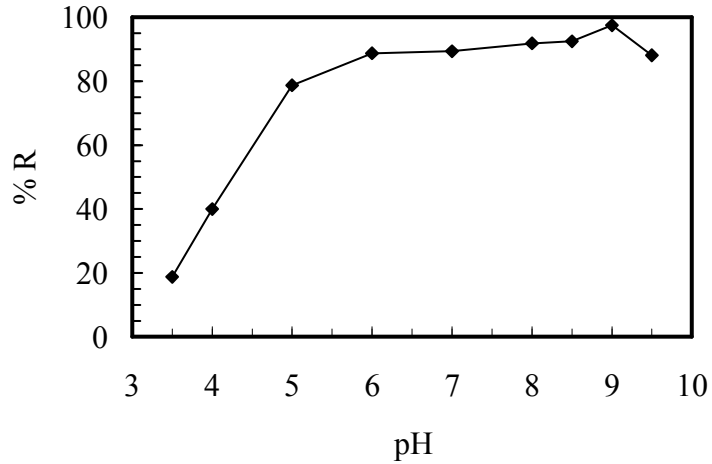
$pH=12$ olduğu zaman kullanılan metaller hidroksiti olaşak $M(OH)_2$ şeklinde çözme tehlikesi bulunduğuundan bu pH'da çalışma yapılmamıştır.

5.2.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan (LDM) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi

Çizelge 5.3 LDM için pH'a karşı bakır(II) gerikazanımları

pH	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
3,5	18,4	s=2,9	18,4±7,2
4	40,1	s=2,0	40,1±4,9
5	78,8	s=1,3	78,8±3,2
6	88,9	s=1,7	88,9±4,3
7	89,3	s=1,2	89,3±2,9
8	92,0	s=4,8	92±12,0
8,5	92,5	s=2,6	92,5±6,3
9	97,6	s=2,9	97,6±7,2
9,5	88,4	s=6,75	88,4±16,8

%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alarak hesaplanmıştır



Şekil 5.3 LDM ile bakır gerikazanımına pH'ın etkisi

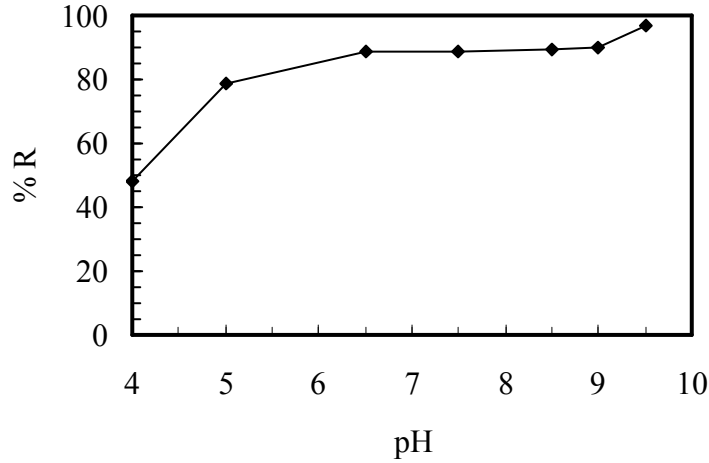
Bakır (II) iyonunu, pH'sı 3,5-9,5 aralığında olan sulu çözeltilerden N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan'ın kloroformlu çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden bakır(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış ve en yüksek geri kazanıma çözelti pH=9'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

5.2.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan (L1,4) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi

Çizelge 5.4 L1,4 için pH'a karşı bakır(II) gerikazanımları

pH	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
4	48,2	s=1,2	48,2±3,0
5	78,6	s=3,7	78,6±9,3
6,5	88,5	s=4,5	88,5±11,2
7,5	89,0	s=1,7	89,0±4,3
8,5	89,3	s=4,5	89,3±11,2
9	90,1	s=3,0	90,1±7,5
9,5	96,6	s=3,1	96,6±7,6

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.4 L(1,4) ile bakır gerikazanımına pH'ın etkisi

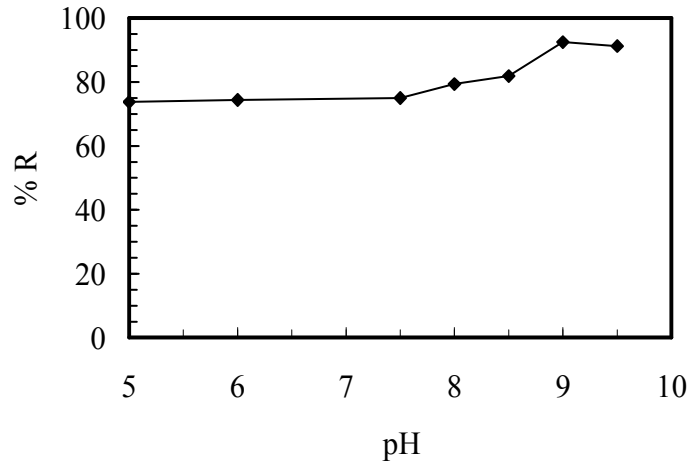
Bakır (II) iyonunu pH'sı 4-9,5 aralığında olan sulu çözeltilerden N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan (L 1,4)'ün kloroformlu çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden bakır(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış ve en yüksek geri kazanıma çözelti pH=9,5'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

5.2.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi

Çizelge 5.5 SALEN için pH'a karşı bakır(II) gerikazanımları

pH	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,s}}{\sqrt{N}}$
5	74,0	s=3,6	74,0±8,9
6	74,1	s=3,7	74,1±9,3
7,5	75,1	s=4,8	75,1±11,8
8	79,4	s=2,5	79,4±6,3
8,5	81,9	s=4,8	81,9±12,0
9	92,7	s=3,2	92,7±8,0
9,5	91,0	s=1,8	91,0±4,5

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte $t=4,30$ alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.5 SALEN ile pH'ın bakır gerikazanımına pH'ın etkisi

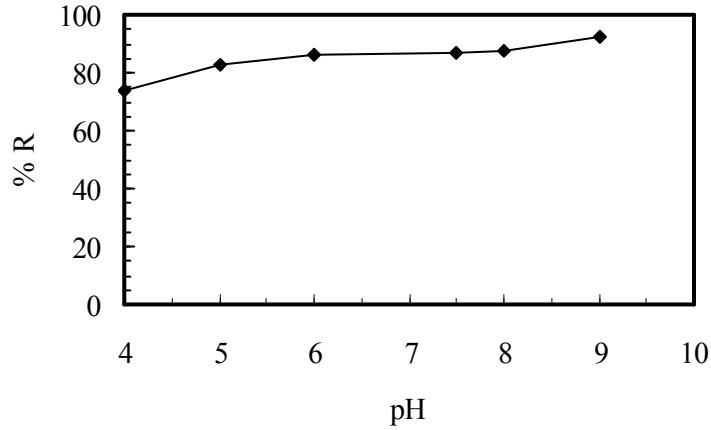
Bakır (II) iyonunu, pH'sı 5-9,5 aralığında olan sulu çözeltilerden N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) 'ın kloroformlu çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden bakır(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış ve en yüksek geri kazanıma çözelti pH=9'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

5.2.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için bakır(II) gerikazanımına pH etkisi

Çizelge 5.6 L için pH'a karşı bakır(II) gerikazanımları

pH	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
4	73,6	s=4,7	73,6±11,7
5	82,7	s=6,6	82,7±16,4
6	86,1	s=6,5	86,1±16,0
7,5	87,2	s=4,8	87,2±11,8
8	87,4	s=1,7	87,4±4,1
9	92,4	s=3,4	92,4±8,4

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.6 L ile bakırgerikazanımına pH'ın etkisi

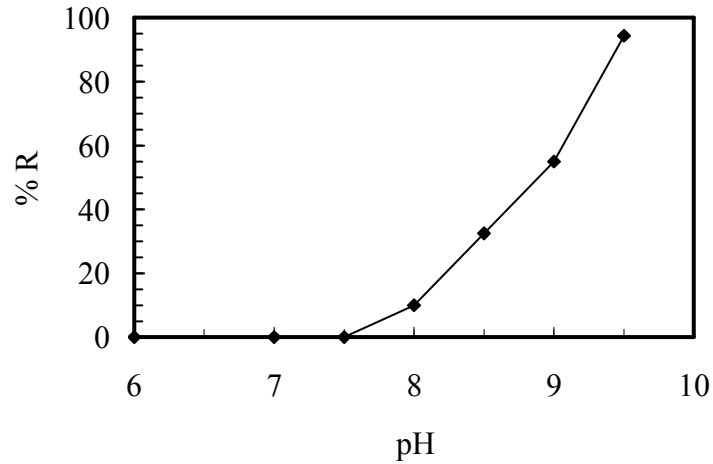
Bakır (II) iyonunu, pH'sı 4-9,0 aralığında olan sulu çözeltilerden N,N'-bis-(salisiliden)-1,3 diaminopropan (L) 'ın kloroformlu çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden bakır(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış ve en yüksek geri kazanıma çözelti pH=9'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

5.2.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için nikel(II) gerikazanımına pH etkisi

Çizelge 5.7 SALEN için pH'a karşı nikel (II) gerikazanımları

pH	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
6	Tayin edilemedi	-	-
7	Tayin edilemedi	-	-
7,5	Tayin edilemedi	-	-
8	10,0	s=9,2	10,0±22,8
8,5	32,6	s=9,6	32,6±23,8
9	55,3	s=4,5	55,3±11,1
9,5	94,2	s=3,9	94,2±9,8

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.7 SALEN ile nikel gerikazanımına pH'ın etkisi

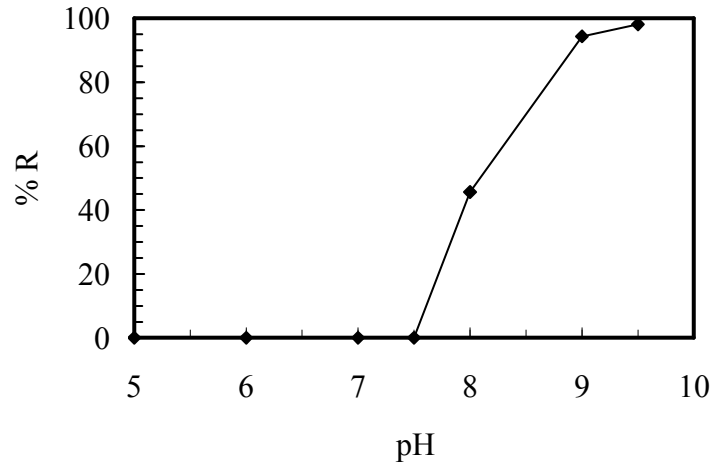
Nikel (II) iyonunu, pH'sı 6-9,5 aralığında olan sulu çözeltilerden N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) 'ın kloroformlu çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden nikel(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış ve en yüksek geri kazanıma çözelti pH=9,5'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

5.2.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için nikel(II) gerikazanımına pH etkisi

Çizelge 5.8 L için pH'a karşı nikel (II) gerikazanımları

pH	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
5	Tayin edilemedi	-	-
6	Tayin edilemedi	-	-
7	Tayin edilemedi	-	-
7,5	Tayin edilemedi	-	-
8	45,5	s=4,8	45,5±11,9
9	94,6	s=4,0	94,6±9,8
9,5	98,1	s=2,7	98,1±6,8

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.8 L ile nikel gerikazanımına pH'ın etkisi

Nikel (II) iyonunu, pH'sı 5-9,5 aralığında olan sulu çözeltilerden N,N'-bis-(salisiliden)-1,3 diaminopropan (L) 'ın kloroformlu çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden nikel(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış ve en yüksek geri kazanıma çözelti pH=9'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

5.3 Sulu Çözelti Hacminin Etkisi

Bakır ve nikel iyonları gerikazanımı için su fazı hacminin etkisi araştırılmıştır. Kullanılan her bir ligand için su fazının hacmi çeşitli aralıklarda denenmiş, en uygun hacime, bakır(II) veya nikel(II) gerikazanımına bu iyonlar 5 kat önderiştirildiği zaman ulaşılmıştır.

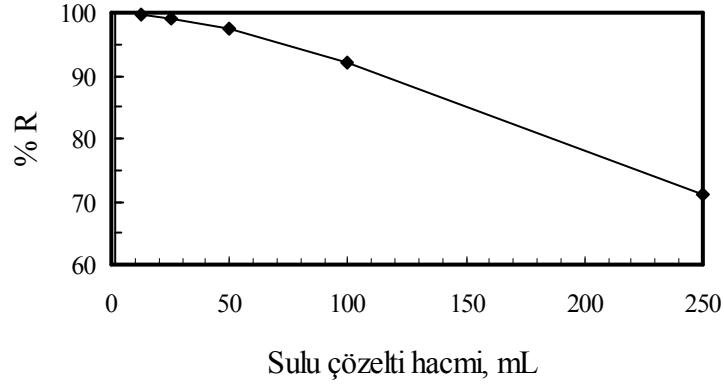
Bütün ligandlar için en yüksek gerikazanıma ulaşılan pH'lar için yapılan deneylerde 2,5 mL tampon üzerine 10 mL bidestile su eklenerek su fazı oluşturulduğunda en yüksek gerikazanımlara ulaşılmıştır. Su fazı hacminin gerikazanıma etkisi 12,5 mL ile 500 mL aralığında çalışılarak araştırılmıştır. Bu su fazına 2,5 mL 1ppm Cu(II) veya Ni(II) eklenmiştir. Bölüm 4.3.4 'deki şekilde hazırlanan 10^{-2} M Schiff bazı çözeltilerinden 5 mL ve kloroformdan 20 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyırılması için 1M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Cu(II) veya Ni(II) iyonlarının konsantrasyonları AAS ile tayin edilmiştir.

5.3.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.9 LDM için çözelti hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları

Sulu çözelti (mL)	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	99,6	s=1,5	99,6±3,7
25	99,1	s=0,3	99,1±0,7
50	97,6	s=0,6	97,6±1,5
100	92,2	s=1,3	92,2±3,2
250	71,1	s=1,3	71,1±3,1

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.9 LDM için bakırgerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

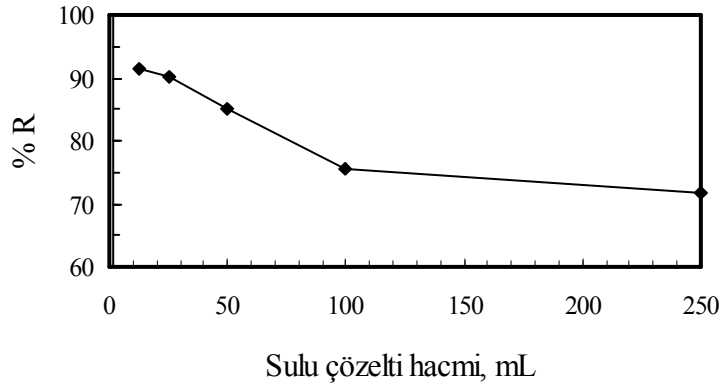
Şekil 5.9'da görüldüğü gibi, N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) ligand olarak kullanıldığı zaman 12,5 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL ve 250 mL bidestile su içerisine 2,5 mL 1 ppm bakır(II) ilave ettiğimizde en yüksek gerikazanımına 12,5 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır. Su hacmi 100 mL ye kadar geri kazanım yüksektir. Sonuç olarak LDM ligand olarak kullanıldığında önderiştirme faktörü 40'a kadar çıkabilir.

5.3.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L 1,4) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.10 L1,4 için çözelti hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları

Sulu çözelti(mL)	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	91,4	s=2,7	91,4±6,7
25	90,3	s=3,9	90,3±9,6
50	85,0	s=3,8	85,0±9,5
100	75,6	s=9,6	75,6±23,8
250	71,9	s=3,1	71,9±7,7

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.10 L1,4 için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

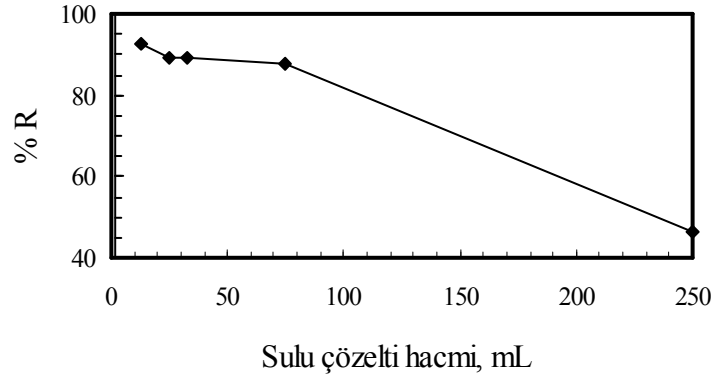
Şekil 5.10'da görüldüğü gibi, N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L 1,4) ligand olarak kullanıldığında 12,5 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL ve 250 mL bidestile su içerisine 2,5 mL 1 ppm bakır(II) ilave ettiğimizde en yüksek gerikazanıma 12,5 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır. Su hacmi 50 mL' ye kadar geri kazanım yüksektir. Sonuç olarak L1,4 ligand olarak kullanıldığında önderiştirme faktörü 20'ye kadar çıkabilir.

5.3.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.11 SALEN için çözelti hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları

Sulu çözelti (mL)	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	92,4	s=0,6	92,4±3,7
25	89,1	s=0,3	89,1±0,7
32,5	89,0	s=0,6	89,0±1,5
75	87,7	s=1,3	87,7±3,2
250	46,3	s=1,3	46,3±3,1

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.11 SALEN için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

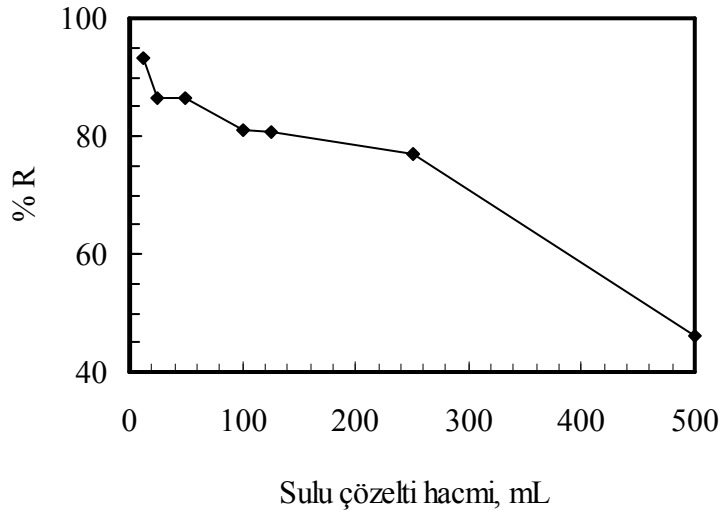
Şekil 5.11'de görüldüğü gibi N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için ligand olarak kullanıldığında 12,5 mL, 25 mL, 32,5 mL, 75 mL ve 250 mL bidestile su içerisine 2,5 mL 1 ppm bakır(II) ilave ettiğimizde en yüksek gerikazanım 12,5 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır. Su hacmi 50 mL' ye kadar geri kazanım yüksektir. Sonuç olarak SALEN ligand olarak kullanıldığında önderiştirme faktörü 30'a kadar çıkabilir.

5.3.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.12 L için çözelti hacmine karşı bakır(II) gerikazanımları

Sulu çözelti(mL)	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	93,3	s=1,5	93,3±3,7
25	86,6	s=1,4	86,6±3,4
50	86,4	s=2,4	86,4±6,0
100	81,0	s=3,5	81,0±8,6
125	80,8	s=0,9	80,8±2,2
250	77,0	s=3,6	77,0±9,0
500	46,2	s=9,5	46,2±23,4

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte $t=4,30$ alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.12 L için bakır(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

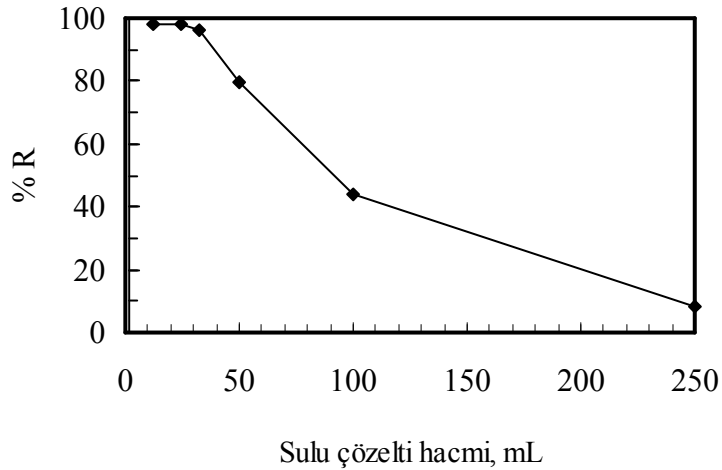
Şeli 5.12'de görüldüğü gibi N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) ligand olarak kullanıldığında 12,5 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 125 mL, 250 mL, ve 500 mL bidestile su içerisine 2,5 mL 1 ppm bakır(II) ilave ettiğimizde en yüksek gerikazanıma 12,5 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır. Su hacmi 100 mL' ye kadar geri kazanım yüksektir. Sonuç olarak L ligand olarak kullanıldığında önderiştirme faktörü 40'a kadar çıkabilir.

5.3.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için nikel(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.13 SALEN için çözelti hacmine karşı nikel (II) gerikazanımları

Sulu çözelti(mL)	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	98,1	s=4,0	98,1±9,9
25	98,0	s=1,0	98,0±2,5
32,5	96,3	s=0,6	96,3±1,5
50	79,3	s=4,7	79,3±11,6
100	44,0	s=8,9	44,0±22,0
250	8,3	s=8,6	8,3±21,3

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı teste t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.13 SALEN için nikel(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

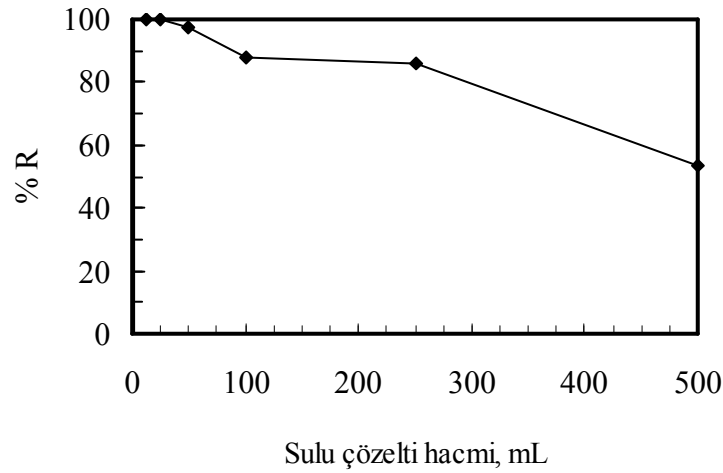
Şekil 5.13'de görüldüğü gibi N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için ligand olarak kullanıldığında 12,5 mL, 25 mL, 32,5 mL, 50 mL, 100 mL ve 250 mL bidestile su içerisine 2,5 mL 1 ppm nikel (II) ilave ettiğimizde en yüksek gerikazanımına 12,5 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır. Su hacmi 32,5 mL' ye kadar geri kazanım yüksektir. Sonuç olarak SALEN ligand olarak kullanıldığında önderiştirme faktörü 13'e kadar çıkabilir.

5.3.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için nikel(II) gerikazanımına çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.14 L için çözelti hacmine karşı nikel (II) gerikazanımları

Sulu çözelti(mL)	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	99,9	s=1,4	99,9±3,4
25	99,9	s=2,0	99,9±4,9
50	97,4	s=2,2	97,4±5,4
100	88,1	s=3,2	88,1±7,9
250	86,2	s=3,2	86,2±7,9
500	53,6	s=11,3	53,6±28,1

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.14 L için nikel(II) gerikazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Şekil 5.14'de görüldüğü gibi N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) ligand olarak kullanıldığında 12,5 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL, ve 500 mL bidestile su içerisine 2,5 mL 1ppm nikel(II) ilave ettiğimizde en yüksek gerikazanıma 12,5 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır. Su hacmi 250 mL' ye kadar geri kazanım yüksektir. Sonuç olarak L ligand olarak kullanıldığında önderiştirme faktörü 100'e kadar çıkabilir.

5.4 Ligand Derişiminin Etkisi

Hazırladığımız Schiff bazları için en uygun derişimler bakır(II) ve nikel(II) için araştırılmıştır. Her bir Schiff bazının çözeltisi, derişimi 10^{-2} M, 2×10^{-3} M, 10^{-3} M, ve 5×10^{-4} M olacak şekilde kloroformla çözülerek hazırlanmıştır. Bu derişimlerden bakır(II) ve nikel (II) için en yüksek geri kazanım sağlayan seçilmiştir.

Bütün ligandlar için en yüksek Cu(II) ve Ni(II)gerikazanımlarına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} M olduğunda ulaşılmıştır.

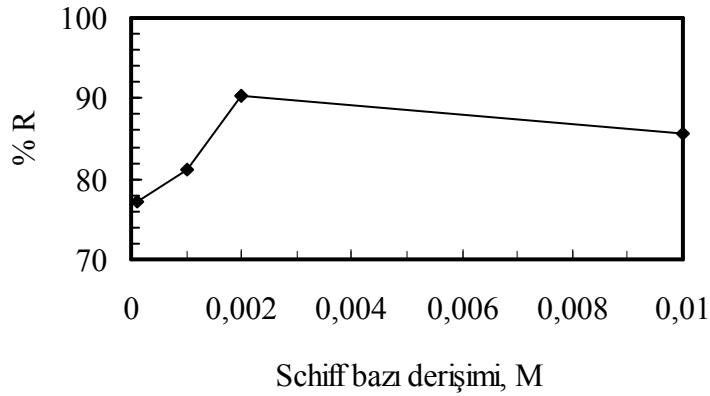
2,5 mL tampon çözelti üzerine 10 mL bidestile su eklenerek su fazı oluşturulmuştur. Bu su fazına 2,5 mL 1ppm Cu(II) veya Ni(II) eklenmiştir. Bölüm 4.3.4 'deki şekilde hazırlanan 10^{-2} M Schiff bazı çözeltilerinden 5 mL ve kloroformdan 20 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyırılması için 1M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Cu(II) veya Ni(II) iyonlarının konsantrasyonları AAS ile tayin edilmiştir.

5.4.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.15 LDM için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları

Schiff bazı derişimi mol/L	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	77,3	s=1,8	77,3±4,5
0,001	81,1	s=2,9	81,1±7,2
0,002	90,4	s=1,7	90,4±4,3
0,01	86,5	s=2,4	86,5±5,9

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.15 LDM için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi

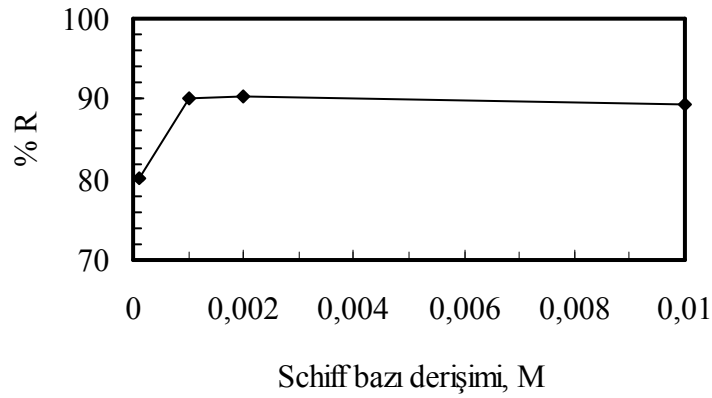
Şekil 5.15'de görüldüğü gibi LDM için en yüksek bakır gerikazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi düştükçe gerikazanım da azalmıştır. 10^{-2} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda Schiff bazı çökmüştür. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çöken Schiff bazını süzerek ayırdığımızda ise, bir miktar bakır(II) çöken Schiff bazı ile kalarak süzüntüye geçemediğinden dolayı gerikazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı bakır(II) gerikazanımına en uygun Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.4.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L 1,4) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.16 L1,4 için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları

Schiff bazı derişimi mol/L	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	80,1	s=2,0	80,1±5,0
0,001	90,2	s=1,7	90,2±4,3
0,002	90,4	s=3,3	90,4±8,3
0,01	89,4	s=2,4	89,4±6,0

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.16 L1,4 için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi

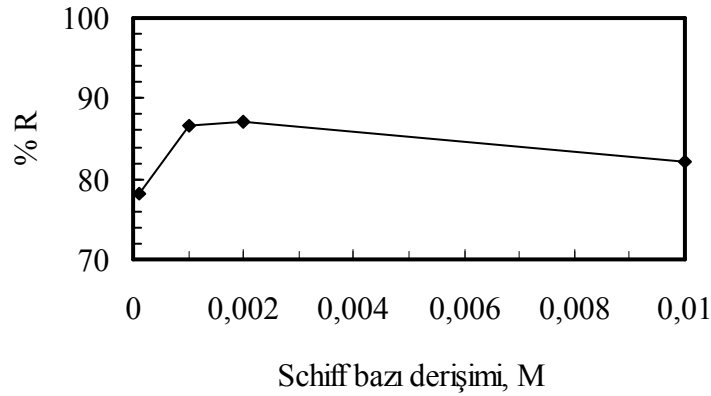
Şekil 5.16'da görüldüğü gibi L1,4 için en yüksek bakır gerikazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi düştükçe gerikazanım da azalmıştır. 10^{-2} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda Schiff bazı çökmüştür. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çöken Schiff bazını süzerek ayırdığımızda ise, bir miktar bakır(II) çöken Schiff bazı ile kalarak süzüntüye geçemediğinden dolayı gerikazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı bakır(II) gerikazanımına en uygun Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.4.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.17 SALEN için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları

Schiff bazı derişimi mol/L	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	78	s=2,1	78±5,1
0,001	87	s=3,2	87±7,9
0,002	87	s=1,2	87±3,0
0,01	82	s=2,8	82±6,9

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.17 SALEN için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi

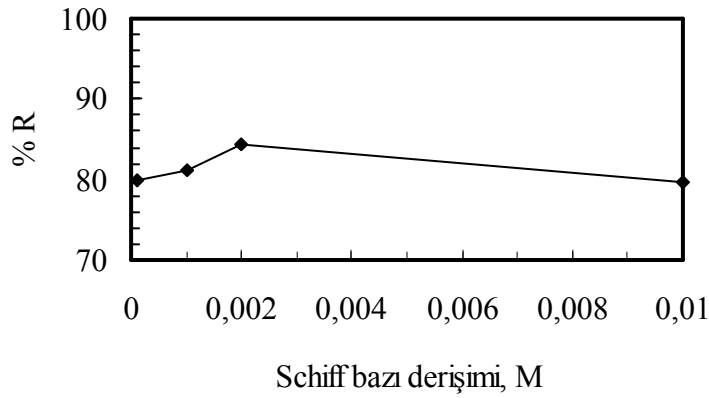
Şekil 5.17'de görüldüğü gibi SALEN için en yüksek bakır gerikazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi düştükçe gerikazanım da azalmıştır. 10^{-2} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda Schiff bazı çökmüştür. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çöken Schiff bazını süzerek ayırdığımızda ise bir miktar bakır(II) çöken Schiff bazı ile kalarak süzüntüye geçemediğinden dolayı gerikazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı bakır(II) gerikazanımına en uygun Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.4.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) derişiminin bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.18 L için Schiff bazı derişimlerine karşı bakır(II) gerikazanımları

Schiff bazı derişimi mol/L	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	79,9	s=1,1	79,9±2,8
0,001	81,2	s=1,9	81,2±4,9
0,002	84,3	s=1,4	84,3±3,5
0,01	79,6	s=2,0	79,6±5,0

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.18 L için bakır(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi

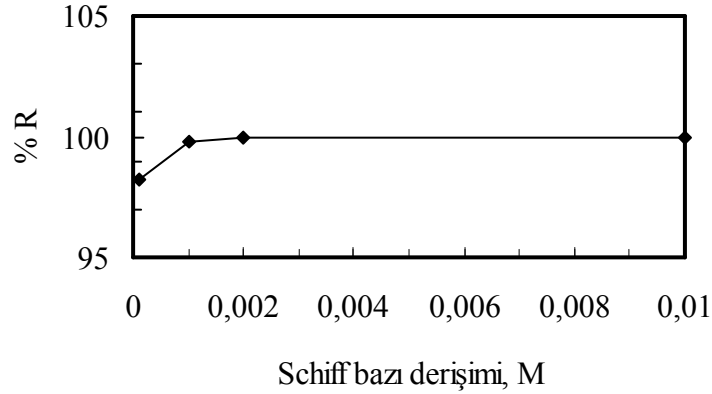
Şekil 5.18'de görüldüğü gibi L için en yüksek bakır gerikazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi düştükçe gerikazanım da azalmıştır. 10^{-2} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda Schiff bazı çökmüştür. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çöken Schiff bazını süzerek ayırdığımızda ise bir miktar bakır(II) çöken Schiff bazı ile kalarak süzüntüye geçemediğinden dolayı gerikazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı bakır(II) gerikazanımına en uygun Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.4.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) derişiminin nikel (II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.19 SALEN için Schiff bazı derişimlerine karşı nikel(II) gerikazanımları

Schiff bazı derişimi mol/L	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S.'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	98,2	s=1,8	98,2±4,5
0,001	99,8	s=0,5	99,8±1,3
0,002	100,0	s=0,9	100,0±2,2
0,01	100,0	s=2,3	100,0±5,6

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.19 SALEN için nikel(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi

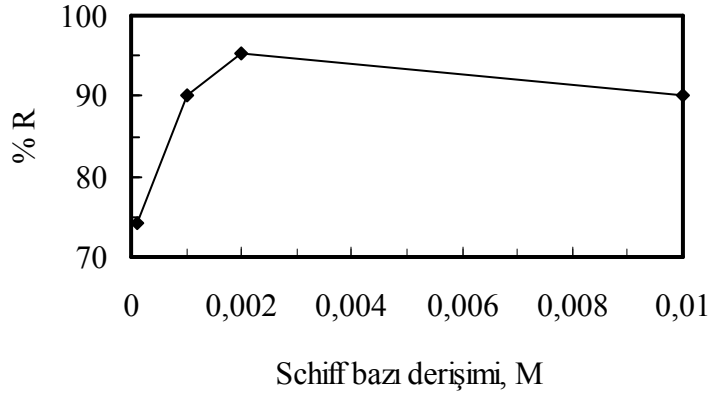
Şekil 5.19'da görüldüğü gibi SALEN için en yüksek nikel(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi düştükçe gerikazanım da azalmıştır. 10^{-2} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda Schiff bazı çökmüştür. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çöken Schiff bazını süzerek ayırdığımızda ise bir miktar nikel(II) çöken Schiff bazı ile kalarak süzüntüye geçemediğinden dolayı gerikazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı nikel(II) gerikazanımına en uygun Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.4.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) derişiminin nikel(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.20 L için Schiff bazı derişimlerine karşı nikel(II) gerikazanımları

Schiff bazı derişimi mol/L	Gerikazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	74,2	s=1,9	74,2±4,7
0,001	90,0	s=2,5	90,0±6,2
0,002	95,4	s=1,4	95,4±3,4
0,01	90,1	s=1,9	90,1±4,5

*%95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için iki yanlı testte t=4,30 alınarak hesaplanmıştır



Şekil 5.20 L için nikel(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimlerinin etkisi

Şekil 5.20'de görüldüğü gibi L için en yüksek nikel(II) gerikazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi düştükçe gerikazanım da azalmıştır. 10^{-2} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda Schiff bazı çökmüştür. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çöken Schiff bazını süzerek ayırdığımızda ise bir miktar nikel(II) çöken Schiff bazı ile kalarak süzüntüye geçemediğinden dolayı gerikazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı nikel(II) gerikazanımına en uygun Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.5 Yabancı İyon Etkileri

Yabancı iyonların (demir, çinko, kadmiyum, kobalt ve mangan) 10 ppm ve 100 ppm olarak buldukları su numunelerinden nikel(II) ve bakır(II) geri kazanımına etkileri her ligand için ayrı ayrı denenmiştir. Bulunan sonuçlar çizelge 5,21 ile çizelge 5,26'da verilmiştir. Yabancı iyonların konsantrasyonları ölçülecek iyonun konsantrasyonunun 10 katı ve 100 katı olarak bulunduğu etkileri araştırılmıştır.

Bölüm 4.3.2'de hazırlanan tampon çözeltilerden 2,5 mL alınarak üzerine 10 mL bidestile su eklenerek su fazı oluşturulmuştur. Bu su fazına 2,5 mL 1ppm Cu(II) veya Ni(II) eklenmiştir. Matriks etkisi araştırılan demir, çinko, kadmiyum, kobalt ve mangan iyonlarından hangisinin etkisi araştırılacaksa 10 ppm veya 100 ppm olan çözeltilerinden 2,5 mL eklenmiştir. Bölüm 4.3.4'deki şekilde hazırlanan 10^{-2} M Schiff bazı çözeltilerinden 5 mL ve kloroformdan 20 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Cu(II) veya Ni(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyırılması için 1M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Cu(II) veya Ni(II) iyonlarının konsantrasyonları AAS ile tayin edilmiştir.

5.5.1 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3diaminopropan (LDM) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.21 LDM için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri

Ortamda bulunan yabancı iyonlar	10 ppm yabancı iyon için bakır(II) % gerikazanım	100 ppm yabancı iyon için bakır(II) % gerikazanım
Fe	96,7	85,6
Zn	94,3	89,1
Cd	99,1	84,2
Co	99,8	97,1
Mn	99,7	99,0
Ni	90,1	74,3

Ligand olarak LDM kullanıldığında ortamda 1 ppm bakır(II) bulunurken 10 ppm olan her bir iyonun etkisi denenmiştir. Sonuçlar çizelge 5,21'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yabancı iyonların her birinin konsantrasyonu 10 ppm iken bakır(II) gerikazanımı etkilenmemiştir.

Her bir yabancı iyon konsantrasyonu 100 ppm iken ise, gerikazanımda bir miktar düşüş gözlenmiştir. Sonuç olarak ligand olarak LDM kullanıldığında bakır(II)'nin önderiştirilmesinde 10 kat fazla konsantrasyonlarda bulunabilecek diğer iyonların gerikazanımında etkileri yoktur.

5.5.2 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan(L 1,4) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.22 L1,4 için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri

Ortamda bulunan Yabancı iyonlar	10 ppm yabancı iyon için bakır(II) % gerikazanım	100 ppm yabancı iyon için bakır(II)% gerikazanım
Fe	90,4	83,1
Zn	95,8	100,2
Cd	88,4	82,3
Co	100,0	90,0
Mn	91,2	80,3
Ni	83,1	84,9

Ligand olarak L 1,4 kullanıldığında ortamda 1ppm bakır(II) bulunurken 10 ppm olan her bir iyonun etkisi denenmiştir. Sonuçlar çizelge 5.22'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yabancı iyonların her birinin konsantrasyonu 10 ppm iken bakır(II) gerikazanımı etkilenmemiştir. Her bir yabancı iyon konsantrasyonu 100 ppm iken ise gerikazanımında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş gözarde edilebilir. Sonuç olarak ligand olarak L1,4 kullanıldığında bakır(II)'nin önderştirilmesinde 10 kat ve 100 kat fazla konsantrasyonlarda bulunabilecek diğer iyonların gerikazanımında etkileri yoktur.

5.5.3 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.23 SALEN için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri

Ortamda bulunan yabancı iyonlar	10 ppm yabancı iyon için bakır(II) % gerikazanım	100 ppm yabancı iyon için bakır(II) % gerikazanım
Fe	100,4	81,5
Zn	93,3	86,0
Cd	86,7	76,3
Co	91,1	29,3
Mn	76,2	59,9
Ni	86,5	77,2

Ligand olarak SALEN kullanıldığında ortamda 1 ppm bakır(II) bulunurken 10 ppm olan her bir iyonun etkisi denenmiştir. Sonuçlar çizelge 5.23'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yabancı iyonların her birinin konsantrasyonu 10ppm iken bakır(II) gerikazanımı etkilenmemiştir.

Her bir yabancı iyon konsantrasyonu 100 ppm iken ise gerikazanımında düşüş gözlenmiştir. Sonuç olarak ligand olarak SALEN kullanıldığında bakır(II)'nin önderiştirilmesinde 10 kat fazla konsantrasyonlarda bulunabilecek diğer iyonların gerikazanımında etkileri yoktur.

5.5.4 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için yabancı iyonların bakır(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.24 L için bakır(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri

Ortamda bulunan yabancı iyonlar	10 ppm yabancı iyon için bakır(II) % gerikazanım	100 ppm yabancı iyon için bakır (II)% gerikazanım
Fe	88,4	88,6
Zn	95,3	93,5
Cd	90,0	92,4
Co	99,6	76,7
Mn	97,0	93,1
Ni	77,1	65,1

Ligand olarak L kullanıldığında ortamda 1ppm bakır(II) bulunurken 10ppm olan her bir iyonun etkisi denenmiştir. Sonuçlar çizelge 5,24'de verilmiştir. Yalnızca nikelin ortamda bulunması bakır(II) gerikazanımını bir miktar etkilemiştir. Bunun dışında görüldüğü gibi yabancı iyonların her birinin konsantrasyonu 10 ppm iken bakır(II) gerikazanımı etkilenmemiştir. Her bir yabancı iyon konsantrasyonu 100 ppm iken ise, nikel ve kobalt gerikazanımını bir miktar etkilemiştir. Sonuç olarak ligand olarak L kullanıldığında bakır(II)'nin önderiştirilmesinde 10 kat fazla konsantrasyonlarda bulunabilecek diğer iyonların gerikazanımında etkileri yoktur.

5.5.5 Ligand N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan (SALEN) için yabancı iyonların nikel (II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.25 SALEN için nikel(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri

Ortamda bulunan yabancı iyonlar	10 ppm yabancı iyon için nikel(II) % gerikazanım	100 ppm yabancı iyon için nikel(II)% gerikazanım
Fe	94,0	Tayin edilemedi
Zn	95,5	39,9
Cd	99,1	20,1
Co	100,1	Tayin edilemedi
Mn	100,2	5,1
Cu	86,9	Tayin edilemedi

Ligand olarak SALEN kullanıldığında ortamda 1ppm nikel(II) bulunurken 10ppm olan her bir iyonun etkisi denenmiştir. Sonuçlar çizelge 5,25'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yabancı iyonların her birinin konsantrasyonu 10 ppm iken nikel(II) gerikazanımı etkilenmemiştir.

Her bir yabancı iyon konsantrasyonu 100 ppm iken nikel(II) gerikazanımı neredeyse sıfıra kadar düşmüştür. Sonuç olarak ligand olarak SALEN kullanıldığında nikel(II)'nin önderiştirilmesinde 10 kat fazla konsantrasyonlarda bulunabilecek diğer iyonların gerikazanımında etkileri yoktur.

5.5.6 Ligand N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (L) için yabancı iyonların nikel(II) gerikazanımına etkisi

Çizelge 5.26 L için nikel(II) gerikazanımına yabancı iyon etkileri

Ortamda bulunan Yabancı iyonlar	10 ppm yabancı iyon için nikel(II) % gerikazanım	100 ppm yabancı iyon için nikel(II)% gerikazanım
Fe	97,8	69,3
Zn	99,6	100,2
Cd	100,0	69,7
Co	100,0	45,8
Mn	99,9	58,1
Cu	100,1	5,0

Ligand olarak L kullanıldığında ortamda 1 ppm nikel(II) bulunurken 10ppm olan her bir iyonun etkisi denenmiştir. Sonuçlar çizelge 5,26'da verilmiştir. Görüldüğü gibi yabancı iyonların her birinin konsantrasyonu 10 ppm iken nikel(II) gerikazanımı etkilenmemiştir. Çinko dışında bulunan diğer yabancı iyonların her biri için konsantrasyon 100 ppm iken ise nikel(II) gerikazanımı oldukça düşüş göstermiştir. Sonuç olarak ligand olarak L kullanıldığında nikel(II)'nin önderiştirilmesinde 10 kat fazla konsantrasyonlarda bulunabilecek diğer iyonların gerikazanımında etkileri yoktur.

5.6 Tampon Derişimi, Karıştırma Süresi ve Asit Derişimi Etkisi

Tampon derişimi, karıştırma süresi ve asit derişimi, bakır(II) ve nikel(II)'nin önderiştirilip gerikazanımında, ekkisi olan diğer parametrelerdir.

5.6.1 Tampon derişiminin etkisi

NaOH ve H₃PO₄ ile hazırlanan fosfat tamponu derişim etkisi araştırılmıştır. Tampon çözeltiler 1,5 g, 3 g, 6 g ve 12 g NaOH kullanılarak uygun pH'larda hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu tamponlar kullanılarak bakır(II) veya nikel(II) iyonlarını ihtiva eden çözeltilerin pH'ları ayarlanmış ve bu dört tampon ilave edilen bakır(II) veya nikel(II) ihtiva eden çözeltilerden bu iyonların gerikazanımına etkileri gözlenmemiştir. 3g NaOH kullanılarak hazırlanan tampon kullanımı uygun bulunmuştur.

5.6.2 Karıştırma süresi

Bakır (II) veya nikel(II) iyonlarını içeren su fazına Schiff bazının kloroformlu çözeltisi ilave edildiğinde Schiff bazının bu iyonlarla kompleks oluşturmaları için karıştırma süresine bağlıdır. Schiff bazının su numunesi içerisinde bulunan bakır(II) veya nikel(II) ile kompleks oluşturması için gerekli süre araştırılmış en yüksek gerikazanıma karıştırma süresi yaklaşık 90 dakika olduğunda ulaşılmıştır.

5.6.3 Sıyirmada kullanılan asit derişimi etkisi

Bakır (II) veya nikel(II) iyonlarını içeren su fazına Schiff bazının kloroformlu çözeltisi ilave edildikten sonra Schiff bazının bu iyonlarla kompleks oluşturmuştur. Ligand ile kompleks veren iyonları sıyirmek yani asit fazına almak için çeşitli derişimlerde hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit(HNO₃) ile çalışılmış, sıyirma basamağında 1M nitrik asit(HNO₃) kullanılması uygun bulunmuştur.

5.7 Diğer Sonuçlar

Çizelge 5.27 Önderiştirimenin denendiği diğer Schiff bazları ve sonuçları

Schiff Bazı İsmi	Sonuçlar
N-Salisiliden-2-Hidroksianilin	Bütün pH'larda Ni ²⁺ ve Cu ²⁺ için denendi. En yüksek gerikazanım %60 olarak bulundu.
N,N'-bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-1,3-diaminopropan	Bakır(II)ve Nikel(II) ile kompleks oluşturdu. Yüksek geri kazanımlara ulaşıldı fakat tekrarlanabilir sonuçlar elde edilemedi ve asit ilavesinde Schiff bazı çöktü
N,N'-bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-2 metil-1,3-diaminopropan	Ni ²⁺ , ve Cu ²⁺ için denendi. Yüksek gerikazanım sağlanamadı ve asit ilavesinde Schiff bazı çökerek açığa çıktı
N,N'-bis-(salisiliden)-1,2-diaminofenil	Bütün pH'larda Ni ²⁺ , Mn ²⁺ ve Cu ²⁺ için denendi. Yüksek gerikazanım sağlanamadı.
N-2-hidroksi-1-Naftaliden-2-Hidroksianilin	Diklormetan ve kloroformla çözülmediği için sonuç alınamadı

5.8 Sonuçların İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Ni(II) ve Cu(II) gerikazanımı için sonuçlar istatistik olarak değerlendirilmiş aralarında anlamlı fark olup olmadığı araştırılmıştır.

5.8.1 Nikel(II) gerikazanımı için ligand SALEN ve ligand L karşılaştırılması

Bileşik standart sapma hesaplandığında;

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_i)^2 + \sum_{j=2}^{N_2} (x_j - \bar{x}_j)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

$$S_b = \sqrt{\frac{(95,1-94,2)^2 + (89,9-94,2)^2 + (97,6-95,1)^2 + (100,2-99,1)^2 + (99,0-99,1)^2 + (98,1-99,1)^2}{3+3-2}}$$

$$S_b = \sqrt{6,94}$$

$$S_b = 2,63$$

F testi uygulandığında;

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| = t_d \cdot S_b \cdot \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}}$$

$$t_d = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_b \cdot \sqrt{\frac{N_A + N_B}{N_A \cdot N_B}}}$$

$$t_d = \frac{|99,1 - 94,2|}{2,63 \cdot \sqrt{\frac{3+3}{3 \cdot 3}}}$$

$$t_d = 2,28$$

t_k %95 güven seviyesinde N=4 için 2,78 alınmıştır.

$t_d < t_k$ olduğundan dolayı nikelin zenginleştirilmesinde ligand L kullanılması ile SALEN kullanılması arasında %95 güven seviyesi için anlamlı bir fark yoktur.

5.8.2 Bakır(II) gerikazanımının ligand LDM, ligand L(1,4), ligand SALEN ve ligand L için karşılaştırılması

$$\bar{X} = \frac{97,6 + 96,6 + 92,7 + 92,4}{4}$$

$$\bar{X} = 94,8$$

Faktör ile ilgili kareler toplamı;

$$1) SSF = N_A(\bar{X}_A - \bar{X})^2 + N_B(\bar{X}_B - \bar{X})^2 + N_C(\bar{X}_C - \bar{X})^2 + N_D(\bar{X}_D - \bar{X})^2$$

$$SSF = 3(97,6 - 94,8)^2 + 3(96,6 - 94,8)^2 + 3(92,7 - 94,8)^2 + (92,4 - 94,8)^2$$

$$SSF = 23,5 + 9,7 + 13,23 + 17,28$$

$$SSF = 63,71$$

Hatalar ile ilgili kareler toplamı;

$$2) SSE = (N_A - 1) S_A^2 + (N_B - 1) S_B^2 + (N_C - 1) S_C^2 + (N_D - 1) S_D^2$$

$$= 2(2,9)^2 + (2) (3,1)^2 + 2 (3,2)^2 + 2 (3,4)^2$$

$$SSE = 16,82 + 19,22 + 20,48 + 23,12$$

$$SSE = 79,64$$

Toplam kareler toplamı

$$3) SST = SSF + SSE$$

$$SST = 63,71 + 79,64$$

$$SST = 143,35$$

Faktör seviyelerinden kaynaklanan kareler toplamı;

$$4) MSF = \frac{SSF}{I - 1}$$

$$MSF = \frac{63,71}{4 - 1}$$

$$MSF = 21,23$$

Ortalama hata karesi

$$4) MSE = \frac{SSE}{N - 1}$$

$$MSE = \frac{79,64}{8}$$

MSE=9,95

	d.f	ss	ms
Uygulamalar arası	3	63,71	63,71/3=21,23
Artık hata	8	79,64	79,64/8=9,95

$$Fd = \frac{MSF}{MSE}$$

$$Fd = \frac{21,23}{9,95}$$

$$F_d=2,13$$

$$F_k=4,07$$

$F_d < F_k$ aralarında anlamlı fark yoktur.

Bakır(II) gerikazanımı için ligand LDM, ligand L(1,4), ligand SALEN veya ligand L kullanılması arasında anlamlı bir fark yoktur.

5.9 Gerçek Numunelerle Uygulamalar

Gerikazanımları yüksek olan ligandlar için yöntem örnek su numunesine uygulanmıştır. Organize su numunelerine tayini yapılacak standart Cu(II) veya Ni(II) çözeltilerinden bilinen miktarlarda eklenmiş ve bu iyonların ikisi için de sonuçlar tabloya geçirilmiştir. Çizelge 5.28’de bakır(II) için kullanılan ligandlara karşı gerikazanımlar görülmektedir. Çizelge 5.29’da ise nikel(II) için kullanılan ligandlara karşı gerikazanımlar görülmektedir.

Çizelge 5.28 Organize su numunesinde bakır(II) zenginleştirilmesi için kullanılan ligandların % gerikazanımları

Ligand	Eklenen Cu ²⁺ , ppm	Tayin edilen Cu ²⁺ , ppm	%Gerikazanım
L	0	0,059	%92,4±0,8
	0,700	0,647	
SALEN	0	0,204	%91,0±1,6
	0,700	0,841	
LDM	0	0,070	%65,0±3,5
	0,700	0,525	
L(1,4)	0	0,032	%91,4±1,2
	0,700	0,672	

Çizelge 5.29 Organize su numunesinde nikel(II) zenginleştirilmesi için kullanılan ligandların % gerikazanımları

Ligand	Eklenen Ni ²⁺ , ppm	Tayin edilen Ni ²⁺ , ppm	%Gerikazanım
L	0	0,111	%83,5±5,5
	0,700	0,696	
SALEN	0	0,133	%84,3±1,8
	0,900	0,892	

5.10 Tartışma

Bu çalışmada çıkan sonuçlar aşağıdaki gibi toparlanabilir.

ONO tipindeki Schiff bazlarından N,salisiliden-2-hidroksianilin Cu(II) ve Nikel(II)'in zenginleştirilmesinde başarılı bir yöntem olarak kabul edilemedi. Ni(II) ve Cu(II) için pH 3-9,5 aralığında düşük gerikazanımlar gösterdi.

Cu(II) iyonu ve Ni(II) iyonu için bu yöntem bir zenginleştirme yöntemi olarak kabul edilebilir çünkü pH=9-9,5 aralığında %90 'ın üzerinde zenginleştirme oranları bulunmuştur. Deney sonuçlarından 10 ppb' nin üzeri zenginleştirilebileceği anlaşılıyor. Cihazların katalog değerleri alt tayin sınırları Cu(II) için 50 ppb ve Ni(II) için 90 ppb olarak verilmiştir ancak bunlar sınır değerlerdir bu değerlerin çok üstünde bile anlamsız absorpsiyon okumaları gözlenmektedir.

N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan, N,N'-bis(salisiliden)- 1,4-diaminobütan, N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan ve N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ligandları kullanıldığında pH=5 civarına kadar Cu(II) bir denge oluşturarak kompleksleştiği ve belirli bir oranda zenginleştirme yapılabildiği çalışmadan anlaşılıyor.

Ni(II) için ise N,N'-bis-(salisiliden)-1,2 diaminoetan ve N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ligandları kullanıldığında zenginleştirme işlemi yapılabiliyor. Ancak Ni(II) pH=9 ' dan pH=8 'e inildiği zaman kompleks oluşturmamakta ve zenginleştirme işlemi gerçekleşmemektedir. Bu durum Ni(II) ve Cu(II) için iyi bir ayırma ortamı anlamına gelir pH=9' un altında Ni(II)'nin neredeyse hiç tutulmaması Nikelin yoğun olduğu ortamlarda Cu(II) tayini yapılabilmesi anlamına gelir. Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kompleksleri birbirine benzediğinden dolayı bu iyonlar, birbirlerinin tayinine sürekli girişim yaparlar.

Bu çalışmada bulunan bu bulgu koordinasyon kimyası açısından önemli bir bulgu olduğu gibi analitik açıdan kullanılabilirliği olan bir olaydır.

N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan, N,N'-bis(salisiliden)-1,4-diaminobütan, N,N'-bis(salisiliden)-1,2-diaminoetan ve N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ligandları kullanıldığında Cu(II) veya Ni(II) yanında yüksek pH' larda geçiş elementleri ile değişik yapıda kompleks verebilmektedir. Bu elementler Cu(II) tayininde Cu(II) konsantrasyonunun 100 katı üzerindeyken gerikazanımlarda bir miktar azalma görülmüştür. Ni(II) tayininde ise Ni(II) konsantrasyonunun 100 kat üzerinde ortamda bulunan diğer elementler Ni(II) gerikazanımında gözle görülür bir azalma etkisi göstermişlerdir.

Cu(II) ve Ni(II) kompleks yapılardan asit ilavesi ile kolayca sıyrılabilir. Bu durum tüm geçiş metali iyonlarının bu iki iyona girişim yapmadığında sağlanabilir. Asit ilavesiyle kompleks yapılardan ayrılan Cu(II) ve Ni(II) zenginleştirilmiştir ve FAAS ile tayin edilebilir.

N-Salisiliden-2-Hidroksianilin, N,N'-bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-1,3-diaminopropan, N,N'-bis-(2-hidroksi-1-naftaliden)-2-metil-1,3-diaminopropan, N,N'-bis(salisiliden)-1,2-diaminofenil ve N-2-hidroksi-1-Naftaliden-2-Hidroksianilin ligandları da Cu(II) ve Ni(II) zenginleştirilmesi amacı ile kullanılmış fakat tutarlı sonuçlar alınmadığı için zenginleştirme işlemi yapılamamıştır.

KAYNAKLAR

- Alkan, M. and Kara, D. 2003 Journal of Trace and Microprobe Techniques 21 479-491
Preconcentration and determination of manganese in water samples using N,N' bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane)
- Anjos, A. P. and Ponce, C. L. 2007 Science Direct, Talanta 71 1252-1256
Determination of manganese by flame atomic absorption spectrometry after its adsorption onto naphthalene modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)
- Anonim 2008 yılı www.kimyaevi.org. Erişim Tarihi 03/04/2008
- Atakol, O. 1986 O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara
- Baytak S., Balaban, A. and Türker, A.R. 2006 Journal of Analytical Chemistry 62 476-482 Atomic absorption spectrometric determination of Fe(III) and Cr(III) in various samples after preconcentration by solid-phase extraction with pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone
- Bertini, I Gray, H.B., Lippard, S.J. and Valentine, J.S. 1994 Bioinorganic Chemistry, University Science Books, 1-35.
- Butcher, R. J. 1976 Ekk. Sinn, Inorg. Chem., 15, 1604-1609
- Cimerman, Z. and Galic, N. 1997 Analytica Chimica Acta 343 The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents
- Dadfarnia, S. and Salmanzadeh, 2002 A. M. Korean Chem. Soc. 23 1719-1723
Preconcentration and Determination of Mercury (II) and Methylmercury in Waters by Immobilized 1,5-Diphenylcarbazone and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry
- Eser Element Analiz Teknikleri Yüksek Lisans Ders Notları
- Ganjali, M.R. and Pourjavid, M.R. 2004 Quim. Nova. 27, 213-217 Ultra-trace monitoring of copper in environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after

- separation and preconcentration by using octadecyl silica membrane disks modified by a new Schiff's base
- Gerli, A., Hagen, K.S. and Marzilli, L.G. 1981 *Inorg. Chem.*, 30, 4673-4676, Nuclearity and Formulation of SALPNZ- Complexes Formed from $M(O_2CCH_3)$, Resolution of Longstanding Problems by X-ray Crystallography
- Goswami, A. and Singh, A. K. 2002 *Analytica Chimica Acta* 454 229-240, Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination
- Gündüz, T. 1988 *İnstrümental Analiz*
- Gündüz, T. 1998 *Kimyacılar İçin İstatistik*
- Hamed, M. A., Khaled and Sherbini, A.E. 2006 *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53, 605-612 Determination of some metal ions in aquatic environs by atomic absorption spectrometry after concentration with modified silica
- Hashemi, O.R., Raoufi, F. and Ganjali M.R. 2000 *Analytical Sciences* 16 1221-1223 Separation and preconcentration of trace amounts of lead on octadecyl silica membrane disks modified with a new O, S-containing Schiff's base and its determination by flame atomic absorption spectrometry
- Hoshiko, H., Saitoh, Y., Nakano, K., Takahashi, T. and Yotsuyanagi, T. 2001 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 1279-1284, Retention Selectivity between 4-(2-Pyridylazo)resorcinol and Its Cobalt Chelate in the Solid Phase Extraction Systems and Its Application to the On-Line Preconcentration for Reversed Phase HPLC
- John T. and Ohio, T.D.M. 1997
- Khorrani, A. R., and Naeimi, H. 2004 *Science Direct, Talanta* 64 13-17 Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base
- Kılıç, E.(Ed.) ve Köseoğlu, F.(Ed) 1996 *Analitik Kimyada Temel İlkeler SKOOG, WEST, HOLLER*
- Kılıç, E.(Ed.), Köseoğlu, F.(Ed.) ve Yılmaz, H.(Ed.) 1997 *Enstrümental Analiz İlkeleri SKOOG, HOLLER, NIEMAN*

- Mikuriya, M., Ikenoue, S. and Nukada, R. 2001 J.W. Lim, Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 101-102 Synthesis and Structural Characterization of Tetranuclear Zinc(II) Complexes with a Linear Array.
- Mikuriya, M., Nakadera, K., and Kotera, T. 1993 Chemistry Letters, 137-640
- Mikuriya, M., Tsuru, N., Ikemi, S. and Ikenoue, S. 1998 Chemistry Letters, 879-880 High Nuclearity in a Zinc(II) Complex with 1,3-Bis(salicylamino)-2-propanol
- Mohammadhosseini, M., and Tehrani, M.S. 2006 Journal of the Chinese Chemical Society, 53, 1119-1128 Solid phase extraction and determination of trace amounts of lead(II) using octadecyl membrane disks modified by a new Schiff's base and flame atomic absorption spectrometry
- Öz, S., Arıcı, S., Emregül, K.C., Ergun, Ü., Atakol, O and Kenar, A. 2007 Z. Kristallogr., 222, 249-254 Heterodinuclear Ni(II)—Sn(II) complexes from reduced ONNO type Schiff base compounds
- Shamspur, T., Sheikhsoaie, I. and Mashhadizadeh, M. H. 2005 JAAS, 20 476-478 Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) determination of iron(III) after preconcentration on to modified analcime zeolite with 5-((4-nitrophenylazo)-N-(2',4'-dimethoxyphenyl))salicylaldimine by column method
- Shemirani, F. and Abkenar, S. D. 2003 Analytical Sciences 13 1453-1456 Preconcentration and speciation of chromium in water samples by atomic absorption spectrometry after cloud-point extraction
- Shemirani, F., and Abkenar, S. D. 2004 Journal of Analytical Chemistry 59 369-372 preconcentration and determination of trace nickel using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina
- Shishehbore, M.R. and Nasirizadeh, N. 2005 Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy 50 Spectrophotometric determination of trace copper after preconcentration with 1,5-diphenylcarbazone on microcrystalline naphthalene

- Soliman, E. M. and Saleh, M. B. 2006 Science Direct, Talanta 69 55-60 Alumina modified by dimethyl sulfoxide as a new selective solid phase extractor for separation and preconcentration of inorganic mercury(II)
- Soliman, E. Z. and Saleh, M.B. 2004 Science Direct Analytica Chimica Acta 523 133-140 New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury(II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases
Syntheses and characterization of novel tri- and hexa-nuclear zinc complexes with biomimetic chelate ligands
- Uhlenbrock, S., Wegner, R. and Krebs, B. 1996 JCS Dalton Trans., 3731-3737
- Zheng, F. and Quan, S. 2006 Analytical Sciences, 22 1319-1322 Speciation of antimony by preconcentration of Sb(III) and Sb(V) in water samples onto nanometer-size titanium dioxide selective determination by flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyda EYLENOĞLU

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 13.05.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Fethiye-Kemal Mumcu Anadolu Lisesi(2002)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü(2006)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2006 – Ağustos 2008)