

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇOK DİŞLİ LİGANDLAR YARDIMIYLA ESER MİKTARDAKİ Fe VE Co
İYONLARININ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİK
YÖNTEMİ İLE TAYİNİ**

Tutku Ceren KARABULUT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2011**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇOK DİŞLİ LİGANDLAR YARDIMIYLA ESER MİKTARDAKİ Fe VE Co İYONLARININ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMİ İLE TAYİNİ

Tutku Ceren KARABULUT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY

Çalışmada ilk basamak olarak Trensalsal olarak adlandırılan Schiff bazı sentezlendi. Bu Schiff bazının sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduyla Fe(II) ve Co(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılıp kullanılamayacağı araştırıldı. Bu amaçla belirli miktarda standart Fe(II) ve Co(II) iyonu içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlanarak, klorofomda çözünmüş Trensalsal çözeltisi ile sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu uygulandı. Asit ile sıyırma işlemi uygulandıktan sonra, örnekler AAS ile tayin edildi. Kompleksleştirme süresi, kompleks oluşum pH'sı, Trensalsal çözeltisinin derişimi, sulu çözelti hacmi gibi değerler Fe geri kazanımı için belirlendi ve optimum koşullarda %95'in üzerinde geri kazanım değerleri gözlemlendi. Ancak, Co(II) iyon için geri kazanım gözlenmedi. Geliştirilen metot bazı su numunelerine uygulanarak Fe(II) geri kazanım sonuçları incelendi.

Şubat 2011, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Trensalsal, Önderişirme, Zenginleştirme, Fe(II), Co(II), Atomik absorpsiyon spektrometrisi

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF TRACE Fe AND Co IONS WITH ATOMIC ABSORPTION
SPECTROPHOTOMETRIC METHOD USING MULTIDENTATE LIGANDS

Tutku Ceren KARABULUT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. M. Abdulkadir AKAY

First step in this study, Schiff's bases named trensal (tris-(2,2',2''-salicylidene)-triamino-ethylamine) and sodium trensal were prepared. These Schiff bases were used for the preconcentration of Fe(II) and Co(II) ions with liquid-liquid extraction method. For this purpose, aqueous solution containing Fe(II) and Co(II) ions separately was mixed with trensal in chloroform. Then metal ions were removed from organic phase to acidic solution by stripping and determined with AAS. The preconcentration conditions such as pH, concentration of trensal, volume of aqueous phase and mix time were determined. Under specified conditions for Fe(II) ions the recovery is approximately 95 %, but there is no recovery for Co(II) ion. This development was applied to some water samples and it yields satisfactory results for Fe(II).

February 2011, 68 pages

Key Words: Schiff'sBase, Trensal, Preconcentrations, Atomic Absorption Spectrometer, Extraction

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmam sırasında her konuda bana yol gösteren danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Abdülkadir AKAY (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)'a en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel ve teorik olarak bilgisini ve tecrübelerini esirgemeyen hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ATAOL (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)'a teşekkürlerimi sunarım.

Uzun ve yorucu laboratuvar çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan değerli arkadaşım İlker Can ÇELİK'e, deneyler konusunda yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Şeyda EYLENOĞLU ve Eylem Funda KÜREKÇİ'ye teşekkür ederim.

Son olarak, geç saatlere kadar laboratuvarımda bana eşlik eden kardeşlerim Cansu KARABULUT ve Olgu Caner KARABULUT başta olmak üzere, maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tutku Ceren KARABULUT
Ankara, Şubat 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.. ..	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	26
3.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	26
3.1.1 Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri.....	27
3.1.1.1. Atomik absorpsiyon için kullanılan ışık kaynakları.....	27
3.1.1.2 Atomlaştırıcılar.....	28
3.1.2 Uygulamalar.....	29
3.2 Şelatlar.....	30
3.2.1 Schiff Bazları.....	31
3.3 Zenginleştirme (Ön Deriştirme) ve Uygulama Alanları.....	34
3.3.1 Zenginleştirme çeşitleri.....	34
3.3.2 Zenginleştirme işleminin kantitatif özellikleri.....	35
3.3.3 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısımın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması.....	37
3.3.3.1 Çözücü ekstraksiyonu.....	38
3.4 Demir Ve Kobalt Tayininin Önemi.....	40
3.4.1 Demir tayininin önemi.....	40
3.4.2 Kobalt tayininin önemi.....	41
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	42
4.2 Kullanılan Kimyasallar.....	42
4.3 Kullanılan Çözeltiler.....	43
4.3.1 pH: 3,0-9,0 Fosfat tamponu.....	43
4.3.2 Stok çözeltilerin hazırlanması.....	43
4.3.3 Trensalsal'ın sentezi.....	44
4.3.4 Trensalsal çözeltileri ve indirgenmiş Trensalsal çözeltileri.....	44
4.3.5 1,0 M Nitrik asit çözeltisi.....	44
4.3.6 pH: 3,0-9,0 Asetat tamponu	44
4.3.7 Trensalsalın indirgenmesi.....	45
4.4 Yöntem.....	45
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
5.1 Trensalsal ile Yapılan Çalışmalar.....	49
5.1.1 Tampon ve pH Etkisi.....	49
5.1.1.1 Demir(II) geri kazanımına tampon ve pH etkisi.....	49
5.1.1.2 Kobalt(II) geri kazanımına tampon ve pH etkisi.....	50
5.1.2 Sulu çözelti hacminin etkisi.....	50
5.1.3 Trensalsal derişiminin etkisi.....	51

5.1.3.1 Trensall derişiminin demir(II) geri kazanımına etkisi.....	52
5.1.4 Yabancı iyon etkisi.....	53
5.1.5 Alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi.....	54
5.2 İndirgenmiş Trensall ile Yapılan Çalışmalar.....	55
5.2.1. Tampon ve pH etkisi.....	55
5.2.1.1 Demir(II) geri kazanımına tampon ve pH etkisi.....	55
5.2.1.2 Kobalt(II) geri kazanımına tampon ve pH etkisi.....	56
5.2.2 Sulu çözelti hacminin etkisi.....	57
5.2.2.1 Demir(II) geri kazanımına sulu çözelti hacmi etkisi.....	57
5.2.3 İndirgenmiş Trensall derişiminin etkisi.....	58
5.2.3.1 İndirgenmiş Trensall derişiminin demir(II) geri kazanımına etkisi.....	59
5.3 Tampon Derişimi Etkisi.....	60
5.4 Karıştırma süresi.....	60
5.5 Sıyırma da kullanılan asit derişimi etkisi.....	60
5.6 Kalibrasyon.....	61
5.6.1 Demir kalibrasyon grafiğı.....	61
5.7 Gerçek Numunelerle Uygulamalar.....	61
6.SONUÇ.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	68

SİMGELER DİZİNİ

^{13}C NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
DMSO	Dimetilsülfoksit
DRIFTS	Difuze Yansımali İnfrared Fourier Dönüşümlü Spektroskopi)
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
LOD	Tayin Limiti
MIBK	Metilizobutylketon
SDS	Sodyum dodesil sülfat
Tren	Tris-2,2',2''-amionotrietilamin
Trensal	Tris-(2,2',2''-salisiliden)-triamino-etil amin

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 pridinidiamin (4), N,N'-bis(salisilden)-2,6-pridinidiamin (5) ve 2-(2-amino 4metoksimetil-6metil-pridilmetiliminometil)fenol (6a ve 6b)'dür.....	4
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(2-tienilmetilen), L).....	7
Şekil 2.4 Trensalsal Fe(III) kompleksi.....	8
Şekil 2.5 1,5 difenilkarbazon.....	9
Şekil 2.6 Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı.....	10
Şekil 2.7 N,N'-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 Diaminopropan (HBDAP).....	12
Şekil 2.8 Bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin).....	13
Şekil 2.9 N,N' bis (3-metilsalisilden)ortofenilendiamin.....	14
Şekil 2.10 (bis-(2-hidroksiasetofenon)-2,2-dimetil-1,2-propandiimin).....	15
Şekil 2.11 -tiyofenkarboksialdehit silikajel yüzeyine monoamin, etilendiamin ve dietilaminle bağlanarak katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturulması.....	16
Şekil 2.12 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).....	17
Şekil 2.13 ((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin.....	18
Şekil 2.14 1,5 difenilkarbazon.....	19
Şekil 2.15 N,N'-disalisilidenetilendiamin (NNDED).....	21
Şekil 2.16 N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi.....	21
Şekil 2.17 piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (PCTSC).....	22
Şekil 2.18 İnorganik cıva (II)'nin DMSO modifiye edilmiş alümina ile bağlanmasının Gösterimi.....	23
Şekil 2.19 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).....	25
Şekil 3.1 Oyuk katot lambası.....	28
Şekil 4.1 Trensalsal'ın indirgenmesi	45

Şekil 4.2 Trensalsal'ın sentezi	45
Şekil 5.1 Demir geri kazanımına pH'ın etkisi (asetat tamponu).....	49
Şekil 5.2 Demir geri kazanımına pH'ın etkisi (fosfat tamponu).....	50
Şekil 5.3 Demir geri kazanımına sulu çözelti hacmi etkisi.....	51
Şekil 5.4 Demir(II) geri kazanımına Schiff bazı derişiminin etkisi.....	52
Şekil 5.5 %95 güven seviyesinde alt tayin sınırı belirlenmesi	54
Şekil 5.6 Demir geri kazanımına pH'ın etkisi.....	56
Şekil 5.7 Demir geri kazanımına su fazı hacminin'in etkisi.....	58
Şekil 5.8 Demir(II) geri kazanımına indirgenmiş Trensalsal derişiminin etkisi.....	59
Şekil 5.9 Demir iyonu kalibrasyon grafiğı.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 AAS’de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar.....	29
Çizelge 3.2 Zenginleştirme sırasında sistemin faz durumuna göre ve derişik kısmın faz durumuna göre metotların sınıflandırılması.....	37
Çizelge 3.3 Organik çözücüler ve özellikleri.....	39
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri.....	43
Çizelge 5.1 Farklı tamponlarda pH’a karşı demir(II) geri kazanımları.....	49
Çizelge 5.2 Farklı tamponlarda pH’a karşı demir(II) geri kazanımları.....	51
Çizelge 5.3 Schiff bazı derişimlerine karşı demir(II) geri kazanımları.....	52
Çizelge 5.4 Fe(II) geri kazanımına yabancı iyon etkisi.....	53
Çizelge 5.5 Farklı pH’larda indirgenmiş Trensals ile demir(II) geri kazanımları.....	54
Çizelge 5.6 Sulu çözelti hacmine karşı demir(II) geri kazanımları.....	56
Çizelge 5.7 Su numunelerinde demir(II) zenginleştirilmesi için kullanılan Trensals Schiff Bazı kullanıldığında elde edilen % geri kazanımlar.....	57
Çizelge 5.8 Su numunelerinde demir(II) zenginleştirilmesi için kullanılan indirgenmiş Trensals kullanıldığında elde edilen % geri kazanımlar.....	59
Çizelge 5.9 Örnek su numunelerinde demir(II) zenginleştirilmesi için kullanılan Trensals Schiff Bazı kullanıldığında elde edilen % geri kazanımlar.....	62
Çizelge 5.10 Sanayi atık su numunesinde demir(II) zenginleştirilmesi için kullanılan indirgenmiş Trensals kullanıldığında elde edilen % geri kazanımlar.....	62

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) yöntemi ile derişimi tayin sınırlarının altında olan Fe iyonlarını deriştirerek tayin edilebilecek derişime yükseltebilmek için Trensai olarak adlandırılan Schiff bazından yararlanmaktır.

Tris-2,2',2''-amionotrietilamin (Tren) ve salisilaldehit arasında meydana gelen Schiff bazı olan tris-(2,2',2''-salisiliden)-triamino-etilamin (Trensai) ve bunun indirgenmiş hali olan tris-(2,2',2''-hidroksibenzil)-triaminoetilamin bileşiklerinden yararlanılarak bir karışımdan +2 yüklü metal iyonlarını seçimli olarak kompleks haline getirmek ve organik bir çözücü yardımı ile karışımdan ayırıp zenginleştirerek AAS yöntemi ile tayinini yapabilmektedir.

1.2 Çalışmanın Önemi

Herhangi bir numunedeki bileşen ya da bileşenlerin miktarlarını belirlemek için bunların derişimlerinin, kullanılan tayin metoduna göre belirli bir değerde (alt tayin sınırı) veya bu değerin üzerinde olması gerekmektedir. Bileşenin miktarı alt tayin sınırının altında olduğu durumda istenilen bileşenlerin analizini yapabilmek için tayinden önce numuneye ön deriştirme ve zenginleştirme işlemi uygulamak gerekmektedir. Eser element tayininde genellikle iki yaklaşım vardır; birincisi, örneklerin doğrudan analizine olanak veren hassas ölçüm teknikleri kullanmak, diğeri ise bir önderiştirme işlemi ile analit derişimini var olan ölçüm cihazları ile ölçülebilecek bir seviyeye yükseltmektir.

Analitik kimyada tayin sınırı kavramı son derece önemlidir ve analitik kimyanın önemli uygulama alanlarından biridir. Tayin limitlerini küçültmek özellikle kimya dışındaki

bilim alanlarını, çevre araştırmalarını, toksikolojiyi, tüm sağlık bilimlerini ve biyoinorganik kimyayı şiddetle ilgilendirir. İnsan metabolizması için eser minerallerden olan demir ve kobalt iyonları içme sularında, sanayi kuruluşlarından uzak bölgelerdeki akarsularda ve göllerde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu yüzden yukarıda belirtilen ortamlardaki demir ve kobalt iyonlarını tayin etmek için ön deriştirme ve zenginleştirme işlemi bu çalışmada önemli bir basamaktır. Bu çalışmada, ön deriştirme ve zenginleştirme yöntemlerinden biri olan çözücü ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Bu amaca uygun olarak yapılan tez çalışmasında, çözücü seçimi, pH, tampon çözelti ve yabancı yon etkisi gibi değişkenler araştırılmış, Fe(II) için geri kazanım mümkün olduğu ancak Co(II) için mümkün olamadığı sonunca varılmıştır.

Tez kapsamında çalışılan kompleksleştirme ve sonrasında ekstraksiyon yoluyla ayırma yöntemiyle zenginleştirme, kolay ve pratik oluşuyla ön plana çıkmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

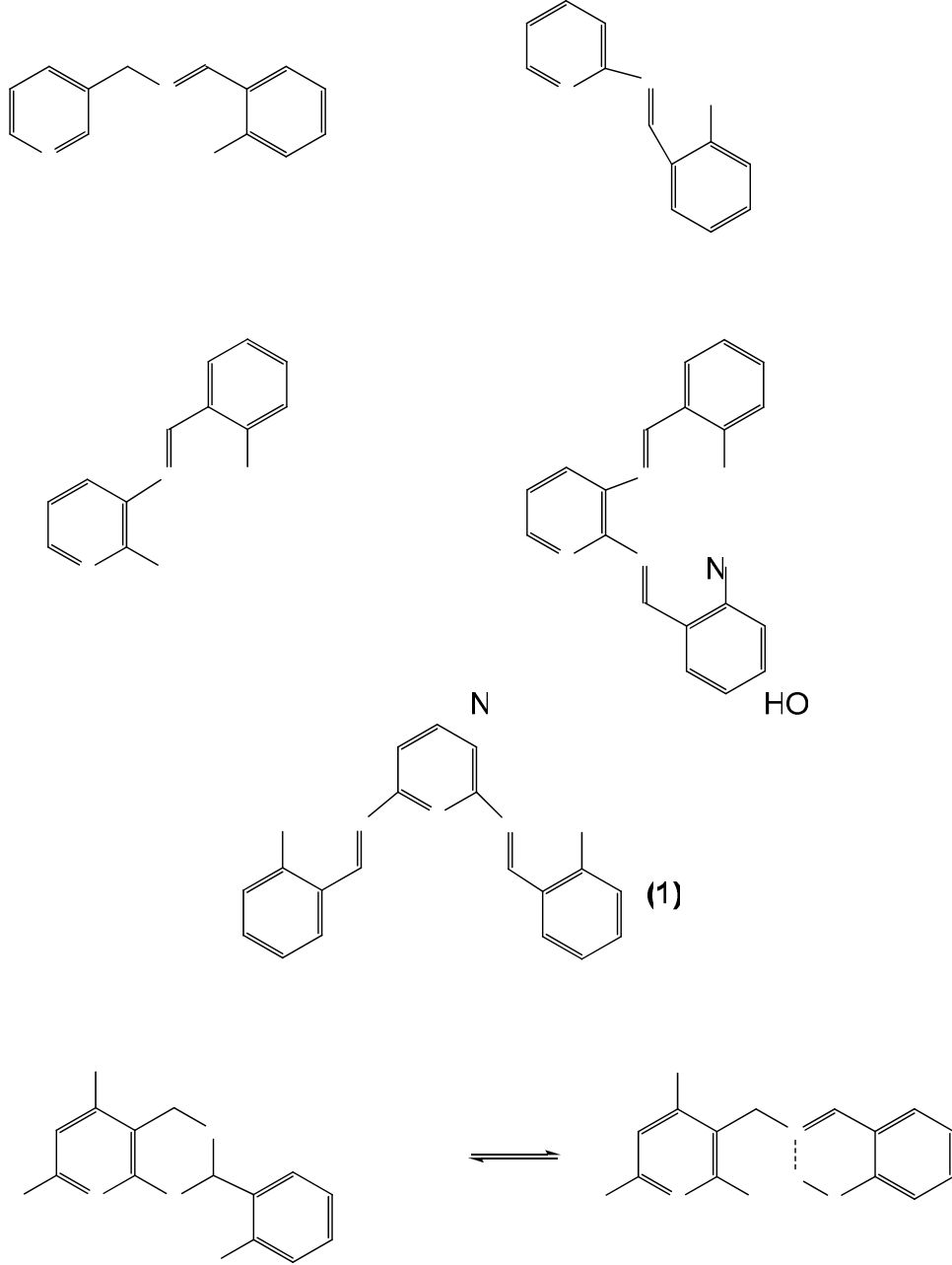
Elerman vd. (1995) yapmış oldukları bu çalışmada; Trensai-Fe(III) kompleksinin kristal yapısını X ışınları difraksiyon verileri ile aydınlatmışlardır. Yapının termal analizi DTA- TGA termogramlarıyla değerlendirilmiştir.

Aynı çalışmada, X ışınları difraksiyon yöntemi ile atomların bağ açıları belirlenerek kompleksin oktahedral yapıda olduğu bildirilmiştir.

John ve Ohio (1997) yaptıkları çalışmada, liman sularında eser miktarda bulunan Co, Cu, Pb, Ni ve Cd iyonlarının, şelatlaştırıcılar kullanılarak zenginleştirilmesi ve grafit fırın tekniği ile atomik absorpsiyonla tayini ile ilgili bir çalışma yapmışlardır.

Bu çalışmada önderiştirme işlemi için spiral kolon ve 1-5 mL/dakika akış hızını sağlayabilmek için pompa sistemi kullanılmıştır. HNO_3 , glasiyel asetik asit, amonyum asetat tamponu (pH 5,5) ve okzalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ortamları zenginleştirme çalışmalarında kullanılmıştır. 100 mL numuneye 2 mL (1+1) HNO_3 eklenerek hazırlanan çözelti, sıcaklık 85°C 'yi aşmayacak şekilde buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işlemi, çözelti hacmi 20 mL kalana kadar devam ettirilmiş ve çözelti soğumaya bırakılmıştır. İşlem sonrasında 100 mL'lik balon jojeye alınan çözelti saf suyla işaret çizgisine kadar seyreltilmiş, bir gece bekletilmiş ve santrifüjlenmiştir. Kullanımdan önce zenginleştirme sistemi 0,2 M okzalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak temizlenmiştir. Bu amaçla örnek ve sıyırma çözeltisi haznelerine 500 mL kadar okzalik asit konularak cihaz çalıştırılmış, hazneler saf suyla yıkanmış ve 0,75 M HNO_3 ile yıkanarak tekrar saf suyla yıkanmıştır. 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 atık kabına akmıştır. 0,75 M HNO_3 kolona yollanarak ve analitler sıyrılarak toplama kabına alınmış ve atomik absorpsiyon spektrometresiyle (AAS) ölçümler yapılmıştır.

Cimerman vd. (1997) salisilaldehit ve aminopridinlerden elde edilen Schiff bazlarının yüksek hassasiyetli analitik reaktif olarak kullanılmalarını araştırmışlardır.



Şekil 2.1 2-(3-pyridinmetiliminometil)fenol (1), 2-(2-pyridiniminometil)fenol (2), 2-(2-amino-3pyridiniminometil)fenol (3), N,N'-bis(salisilden)-2,3-pyridindiamin (4), N,N'-bis(salisilden)-2,6-pyridindiamin (5) ve 2-(2-amino-4metoksimetil-6metil-pyridilmetiliminometil)fenol (6a ve 6b)'dür



Bu çalışmanın amacı, çözücü ekstraksiyonu için temel ve spektrofotometrik ve spektrofotometrik olarak bakır tayini olarak verilmiştir.

Aynı çalışmada 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) gibi bazı heteroaromatik Schiff bazlarının analitik uygulamaları denenmiştir.

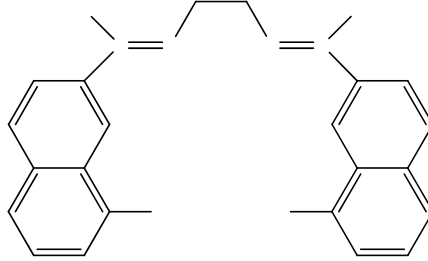
Yapısal olarak benzer schiff bazları kullanılmasına rağmen, bu Schiff bazlarının çözeltide farklı davranışlar gösterdiği belirtilmiştir. Kullanılan bütün Schiff bazları, Cu(II) iyonlarını kloroforma nicel olarak transfer edebilir olduğu görülmüştür.

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 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 spektrofotometrik uygulama ile arttırılmıştır. Bu bileşiklerin diğer bir avantajı diğer bakır ayıraçlarından daha kolay hazırlanmasıdır.

Shamsipur vd. (2005) çalışmasında, ultra eser miktardaki bakır(II) iyonlarının hızlı ekstraksiyonu ve atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini için sentezlenen (2,2'-

[1,2-etanedil bis (nitriloetilidin)] bis (1-naftalen)) ile oktadesil-bağılı membran disk modifiye edilmiştir. pH ve akış hızı etkisi, ekstraksiyon verimliliği ve sıyırma asit çözeltisinin çeşidi gibi parametreler araştırılmıştır.



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

Disk ilk önce 2 mL metanol ile yıkanmıştır ve ardından 25 mL su ile yıkanmıştır. Bu işlemin 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 olacak şekilde geçirilmiştir. Ekstraksiyondan sonra, disk hava geçilmesisureti ile 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.

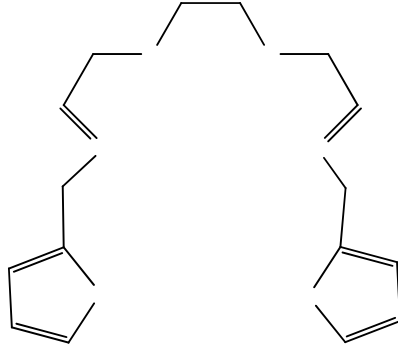
OH

HO

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

Hashemi vd. (2000) yapmış oldukları çalışmada, yeni O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika membran diskleri üzerinden eser miktardaki kurşunun ayrılması, ön deriştirilmesi ve FAAS ile tayini anlatılmaktadır. Bu çalışmada, ultra eser miktarda kurşun iyonlarının deriştirilmesi ve ekstraksiyonu için hızlı bir metot geliştirilmiştir. Son zamanlarda sentezlenen O, S içeren Schiff bazı ile oktadesil silika diskler modifiye

edilmiştir. Schiff bazı tiyofen-2-karabaldehidten (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'-bis(2-tienilmetilen), L) türetilmiş ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile kurşun iyonları tayin edilmiştir.



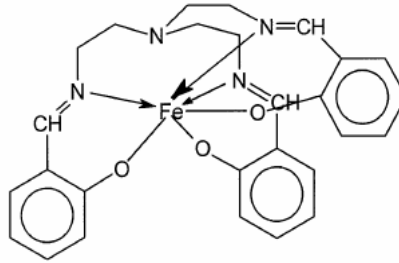
Şekil 2.3 Tiyofen-2-karabaldehid (etanamin 2,2'-[1,2-etilenbis(oksi)]N-N'-bis(2-tienilmetilen), L)

10 mg ligand ile modifiye edilen diskler Pb^{2+} iyonları numune çözeltisinden tutturulmuştur. 10 cm^3 $0,5\text{ mol/dm}^3$ asetik asit ile kolonda tutulan kurşun iyonları sıyrılmıştır. 500 cm^3 lük çözeltilerden $5\text{ }\mu\text{g}$ kurşunun geri kazanımı için $\text{pH}=2-7$ arasında tüm pH değerleri uygun bulunmuş olup $\text{pH}=7$ 'den sonra disklerdeki oktaedril silikanın hidroliz olasılığı nedeniyle çalışılmamıştır. Disklerin maksimum kapasitesi $466\text{ }\mu\text{g}$ Pb^{2+} olarak bulunmuştur. Konsantrasyon faktörünün >100 olması için numunenin hacminin 1000 cm^3 ten büyük olması gerektiğinden LOD (tayin limiti) değeri her 1000 cm^3 lük numune için 75 ng Pb^{2+} olarak bulunmuştur. 500 cm^3 lük su numunesinden $5\text{ }\mu\text{g}$ Pb^{2+} tayininin ve önerilen ekstraksiyon metodunun tekrarlanabilirliği 10 ölçüm ve % 2 bağıl standart sapma ile tayin edilmiştir. Diskte diğer katyonların tutunma olasılığının oldukça düşük olduğu ve Pb^{2+} iyonlarından kolaylıkla ayrılabilirdiği belirtilmiştir. Bakır, çinko, cıva ve kurşun iyonlarının ayrılmasına girişim etkileri olan katyonlardır ve $\text{pH}=7,0-7,5$ olan $2,5\times 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ amonyak ilavesi ile maskelenerek bu etkileri bertaraf edilebilmiştir. Önerilen metod farklı iki nehir suyuna ve farklı miligram miktarlarında alkali, toprak alkali ve geçiş elementleri içeren üç farklı sentetik numuneye uygulandığında kurşun için iyi geri kazanım sonuçları vermiştir. Önerilen metodun basit, seçici ve tekrarlanabilir olduğu çalışmada yer almıştır. 500 cm^3 lük su numunesinin tayini 35 dakika sürmüştür. Metodun LOD değeri (75 ng her 1000 cm^3) 67 faktör olarak geliştirilmiştir ve önceden

bilinen SPE işlemlerinin (katı faz ekstraksiyonu) değerleri ile karşılaştırılabilir bulunmuştur. Bu metotta kurşunun ayrılması ve tayini için gerçek numunelerde kullanılabilir olarak verilmiştir.

Aslan vd. (2001) yapmış oldukları çalışmada, yeni bir nitrat seçici, sıvı membranlı elektrot olarak tris-(2,2',2'') salisilendiimino)triethylamin-Fe(III) kompleksi geliştirmişlerdir. Bu elektrot 10^{-1} - 10^{-4} M nitrat konsantrasyonunda lineer bir Nernstian cevabı vermiştir. Elektrodun ömrünün bir ay kadar olduğu belirlenmiştir. Elektrodun hazırlanışının kolay ve ucuz olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu elektrot gübredeki nitrat miktarını ölçmek için kullanılmış ve veriler değerlendirilmiştir.

Çalışmada trensal-Fe(III) kompleksinin nitrat iyon seçici elektrot olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatürde iyonofor olarak davranan birçok demir kompleksinin nitrat seçici elektrot olarak davranabileceğine karar verilmiştir.



Şekil 2.4 Trensal Fe(III) kompleksi

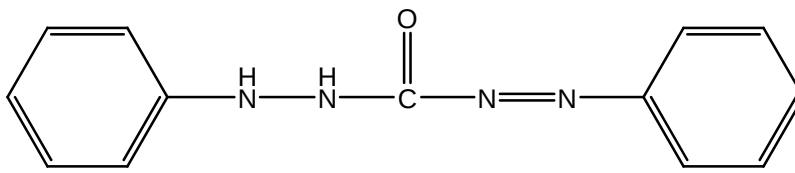
Çalışma kalomel elektroda karşı ölçüm alınan iyon seçici elektrot yoluyla gerçekleştirilmiştir. Elektrot 1,5 cm³ sıvıya daldırılarak ölçümler alınmıştır. Ölçüm alınırken sıvılar manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Deney sıcaklığı $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ olarak bildirilmiştir. Ölçümlerde kombine cam -pH elektrodu kullanılmıştır. Tüm ölçümler 0,3 M amonyum sülfat çözeltisi içinde yapılmıştır ve pH değeri 4,0'a kadar formik asit/format tamponu ile ayarlanmıştır. 10^{-1} - 10^{-4} mol/L nitrat çözeltileri için elektrot cevabının lineer olduğu bildirilmiştir. Elektrot performansı standart madde ile

deneyler tekrarlanarak kontrol edilmiştir. Elektrodun ömrü ise optimum pH' da hergün yapılan kalibrasyon eğrisi çalışması ile belirlenmiştir.

Gübredeki nitrat miktarının belirlenmesinde de kullanıldığı bildirilen elektrodun, ticari elektrotla %95 güven seviyesinde uygun sonuçlar verdiği bildirilmiştir.

Dadfarnia vd. (2002) yapmış oldukları çalışmada, sularda bulunan cıva ve metilcıvanın immobilize edilmiş 1,5-difenilkarbazon ve soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile ön deriştirilmesi ve tayini anlatılmıştır.

1,5-difenilkarbazon, sodyum dodesil sülfat kaplı alümina üzerine immobilize edilmiştir. Önerilen metotta numune (500-2000mL) pH'ı 0.1M amonyak ile 7'ye ayarlamıştır. 1,5-difenilkarbazon kaplı alümina kolon üzerinden çözelti akış hızı 20-60 mL/dakika olacak şekilde geçirilmiştir. Adsorbe edilen cıva 10 mL 1M HBr ile sıyrılmıştır. Hg(II) soğuk buhar tekniği ile direkt AAS'de ölçülmüştür. Metilcıvanın 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.



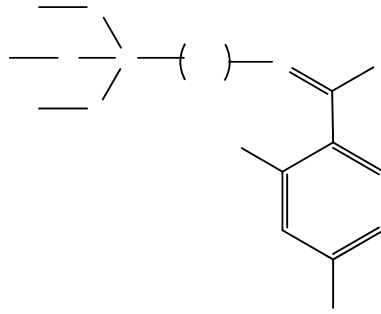
Şekil 2.5 1,5 difenilkarbazon

Kaynak sularında, deniz sularında ve kuyu sularında 1L çözelti için yapılan çalışmalarda ön deriştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. Matriks iyonlarından gelen hata % 3 civarında olarak tespit edilmiştir. Tayin limiti ise 0,11 µg/L olarak verilmiştir.

Goswami ve Singh (2002) yaptıkları çalışmada, silikajelin resasetofenon ile muamele edilmesi, yeni şelatlaştırıcı matriks sentezlenmesi ve metal iyonlarının üzerinde

tutunması ve alev atomik absorpsiyonu spektrometresi ile tayini konulu bir çalışma yayımlamışlardır.

Yapılan çalışmada, 3-aminopropil-trietoksisilan ile modifiye edilen silika jel resasetofenon ile bağlanarak yeni şelatlaştırıcı matriks hazırlanmıştır. Bu yapının doğruluğu, ^{13}C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi ve DRIFTS (Difüze Yansımali İnfrared Fourier Dönüşümlü Spektroskopi) ile tespit edilmiştir. 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 2.6 Resasetofenon-modifiye silika jelin yapısı

Metal iyonlarının zenginleştirilmesi için 2 farklı metot önerilmiştir. Birinci metot olan kolon prosedürüne göre, kolon 1,0 g resasetofenon ile muamale edilmiş silika jel ile doldurulmuş ve 2 M 50 cm³ HCl veya HNO₃ ile muamele edilmiş ve kolon 2 kez destile su ile yıkanmıştır. Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), veya Co(II) iyonlarını 0.0033-1 g/cm³ konsantrasyon aralığında içeren sulu çözeltiler optimum akış hızı ve pH' da kolondan geçirilmiştir. Kolon destile su ile yıkandıktan silika jel kolonda tutulan metaller 20-25 cm³ 3 M HCl veya HNO₃ ile sıyrılabilmiştir. Sıyırma çözeltisindeki metal iyonu konsantrasyonu direkt olarak FAAS ile ölçüm yapılarak tayin edilmiştir.

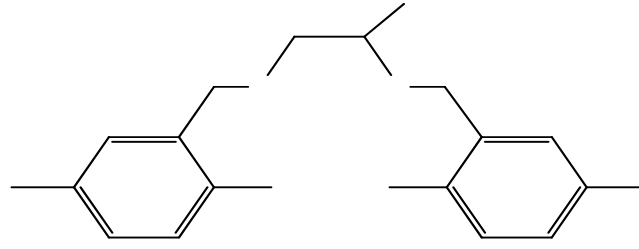
İyi sorpsiyon için optimum pH değerleri Cu, Pb, Fe, Zn, Co, Ni ve Cd için sırasıyla 6,0-7,5; 5,5-7,5; 5,0-7,0; 6,5-7,5; 6,0-7,5; 6,0-7,0 ve 6,0-7,5 olarak verilmiştir. Bu metal

iyonlarının sorpsiyon kapasiteleri, şelatlaştırma matriksi için 57,8-365,0 (x mol/g) aralığında olduğu belirtilmiştir.

İkinci metot olan yığın ekstraksiyonu metoduna göre ise, Ni(II), Fe(III), Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) veya Co(II) iyonlarını 0,0033-1 xg/cm³ konsantrasyon aralığında içeren 50 cm³ sulu çözeltilere optimum şartlarda 0,1 g resasetoenon modifiye edilmiş silika jel eklenmiş ve çözelti 30 dakika çalkalanmıştır. Modifiye silika jel süzülerek destile su ile yıkandıktan sonra 10-25 cm³ HNO₃ ile muamele edilmiş ve 30 dakika daha çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözelti süzölmüş, süzöntü alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçölmüştür. 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.

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

Alkan ve Kara (2003) yaptıkları çalışmada, N,N'-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 Diaminopropan (HBDAP) yeni ekstraktant kullanılmasıyla su numunelerinden manganın zenginleştirilmesi ve tayini çalışmıştır. N,N'-bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 diaminopropanın analitik özellikleri ve sentezi çalışmada araştırılmıştır. Bu çalışmanın, manganın zenginleştirilmesi, spektrofotometrik tayini ve çözöcü ekstraksiyonu için gerekli olduğu düşünölmüştür.

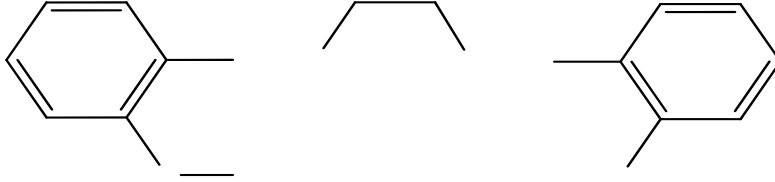


Şekil 2.7 N,N'-Bis(2-hidroksi-5-brom-benzil)1,2 Diaminopropan (HBDAP)

Aynı çalışmada, HBDAP kullanılmasıyla eser miktardaki Mn (II)'nin yüksek hassasiyetli, seçici ve hızlı spektrofotometrik tayini tarif edilmiş olup 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 kompleksin Beer yasasına uyduğu görülmüştür. 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 katyon değişimine dayanmakta olup kompleksin organik fazdaki stokiyometrik formülü $Mn_2H_2L_3$ olarak verilmiştir ve aynı zamanda 4 mol H^+ iyonunu su fazında serbest bıraktığı belirtilmiştir. Ekstraksiyon sabiti $\log K_{ex} = -18.7 \pm 0.03$ olarak hesaplanmıştır. Farklı mineral asit çözeltileri kullanılmasıyla organik fazdaki Mn(II) su fazına sıyrılmıştır. HNO_3 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 vd. (2003) yaptıkları çalışmada, Schiff bazı olarak (bis(2-metoksibenzaldehit)etilendiimin) kullanılmıştır ve su numunelerinde sislenim noktası ekstraksiyonundan sonra kromun atomik absorpsiyon spektrometresi ile türleme ve önderiştirilmesi çalışılmıştır. Cr^{3+} ve Cr^{4+} iyonları için hızlı ve hassas olan bu metod,

sislenim noktası ekstraksiyonu tekniğine dayanmaktadır. Cr^{3+} Schiff bazı ile hidrofobik kompleks oluşturmakta ve son olarak yüzey aktif maddeyle bağlanmaktadır.



Şekil 2.8 Bis(2-metoksibenzaldehyt)etilendiimin)

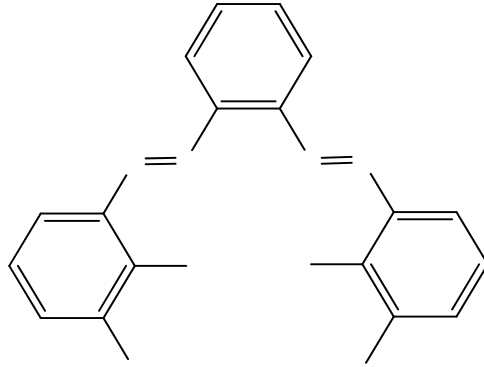
Sislenim noktası ekstraksiyonu için Cr^{+3} içeren 60 cm^3 numune, trinton X-114 (yüzey aktif madde) ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) bulunan behere eklenmiş ve pH=8,0'a ayarlanmıştır. Beher içerisindeki yüzey aktif madde Schiff bazıyla önceden karıştırılmış haldedir. Bu çözelti santrifüj ile fazlara ayrılarak yüzey aktif maddeye bağlanmış katı faz alınmış ve 1 mol/L HNO_3 ile çözülmüştür ve 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 tayini 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.

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

Metot, Ni^{2+} iyonlarının N,N' bis (3-metilsalisilden)ortofenilendiamin modifiye edilmiş oktadesil membran disk üzerinde zenginleştirilmesi ve tayini temeline dayanmıştır.

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



Şekil 2.9 N,N' bis (3-metilsalisilden)ortofenilendiamin

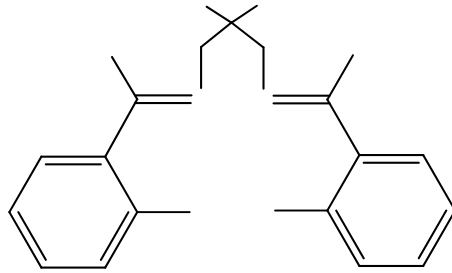
Ekstraksiyon basamağında ise; 2 mL pH= 7'deki tampon çözelti ve $10 \mu g Ni^{2+}$ içeren 100 mL örnek çözelti diskten geçirilmiştir. Daha sonra disk hava ile kurutulmuştur. Ekstraksiyon işleminden sonra nikel iyonları modifiye diskten, 2x5 mL 0,5M HNO_3 ile sıyrılarak ayrılmış ve nikel konsantrasyonu 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 vd. (2004) yaptıkları çalışmada, yeni Schiff bazı ile modifiye edilen oktadesil silika membran disk kullanılarak ultra eser miktardaki bakırın ayırma ve zenginleştirme işlemlerinden sonra indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ile tayini ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi çevre ile ilgili ve biyolojik numunelere uygulamışlardır.



Bu çalışmada, 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 çözeltisindeki ($25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ 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 yapılabilmiştir.



Şekil 2.10 (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 geri kazanım değerlerinde düşme gözlenmiştir. SBTD nin optimum kullanılması gereken miktarı 0-10 mg arasında araştırılmış ve geri kazanım sonuçlarına göre 5 mg SBTD (geri kazanım 100,1 %1,1 RSD) kullanılmasına karar verilmiştir. 2 μg Cu^{2+} 100 mL suda bakır iyonlarının geri kazanımına pH'ın etkisi 2-8 arasında araştırıldığında pH 4-8 arasında Cu^{2+} iyonlarının

H_3C

CH_3

H_3C

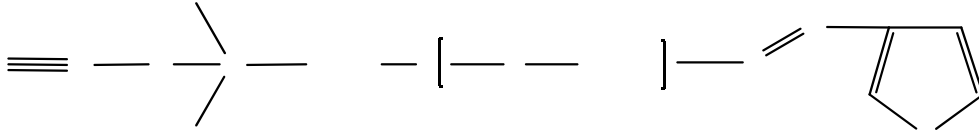
CH

N

N

geri kazanımı iyidir. pH >8 den sonra oktadesil silikanın disk üzerindeki hidroliz olasılığı nedeniyle dikkate alınmamıştır. pH <4 ise, ekstraksiyon veriminin düştüğü belirtilmiştir. Numune hacminin 2500 mL'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 vd. (2004) yapmış oldukları çalışmada, cıva(II)'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni katı faz ekstraksiyonu alifatik aminlerin silika jel üzerine immobilize edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 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.

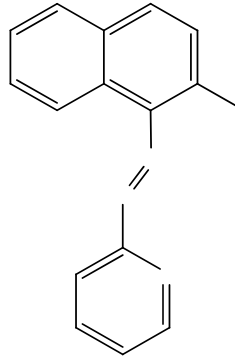


Şekil 2.11 -tiyofenkarboksialdehit silikajel yüzeyine monoamin, etilendiamin ve dietilaminle bağlanarak katı faz ekstraktörü (I-III) oluşturulması

Her bir aminden immobilize edilmiş silikajelin 20'şer gramı ile 40 mmol 2-tiyofenkarboksialdehit 100 mL etanolde çözünmüştür. 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 arsında geri kazanım yaklaşık %100 olarak bulunmuştur. Hg tutulması için Katı faz(I) ile (II)'de de çalışmanı 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 vd. (2004) yaptıkları çalışmada, alumina kolonu, su numunelerinde Nikelin zenginleştirilerek atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayinetmek üzere, sodyum dodesil sülfat (SDS) ve 1-(2-Piridilazo)-2- Naftol (PAN) ile modifiye edilmiştir.

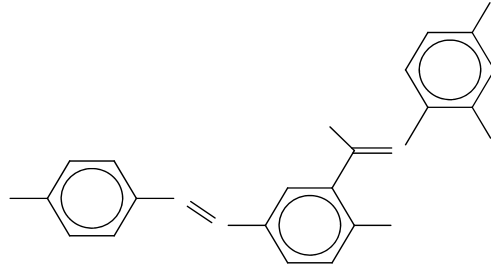


Şekil 2.12 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)

Bu metoda göre, 1500 mL su numunesinin pH'ı 2 M HNO_3 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 HNO_3 'nin ile akış hızı 2 mL/dakika olacak şekilde geçirilmesiyle alınmıştır. Sıyırma çözeltisindeki 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. 10 tekrar analiz ile bağıl standart sapma 40 ng/mL nikel seviyesi için; % 2,4 bulunmuştur. 3 tekrar deneye dayanarak tayin limiti 0,06 ng/mL olarak bulunmuştur. Atık ve mineral sularda nikel tayini bu metotla yapılmıştır

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



Şekil 2.13 ((4-nitrofenilazo)-N-(2',4'-dimetoksifenil)salisaldimin

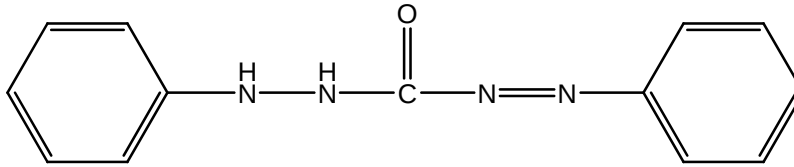
Bident bir ligant olan ve suda çözünmeyen bu Schiff bazının demir(III)'ünde içinde bulunduğu bazı geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturduğu ve pH'ın oluşan metal komplekslerinin kararlılığını etkilediği için önemli bir parametre olduğu ayrıca eklenmiştir. pH= 1-8 aralığında çalışmalar yapılmış ve pH= 4,5 iken geri kazanımın en yüksek olduğu saptanmıştır. Sıyırma işlemi için denenen çeşitli içinde geri kazanımın en çok 0,1 M EDTA ile sağlandığı anlaşılmıştır.

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.

Tüm deneylerde cam kolon (100 mm × 10 mm) kullanılmıştır. Kolona 1 g analsim zeolit konulmuştur. 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. Geri kazanım değeri >%99 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metot içme suyu numunelerinde ve nehir suyu numunelerinde denenmiş ve iyi sonuçlar alınmıştır.

Shishehbore vd. (2005) yapmış oldukları çalışmada, eser olarak bulunan bakır, naftalin üzerinde 1,5 difenil karbazon kullanılarak zenginleştirilmiştir.

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



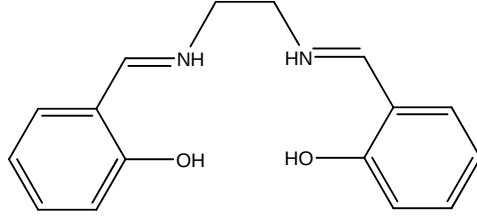
Şekil 2.14 1,5 difenilkarbazon

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 ardından 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. Kompleksin absorbansı 542 nm’de ölçülmüştür.

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. Naftalin kristali üzerinde ölçülen bakır pH=6,5-8 arasında en fazla bulunmuştur. Deneysel sonuçlara göre optimum çalkalama süresi 2,5 dakika bulunmuştur. 10-450 mL 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 absorpsiyon 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 bu metod standart su numunelerine de uygulandığında bakırın geri kazanımı yüksektir.

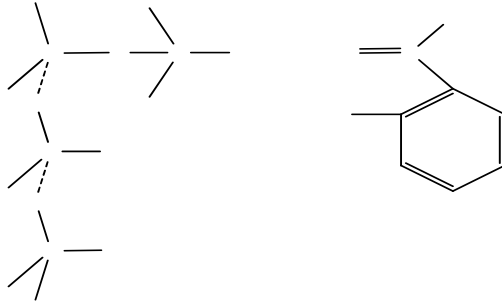
Mohammedhosseini vd. (2006) eser miktardaki kurşun(III)'ü Schiff bazı modifiye edilmiş oktadesil membran disk ile katı faz ekstraksiyonu yapılmasıyla alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini konusunda çalışmışlardır. Eser miktarlarda bulunan kurşunun sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi 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. $10 \text{ }\mu\text{g Pb}^{2+}$ içeren pH= 4 de 500 mL örnek çözelti membran diskten geçirilmiştir. Ekstraksiyon tamamlandığında disk hava geçirilerek kurutulmuştur. Adsorplanan kurşun alev ile uyumlu ve alev sinyali 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 2.15 N,N'-disalisilidenetilendiamin (NNDED)

Hamed vd. (2006) yaptıkları çalışmada, 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 K_d 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.

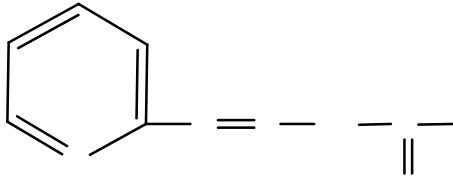


Şekil 2.16 N propilsalisilaldimin (1E11) ile modifiye edilen silikanın gösterimi

20 mg N-propilsalisilaldimin (1E11)'nin 25 mL 10 µg/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 değiştirici 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 sıyrılmıştır. Zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. Standart solvent ekstraksiyon metodu (APDC/MIBK) ile alınan sonuçlar ile metodun verileri karşılaştırılmıştır.

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



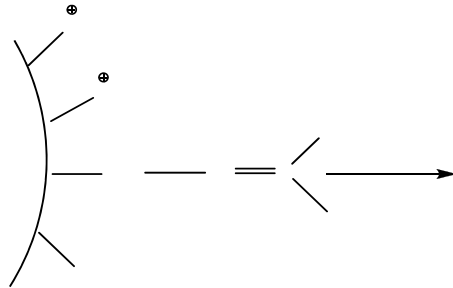
Şekil 2.17 piridin-2-karbaldehit tiyosemikarbazon (PCTSC)

Çalışmada, Cr (III) ve Fe(III) elementlerinin büyük hacimlerde su numunelerinden önderiştirilmesi için uygun bir kolon zenginleştirme metodu araştırılmıştır. Tiyosemikarbazon genellikle şelatlaştırıcı madde olarak metallerle, kükürt ve hidrazin azot atomları ile bağlandığı çalışmada belirtilmiştir. 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 numuneleri çalışılmadan 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 çözeltisinin çeşidi, numune hacmi, akış hızı gibi çeşitli analitik parametreler verimli analit ekstraksiyonu için araştırılmıştır. Fe (III) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanım 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 $\mu\text{g/L}$ 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 vd. (2006) yapmış oldukları çalışmada, dimetil sülfoksitle alüminanın modifiye edilerek Hg^{2+} ayrılması ve zenginleştirilmesi ve 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 belirtilmiştir. 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.



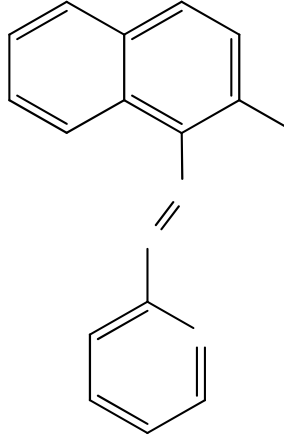
Şekil 2.18 İnorganik cıva (II)'nin DMSO modifiye edilmiş alümina ile bağlanmasının gösterimi

Zheng vd. (2006) yaptıkları çalışmada, su numunelerindeki antimonun Sb^{+3} ve Sb^{+5} olarak titanyum dioksit ile ön deriştirilmesi ve atomik absorpsiyon akış enjeksiyon hidrür sistemi ile tayini için çalışmışlardır. Kirli olmayan sularda antimon konsantrasyonu $1\mu\text{g/L}$ 'den daha küçük değerde olması beklenir. Bu düşük konsantrasyonu ölçebilmek için ön deriştirme işlemi kullanılmıştır. Sb^{+3} , Sb^{+5} 'den 10 kat daha toksik etki göstermektedir. Bu çalışmada TiO_2 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 deriştirmesi 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 vd. (2007) 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 kaçınmak amacıyla ve 2 mL % 10 (w/v) hidroksilamin klorür çözeltisi ise, $Mn(II)$ 'nin $Mn(III)$ 'e yükseltgenmesini engellenmek amacıyla eklenmiştir. 50 mL'ye seyreltilen çözelti, akış hızı 1 mL/ dakika olacak şekilde 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile modifiye edilen mikrokristalen kolondan vakum sistemi yardımıyla geçirilmiştir.



Şekil 2.19 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)

OH

Kolon ilk önce deiyonize su ile daha sonra 10,0 mL dimetil formamid ile Mn(II)-PAN/naftalen kompleksinin çözünmesi için yıkanmıştır. Mangân hava-asetilen alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

200 mL sulu çözeltiden yaklaşık 1 µg mangân 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 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür bölge ışınlarıdır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Bu yöntem 1955'den sonra kullanılmaya başlanmıştır.

Herhangi bir uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısının (N_i), temel enerji düzeyindeki atom sayısına (N_o) oranı **Boltzman eşitliği** ile verilir.

$$N_i / N_o = P_i / P_o e^{-E_i/kT}$$

P_o = Temel enerji düzeyinin istatiksel ağırlıkları

P_i = Uyarılmış enerji düzeyinin istatiksel ağırlıkları

k = Boltzman sabiti

T = Mutlak sıcaklık

E_i = Uyarılma enerjisi

Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir. Yani absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışımayı absorblaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu neden ile atomların absorpsiyon ve emisyon spektrumları dar hatlardan oluşmuştur. AAS her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve

ışımının dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımanın dalga boyuna eşit olduğu hat seçilir.

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.

3.1.1 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.

3.1.1.1 Atomik absorpsiyon için kullanılan ışık kaynakları

Şekil 3.1’de görülen oyuk katot lambası atomik absorpsiyon sistemlerinde en çok tercih edilen lambalardır. Bu lamba, düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Lamba silindir 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 ışıma yapacaktır. Yani hangi elementin analizi yapılacak ise, o elemente ait oyuk katot lambası kullanılmalıdır.



Şekil 3.1 Oyuk katot lambası

Oyuk katot lambası dışında AAS’de kullanılan diğer bir lamba da elektrotsuz boşalım lambasıdır. 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.

3.1.1.2 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 3.1’de AAS’de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazların sıcaklıkları görülmektedir.

Çizelge 3.1 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.

3.1.2 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 absorbans 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 atomlaştırmalarda örnek çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması 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, ısısal 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. Çözeltiye indirgeyici bir reaktif (Sn²⁺) eklenerek cıva iyonu cıva metaline indirgenir. Çözelti içerisinde sabit hızla hava geçirilerek cıva buharı kuartz camdan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir.

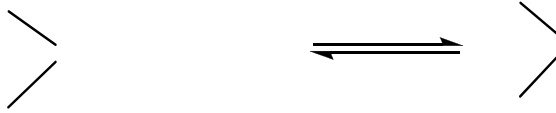
3.2 Şelatlar

Şelatlar; metal iyonu ile bağ yapabilecek en az iki atomu bulunan ligandlar (bidentat veya polidentat) ile metal iyonlarının oluşturduğu halkalı kompleks yapılara denir. Ligand molekülü üzerinde bulunan Oksijen, azot, kükürt ve bazı diğer elementler bu rolü oynarlar. Metal atomuna bağlanacak tek bir atom taşıyan ligandlara monodentat; metal atomuna bağlanacak iki atom taşıyan ligandlara ise bidentat liganlar denir. Üç, dört veya daha fazla atomu, metal iyonu ile koordinasyona giren ligandlar ise polidentat ligandlar olarak adlandırılır. Kompleks oluşturabilecek bir reaktifin üzerinde bulunan aktif gruplardan bir tanesi genellikle hareketli bir hidrojen atomu bulundurmaz, ikincisi ise (üçüncü ve diğer gruplar) asidik veya bazik gruplar olabilir. Şelat etkisi kompleks oluşum sabitlerini çok fazla etkiler, tek dişli ligandların kompleks oluşum sabitleri iki

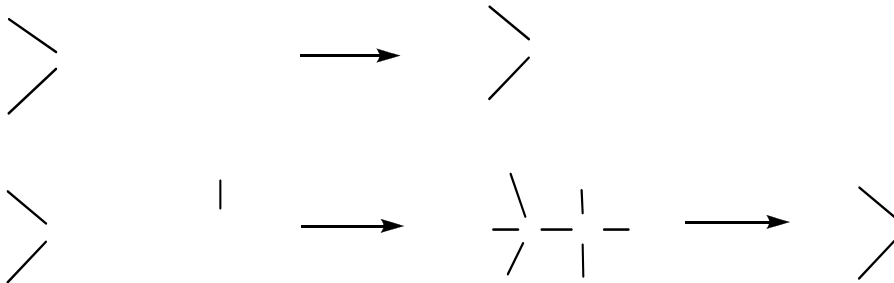
dişlilerin oluşum sabitlerinden en az bin kez daha küçük ölçülmüştür. Ligand molekülünde koordinasyona katılacak diş sayısı arttıkça kompleksin kararlılığı ve oluşma kinetiği artar. Şelatlar eser elementlerin zenginleştirilmesi için kullanılan yaygın bileşik sınıflarından birisidir. Bu amaçla oldukça çok kullanılan reaktifler arasında ditizon, ditiyokarbamat, 8-hidroksikinolin, 8-merkaptokinolin verilmektedir.

3.2.1 Schiff bazları

Schiff bazları, karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağını oluşturur. Oluşan bu azot çifte bağına 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 katılabilen gruplar ise, azometin bileşiği o kadar kararlıdır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürür. Bu yüzden azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde ortamın pH'ı çok etkilidir. Reaksiyonların pH'a bağlılığını şekilde verilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak reaksiyonda da verildiği gibi protonun fazlasından kaçınılmalıdır.

1. eşitlikte görüldüğü gibi H^+ iyonu reaksiyonu sağa kaydırır ve verimi düşürür. Her Schiff bazının kendini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerinin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu pH'dan uzaklaşırsa Schiff bazı hidroliz olup kendini oluşturan bileşenlere ayrılabilir.

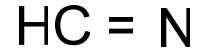
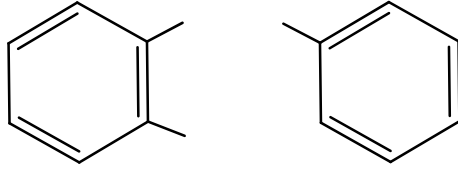
Schiff bazları ilk defa 1860'da alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır.

Schiff 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.

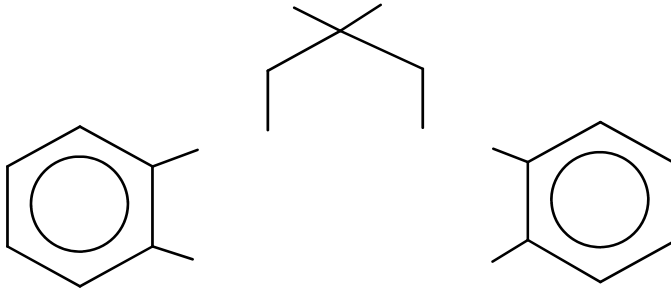
Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması koordinasyon kimyasında yeni bir çalışma alanı açmış ve analitik kimyada metal katyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için yeni yöntemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Schiff bazları 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 yapılara uygun olarak hazırlanabilmesidir. Örneğin;

ON tipinde,

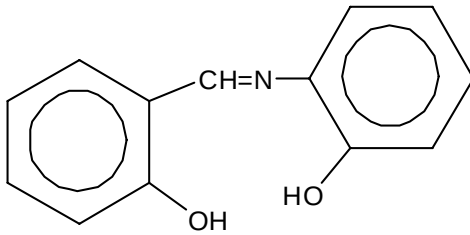


ONNO tipinde,



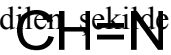
N-Salisiliden

ONO tipinde,



N - Salisiliden - 2 - hidroksi anilin

ligandlardır. Reaksiyonda da görüldüğü gibi Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seçilerek, donör atomlarının geometrisi istenilen edilebilir şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Tüm bu nedenlerden dolayı Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında 75 yıldır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.



3.3 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, maskeleme ve bileşenleri basitçe ayırma işlemidir. Numuneye hangi ön işlemin uygulanacağını belirlenmesi, 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 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.

Literatürde çeşitli tayin metotlarının uygulanmasından önce yapılan değişik ön zenginleştirme işlemlerine çok sık rastlanır. Çoğu zamanda bu literatürlerin oluşmasında, tayin yönteminden daha çok, ön zenginleştirme işlemi önemli rol alır.

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

3.3.2 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 çözeltideki 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.

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

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

qs << Qs ve qc << Qc olduğunda Qs ve Qc genellikle sırasıyla numunenin toplam kütlesine ve zenginleştirilmiş kütleyle eşit alınır.

$$R = \%100 \text{ ise, } K = \frac{Qs}{Qc} \text{ olur.}$$

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

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

$$X(\%) = \frac{qc}{R.Qs} \times 100$$

3.3.3 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 3.2 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

3.3.3.1 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 birbiriyle 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 3.3 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
karbondiklorür	1,59	77	2,2	0,1
Kloroform	1,50	61	4,8	1,0
Sikloheksan	0,78	81	2,0	0,01
Sikloheksanon	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
Hekzan	0,66	69	1,9	0,02
1-heksanol	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
Meztil 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 ;

- Devamlı ekstraksiyon: Ekstraksiyon reaktifinin analizi yapılan çözeltinin içerisinde devamlı akması ile yapılır.
- 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.

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.

3.4 Demir Ve Kobalt Tayininin Önemi

Eser elementler, özellikle metaller insan metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. Bunların yüksek dozları toksik etki göstermesine rağmen belli değerin altındaki miktarları ise canlı metabolizmasında görev almaktadır. Çevre analizlerinde, atık su ve toprak analizlerinde de eser element tayininin hassas olarak yapılması bu nedenle önemlidir. Günümüzde ICP-MS gibi gelişmiş cihazlar bu metalleri hassas olarak analiz edebilmektedir. Ancak, eser miktarları analiz edebilecek alternatif yöntemler araştırılmaya devam edilmektedir.

3.4.1 Demir tayininin önemi

Demir, organizmalar için esansiyel ve çok yararlı bir elementtir. İnsan ve hayvan kanında çok önemli görevi olan demir, eksikliğinde insanda kansızlığa sebep olur.

Demirin fazlası ise canlıda toksik etki göstermektedir. Yüksek dozda demir mide bulantısı, kabızlık ve kusmaya sebep olabilir. Yetişkin bir erkek yiyeceklerden diyet yoluyla günde 13,2 mg, yetişkin bir kadın ise 10,0 mg almaktadır. Bu nedenle demirin kantitatif tayini hassas bir metotla yapılması önemlidir.

3.4.2 Kobalt tayininin önemi

Kobalt vucüttaki esansiyel elementlerden biridir. Havada, toprakta, suda ve besin maddelerimizde esansiyel olarak bulunur. Kobalt kimya endüstrisinde de birçok alanda kullanılmaktadır. Boya ve mürekkep kurutma işlevi buna örnek verilebilir.

Kobaltın eser miktarı, B12 vitamininin bir parçası olarka çalıştığından insan metabolizması için gereklidir. Çok yüksek konsantrasyonları toksik olmasına karşın, hamile bayanlardaki kansızlıkta kobalt kullanılır. İnsan ve hayvan sağlığındaki toksik etkileri ise: alerji, cilt sendromları, sindirim sistemi iritasyonları olarak sıralanabilir.

Tüm bu nedenlerden dolayı gıdalarda ve içme sularındaki kobalt miktarını tespit edebilmek önemli bir hal almıştır. içme sularında (0,1-5µg/L) çok düşük konsantrasyonlarda kobalt bulunur. Bu nedenlerden dolayı kobalt miktarını tespit etmek için alt tayin sınırı düşük, hassas metotlara ihtiyaç vardır. Günümüzde ICP-MS, elektrokimyasal yöntemler ve AAS gibi birçok metot kobal tayininde kullanılmaktadır. Ancak AAS metodunun alt tayin sınırı ICP-MS kadar düşük değildir. Önderiştirme ile kobaltın AAS ile tayini ICP-MS metoduna alternatif bir metot olarak düşünülebilir.

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1 Kullanılan Cihazlar

- Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (GBC AVANTA)
- pH metre (Thermo Orion model 720)
- Magnetik Karıştırıcı (CHILTERN HS31)
- Analitik Terazî

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

4.2 Kullanılan Kimyasallar

Hazırlanan çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler çizelge 4.1’de verilmiştir

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bidestile su Elga Pure Lab marka bidestile su cihazı ile elde edilmiştir.

4.3 Kullanılan Çözeltiler

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan kimyasal maddeler	Firma	Saflık dereceleri
Salisilaldehit	Fluka	%98
Kloroform	Merck	%99
Sodyum hidroksit	Merck	%99
Nitrik asit	Merck	%64
Fosforik asit	AKS	%85
Asetik asit	Fluka	%99
Sodyum Bor Hidrür (NaBH ₄)	MERCK	
Metanol (CH ₃ OH)	SIGMA-ALDRICH	%99
Tris amin	Merck	%99
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , 1000 ppm standart çözeltileri	Merck	%99

4.3.1 pH: 3,0-9,0 Fosfat tamponu

Deneylerde kullanılan tampon çözelti olarak Çizelge 4.1’de verilen ortofosforik asitten 0,1 M hazırlanarak bir behere alındı. Beher kalibre edilmiş bir pH-metre yanında karıştırıcı üzerine alındı. Çözeltinin pH’sı istenilen değere gelinceye kadar Çizelge 4.1’de verilen sodyum hidroksitten hazırlanan 1M çözelti ile uygun miktarda ilave edildi. İstenilen pH’ya gelen çözelti 100mL’lik balon jojeye alındı. Hacmine bidestile su ile tamamlandı.

4.3.2 Stok çözeltilerin hazırlanması

Kalibrasyon ve deney çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 4.1’de verilen Fe²⁺, Co²⁺, standartlarından gerekli miktarlarda alınarak 1ppm 10ppm ve 100ppm’lik stok çözeltiler hazırlandı.

4.3.3 Trensals'ın sentezi

Tris-N,N,N' (salisiliden)-2-amino trietilamin hazırlanırken stokiyometrik oranı 3:1 alınarak salisilaldehit ve Tris(2-amino trietil)amin metanol içerisinde çözölerek birbirii ile karıştırılmıştır. Ürün meydana geldikten sonra metanolde bir kez kristallendirilip, süzölüp kurutulmaya bırakılmıştır

4.3.4 Trensals çözeltileri ve indirgenmiş Trensals çözeltileri

Trensals'dan gerekli miktarda tartılarak 100 mL balon jojeye konuldu. Kloroform ile hacim tamamlandı. Farklı derişimlerdeki Schiff bazı çözeltileri hesplanarak hazırlandı. İndirgenmiş Trensals çözeltileri yine aynı yöntemle hazırlanarak kullanılmıştır.

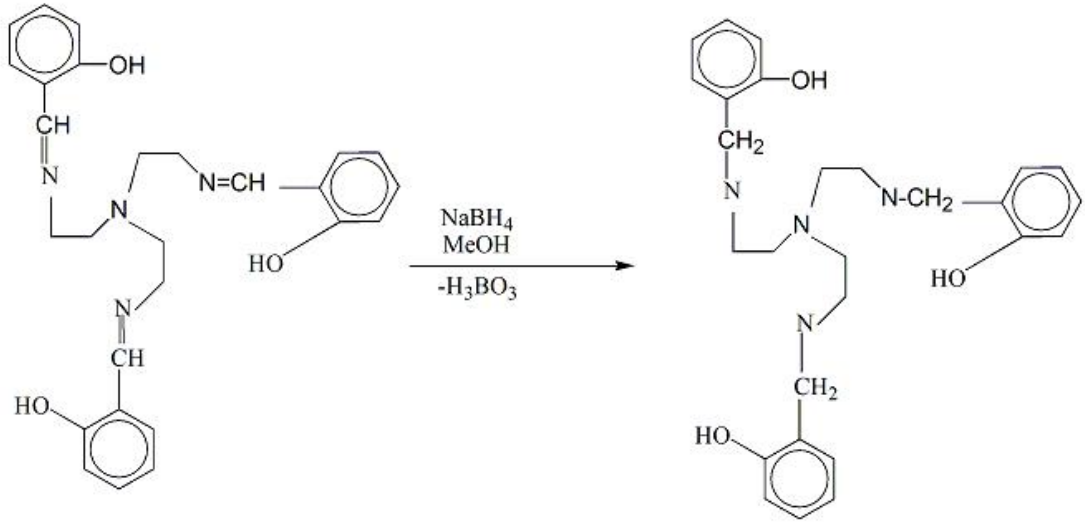
4.3.5 1,0 M Nitrik asit çözeltisi

Sıyırma basamağında kullanılan nitrik asit çözeltisi hazırlanırken çizelge 4.1'de verilen nitrik asitten otomatik pipetle 7,15 mL 100 mL'lik balon jojeye alındı. Saf su ile hacim tamamlandı.

4.3.6 pH: 3,0-9,0 Asetat tamponu

Deneylerde kullanılan tampon çözelti olarak çizelge 4.1'de verilen asetik asitten 0,1 M hazırlanarak bir behere alındı. Beher kalibre edilmiş bir pH-metre yanında karıştırıcı üzerine alındı. Çözeltinin pH'sı istenilen değere gelinceye kadar çizelge 4.1'de verilen sodyum hidroksitten hazırlanan 1M çözelti ile uygun miktarda ilave edildi. İstenilen pH'ya gelen çözelti 100 mL'lik balon jojeye alındı. Hacmine bidestile su ile tamamlandı.

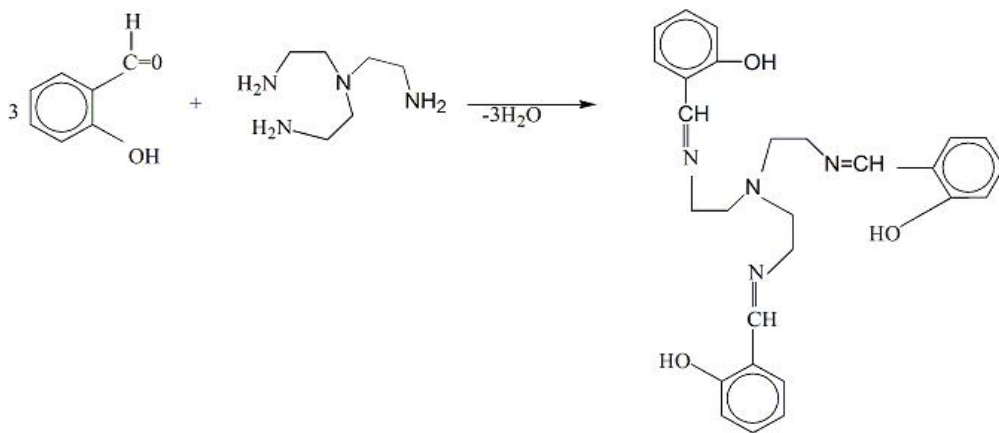
4.3.7 Trensalsın indirgenmesi



Şekil 4.1 Trensalsın indirgenmesi

Şekil 4.1’de trensalsın indirgenme reaksiyonu bulunmaktadır. Uygun miktarda tartılan Trensals metanol içerisinde çözünmüştür. Bu çözelti içine sodyumborhidrür eklenmiştir. Kristellendirme yine metanol içerisinde gerçekleştirilmiştir. Süzülüp kurutulan indirgenmiş Trensals vakum etüvünde saklanmıştır.

4.4 Yöntem



Şekil 4.2 Trensals’ın sentezi

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi yedi dişli bir ligand olmasına rağmen ortada bulunan azot atomunun sterik engelinden dolayı diş olarak davranması oldukça zordur. O yüzden, yukarıda molekül formülleri verilen ligandlar altı dişli gibi davranır ve üzerinde bulunan üç tane fenolik gruptan dolayı özellikle +3 yüklü metal iyonları için iyi bir kompleksleştirici olmasına karşın, +2 yüklü metal iyonları içinse iyi bir kompleksleştirici değildir. Çünkü +2 yüklü iyonlar ile fenolik hidroksitten iki tanesi kovalent bağ oluşturduğunda üçüncüsü açıkta kalacaktır. Bunun yanı sıra schiff bazları bilindiği gibi kuvvetli ligandlar sınıfında olup kuvvetli kristal alan yarılması verdiklerinden Fe(II), Co(II) gibi iyonlar ile koordinasyona girdiklerinde, bu iyonları Fe(III), Co(III) haline gelmeye zorlarlar ve sonuçta kararlı Fe(III), Co(III) kompleksleri oluşur.

Komplekslerin etrafındaki örgü, organik olduğundan CHCl_3 , brombenzen, klorobenzen gibi polar organik çözücülerde az da olsa çözünürler. Dolayısıyla +2 ve +3 yüklü iyonların karışık bulunduğu bir ortamda özellikle demir iyonları hangi halde bulunursa bulunsun, trensal ile tepkimeye sokulduktan sonra oluşacak kompleks trensal-Fe (II) kompleksidir. +2 yüklü metal iyonları ki, en çok rastlanan bunlardır. Kompleksleşmeden ortamda kalırlar. Bu durumda çözelti CHCl_3 veya brombenzen gibi polar organik çözücü ile çalkalanırsa sadece Fe(III) ve varsa Co (III) karışımdan organik faza çekilebilir. Organik faz uygun derişimde asit çözeltisi ile sıyrılırsa ön deriştirme amaçlı da kullanılabilir. Burada, yükseltgenme tepkimelerinin kinetiği tam olarak bilinmediği için çalkalama süresinin ne kadar olacağı çalışmada belirlenmiştir. Ancak şimdiye kadar yapılan çalışmalarda bu olayın kantitatif olduğuna dair gözlemler mevcuttur. Burada tek bilinmeyen, kompleks oluşumlarının denge derişimleridir. Denge derişimlerinde kompleksin az olması amaca uygun olmamıştır. Fakat, dört dişli ligandlarla +2 yüklü metal iyonlarının deriştirilmesi başarılı olmuştur. Gerktiğinde Schiff bazlarının indirgenmiş hali de aynı şekilde araştırılmıştır.

Bu yüzden, tasarlanan çalışmada öncelikle, ön deriştirmeye ve kantitatif tayine pH, organik çözücü cinsi, çalkalanma süresi, sıyırma basamağındaki asit derişimi ve kompleksleştirici ligand derişiminin etkisi araştırılmıştır. 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 çözeltiye 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. 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.

Deneyin yapılışı:

Sıvı sıvı ekstraksiyon basamağında erlene,

- 1ppm Fe^{2+} veya Co^{2+} standart çözeltilerinden 2,5 mL,
- pH= 3,0-9,0 fosfat tamponundan 2,5-25 mL,
- 2×10^{-3} M Schiff bazı veya indirgenmiş Schiff bazı çözeltisinden 5-25
- Kloroformdan 5-25 mL eklenerek
- Bidestile su ile su fazı hacmi 25-250 mL'ye tamamlanmıştır.

Erlen içerisine 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, sulu faz metal içeriği AAS ile tayin edilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Trensall ile Yapılan Çalışmalar

5.1.1 Tampon ve pH etkisi

Çalışmaya başlarken öncelikle demir ve kobalt iyonlarının geri kazanımına tampon etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla çeşitli pH'larda, bölüm 4.3.6'da anlatıldığı şekilde hazırlanan asetat tamponu ile çalışılan su fazlarının pH'ları farklı pH'lara tamponlanmıştır. Aynı çalışma bölüm 4.3.1'de anlatıldığı gibi hazırlanmış olan fosfat tamponu ile tekrarlanmıştır. pH'ları birbirinden farklı olan, Fe^{2+} veya Co^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden bu iyonların geri kazanımı pH'lara karşı grafiğe geçirilmiştir.

Tüm pH deneylerinde 25,0 mL tampon üzerine 1,0 ppm 10,0 mL Fe(II) veya Co(II) çözeltisi eklenmiştir ve su fazı bidestile su ile 250,0 mL ye tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.4'deki şekilde hazırlanan 2×10^{-3} M Schiff bazı (trensall) çözeltisinden 25,0 mL ve kloroformdan 25,0 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Fe(II) veya Co(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Fe(II) veya Co(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1,0 M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Fe(II) veya Co(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

pH=12,0 olduğu zaman kullanılan metaller hidroksiti oluşarak $\text{M}(\text{OH})_2$ şeklinde çökme tehlikesi bulunduğundan bu pH'da çalışma yapılmamıştır.

5.1.1.1 Demir(II) geri kazanımına tampon ve pH etkisi

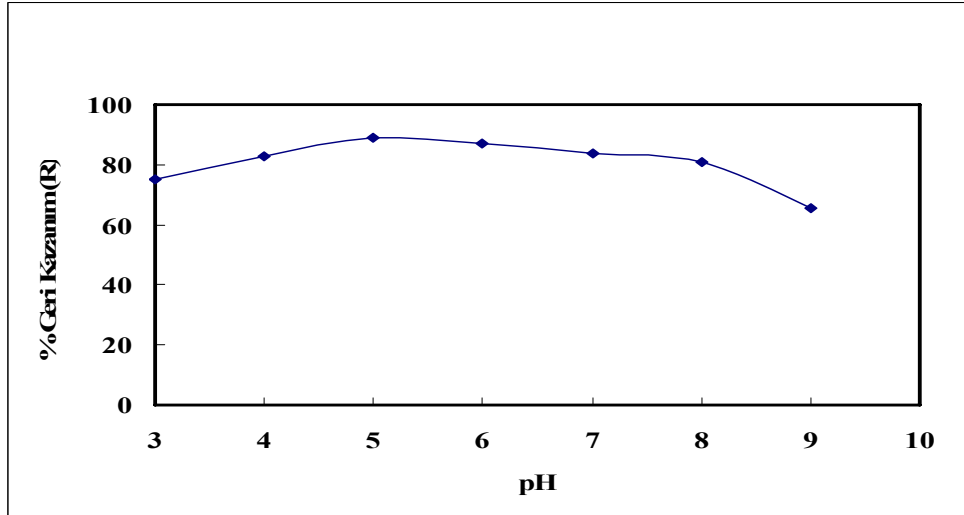
Demir (II) iyonunu, pH'sı 3,0-9,0 aralığında olan sulu çözeltilerden Trensall çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden demir(II) iyonunun geri kazanımına tampon ve bu tampondaki pH etkisi araştırılmış, en yüksek geri kazanıma çözelti pH=5,0'a tamponlandığında ulaşılmıştır.

Fosfat tamponu ile ulaşılan geri kazanım değerlerinin asetat tamponundan daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

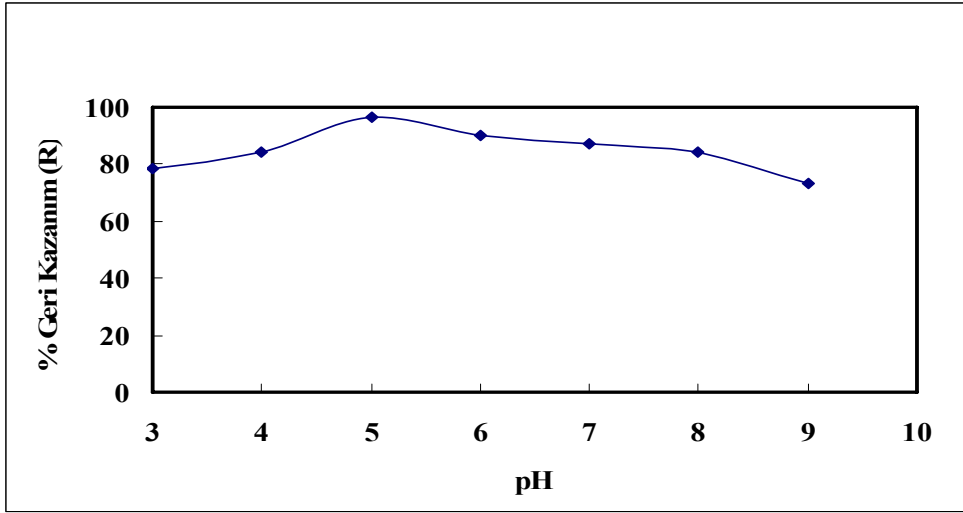
Çizelge 5.1 Farklı tamponlarda pH'a karşı demir(II) geri kazanımları

	Asetat Tamponu			Fosfat Tamponu		
pH	% Geri kazanım	Standart sapma	% 95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$	% Geri kazanım	Standart sapma	% 95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
3,0	75,0	1,7	75,0±4,1	78,3	2,6	78,3±6,6
4,0	82,6	3,0	82,6±7,4	84,2	3,4	84,2±8,6
5,0	89,2	1,0	89,2±2,4	96,7	1,0	96,7±2,6
5,5	87,3	1,4	87,3±3,5	89,8	1,3	89,8±3,3
6,0	83,5	3,1	83,5±7,7	87,4	2,8	87,4±7,1
7,0	80,7	1,2	80,7±3,0	84,2	2,7	84,2±6,8
8,0	65,4	4,0	65,4±10,0	73,5	2,8	73,5±7,1
9,0	75,0	1,7	75,0±4,1	78,3	2,6	78,3±6,6

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



Şekil 5.1 Demir geri kazanımına pH'ın etkisi (asetat tamponu)



Şekil 5.2 Demir geri kazanımına pH'ın etkisi (fosfat tamponu)

5.1.1.2 Kobalt(II) geri kazanımına tampon ve pH etkisi

Tüm pH deneylerinde 25,0 mL tampon üzerine 1,0 ppm 10,0 mL Co(II) çözeltisi eklenmiştir ve su fazı bidestile su ile 250,0 mL ye tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.4 'deki şekilde hazırlanan 2×10^{-3} M Schiff bazı (Trensal) çözeltisinden 25,0 mL ve kloroformdan 25,0 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Co(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Co(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1 M nitrik asit kullanılmıştır. Yukarıda belirtilen işlemler pH 3,0-9,0 aralığında da tekrarlanmış ve AAS ile yapılan analizde kobalt iyonlarının yukarıda anlatılan metot ile geri kazanımının mümkün olmadığı tespit edilmiştir. Bu yüzden kobalt(II) iyonunun tasarladığımız metot ile geri kazanımı mümkün olmamıştır.

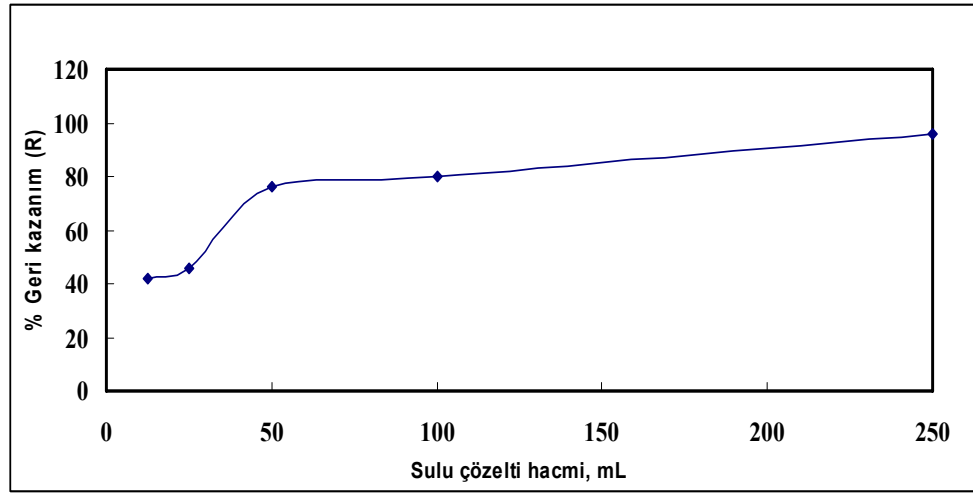
5.1.2 Sulu çözelti hacminin etkisi

Demir(II) iyonları geri kazanımı için sulu faz hacminin etkisi araştırılmıştır. Bunun için 12,5 ; 50 ; 100 ve 250 mL değişen sulu faz hacimlerinde sabit pH (5,0)'da çalışılmış ve en yüksek geri kazanma verimi sulu faz hacminin 250 mL olduğunda elde edilmiştir. Bu sonuca göre zenginleştirme katsayısının demir(II) iyonu için 25 olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.2 Çözelti hacmine karşı demir(II) geri kazanımları

Sulu çözelti, mL	% Geri kazanım	Standart sapma	% 95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	42,4	4,6	42,4±11,5
25,0	46,4	2,2	46,4±5,5
50,0	76,7	1,7	76,7±4,1
100,0	80,5	1,5	80,5±3,7
250,0	96,8	1,0	96,8±2,6

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



Şekil 5.3 Demir geri kazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi, 12,5 mL, 25,0 mL, 50,0 mL, 100,0 mL ve 250,0 mL bidestile su içerisine 10,0 mL 1,0 ppm demir(II) ilave ettiğimizde en yüksek geri kazanıma 250,0 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır.

5.1.3 Trensall derişiminin etkisi

Demir(II)'nin geri kazanımı için en uygun Trensall derişimi araştırılmıştır. Trensall çözeltileri, derişimi $10^{-2}M$, $2 \times 10^{-3}M$, $10^{-3}M$, ve $10^{-4}M$ olacak şekilde kloroformda hazırlanmıştır. Bu derişimlerden demir(II) için en yüksek geri kazanım sağlayan seçilmiştir.

Demir(II) için en yüksek geri kazanıma ulaşılan pH olan pH 5,0'de fosfat tamponu eşliğinde çalışmalar yapılmıştır. Yine en yüksek geri kazanım değerine ulaşılmış olan

sulu faz hacmi (250,0 mL) seçilmiştir. 25,0 mL pH 5,0 fosfat tamponu üzerine 10,0 mL 1,0 ppm Fe(II) çözeltisi eklenmiş sulu faz hacmi bidestile su ile 250,0 mL' ye tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.4 'deki şekilde hazırlanan çeşitli derişimlerdeki Trensalsal çözeltisinden 25,0 mL ve kloroformdan 25,0 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Fe(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Fe(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1,0 M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Fe(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir

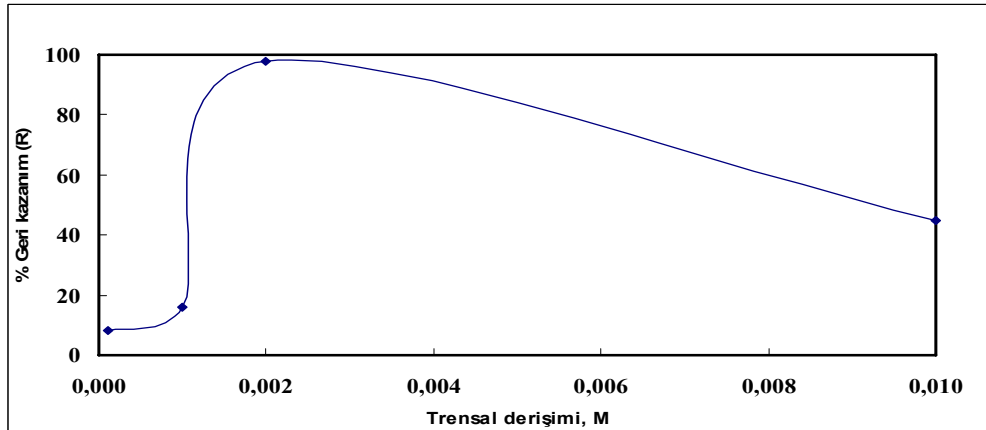
En yüksek Fe(II) geri kazanımlarına Schiff bazı derişimi $2,0 \times 10^{-3}$ M olduğunda ulaşılmıştır.

5.1.3.1 Trensalsal derişiminin demir(II) geri kazanımına etkisi

Çizelge 5.3 Schiff bazı derişimlerine karşı demir(II) geri kazanımları

Schiff bazı derişimi, mol/L	% Geri kazanım	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	8,0	4,2	8,0±10,4
0,0010	17,7	1,4	17,7±3,4
0,0020	97,8	0,6	97,8±1,4
0,0100	46,8	4,0	46,8±10,0

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



Şekil 5.4 Demir(II) geri kazanımına Schiff bazı derişiminin etkisi

Şekil 5.4’de görüldüğü en yüksek demir geri kazanımına Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} M iken ulaşılmıştır. Schiff bazı derişimi 2×10^{-3} M’den daha küçük ve daha büyük olduğunda geri kazanım azalmıştır. 2×10^{-3} M’den daha büyük Schiff bazı derişimlerinde çalışılan şartlarada çökme meydana gelmiştir.

5.1.4 Yabancı iyon etkisi

Yabancı iyonların (alüminyum, bakır, çinko ve mangan) 10 kat ve 100 kat olarak bulundukları ortamlardan demir(II) geri kazanımına etkileri araştırılmıştır.

Tampon çözeltilerden 25 mL alınarak üzerine 10 mL 1ppm Fe çözeltisi, 10 mL yabancı iyon etkisi araştırılacak iyon göre ayı ayrı 10 ve 100 ppm alüminyum, bakır, çinko veya mangan eklenmiş su fazı hacmi 250 mL’ye bidestile su ile tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.4’deki şekilde hazırlanan 2×10^{-3} M Schiff bazı çözeltilerinden 25 mL ve kloroformdan 25 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Fe(II) kompleks oluşturması sağlanmıştır. Fe(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1M nitrik asit kullanılmıştır. Çözeltideki demir FAAS ile tayin edilmiştir. Yabancı iyon konsantrasyonunun artmasıyla geri kazanımın azaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar çizelge 5.4’de verilmiştir.

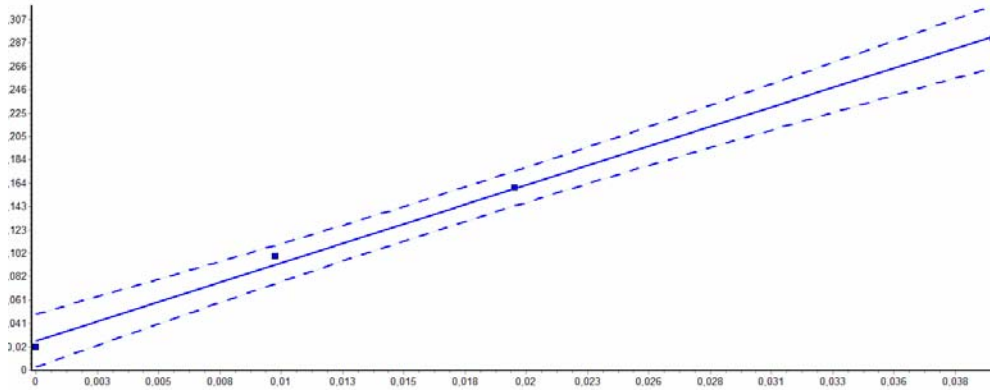
Çizelge 5.4 Fe(II) geri kazanımına yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	10 kat yabancı iyon için 2×10^{-3} M trensals ile yapılan çalışmada Fe^{2+} % geri kazanımı	10 kat yabancı iyon için 4×10^{-3} M trensals ile yapılan çalışmada Fe^{2+} % geri kazanımı	100 kat yabancı iyon için 2×10^{-3} M trensals ile yapılan çalışmada Fe^{2+} % geri kazanımı	100 kat yabancı iyon için 4×10^{-3} M trensals ile yapılan çalışmada Fe^{2+} % geri kazanımı
Al	84,9	85,2	80,1	83,3
Cu	88,9	87,5	87,8	85,8
Zn	91,6	90,8	90,2	88,7
Mn	85,5	83,8	76,4	75,2

5.1.5 Alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırının belirlenmesi

Çizelge 5.5 Trensall ile demir (II) tayininde alt tayin sınırı

Su fazındaki Fe miktarı, ppm	Absorbans	% Geri kazanım	Standart sapma	%95 G.S’de analiz sonucu* $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,04	0,29	97,6	0,8	$97,6 \pm 2,0$
0,02	0,16	96,6	0,3	$96,6 \pm 0,8$
0,01	0,10	88,4	0,2	$88,4 \pm 0,5$
0,004	0,02	68,2	06	$68,2 \pm 1,5$



Şekil 5.5 %95 güven seviyesinde alt tayin sınırı belirlenmesi

Şekil 5.5’deki grafiğin eğiminden ve sapmasından yararlanarak;

$$\text{Gözlenebilme sınırı} = 3.3 * (\text{Standart Sapma} / \text{Eğim})$$

$$\text{Gözlenebilme sınırı} = 3.3 * (0.01966 / 7.142) =$$

$$\text{Gözlenebilme sınırı} = 9,084 \times 10^{-3} \text{ ppm}$$

$$\text{Alt tayin sınırı} = 10 * (\text{Standart Sapma} / \text{Eğim})$$

$$\text{Alt tayin sınırı} = 10 * (0.01966 / 7.142) =$$

$$\text{Alt tayin sınırı} = 0,028 \text{ ppm}$$

5.2 İndirgenmiş Trensals ile Yapılan Çalışmalar

5.2.1 pH Etkisi

İndirgenmiş Trensals ile yapılan çalışmada öncelikle demir ve kobalt iyonlarının geri kazanımına pH etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla çeşitli pH'larda, bölüm 4.3.6'da anlatıldığı şekilde hazırlanan fosfat tamponu ile çalışılmıştır. pH'ları birbirinden farklı olan, Fe^{2+} veya Co^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden bu iyonların geri kazanımı pH'lara karşı grafiğe geçirilmiştir.

Tüm pH deneylerinde 25,0 mL tampon üzerine 1,0 ppm 10,0 mL Fe(II) veya Co(II) çözeltisi eklenmiştir ve su fazı bidestile su ile 250,0 mL ye tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.7'deki şekilde hazırlanan 2×10^{-3} M indirgenmiş Schiff bazı (indirgenmiş trensal) çözeltisinden 25,0 mL ve kloroformdan 25,0 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Fe(II) veya Co(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Fe(II) veya Co(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1,0 M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Fe(II) veya Co(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

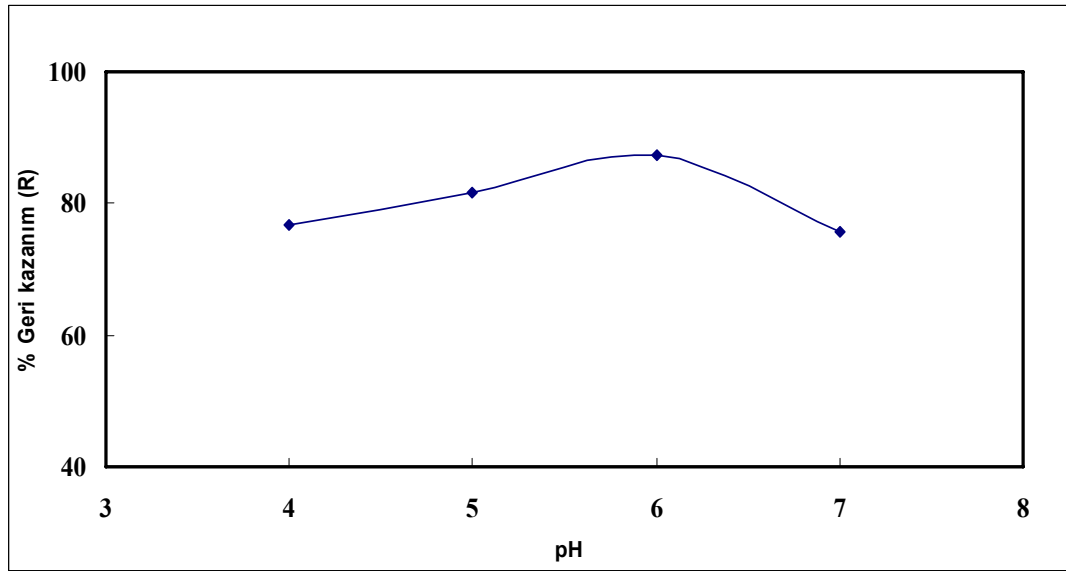
5.2.1.1 Demir(II) geri kazanımına pH etkisi

Demir (II) iyonunu, pH'sı 3,0-7,0 aralığında olan sulu çözeltilerden indirgenmiş Trensals çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden demir(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi araştırılmış, en yüksek geri kazanıma çözelti pH=6,0'ya tamponlandığında ulaşılmıştır.

Çizelge 5.6 Farklı pH'larda indirgenmiş Trensall ile demir(II) geri kazanımları

pH	Geri kazanım(%)	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
3	Tayin edilemedi		
4	76,8	12,1	76,8±30,0
5	81,6	7,9	81,6±19,6
6	87,3	4,2	87,3±10,5
7	75,6	19,4	75,6±48,2

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



Şekil 5.6 Demir geri kazanımına pH'ın etkisi

5.2.1.2 Kobalt(II) geri kazanımına pH etkisi

Kobalt(II) iyonunu, pH'sı 3,0-9,0 aralığında olan sulu çözeltilerden indirgenmiş Trensall çözeltisi kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonla zenginleştirilmiştir. Yapılan zenginleştirme işleminden kobalt(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi etkisi araştırılmıştır. Trensall'da olduğu gibi, çalışılan pH'larda kobalt(II) için geri kazanım indirgenmiş Trensall ile de gözlenmemiştir.

5.2.2 Sulu çözelti hacminin etkisi

İndirgenmiş Trensall ile demir iyonları geri kazanımı için sulu faz hacminin etkisi araştırılmıştır. Sulu faz hacmi çeşitli aralıklarda denenmiş, en uygun hacme, demir(II) geri kazanımına bu iyonlar 25 kat önderiştirildiği zaman ulaşılmıştır.

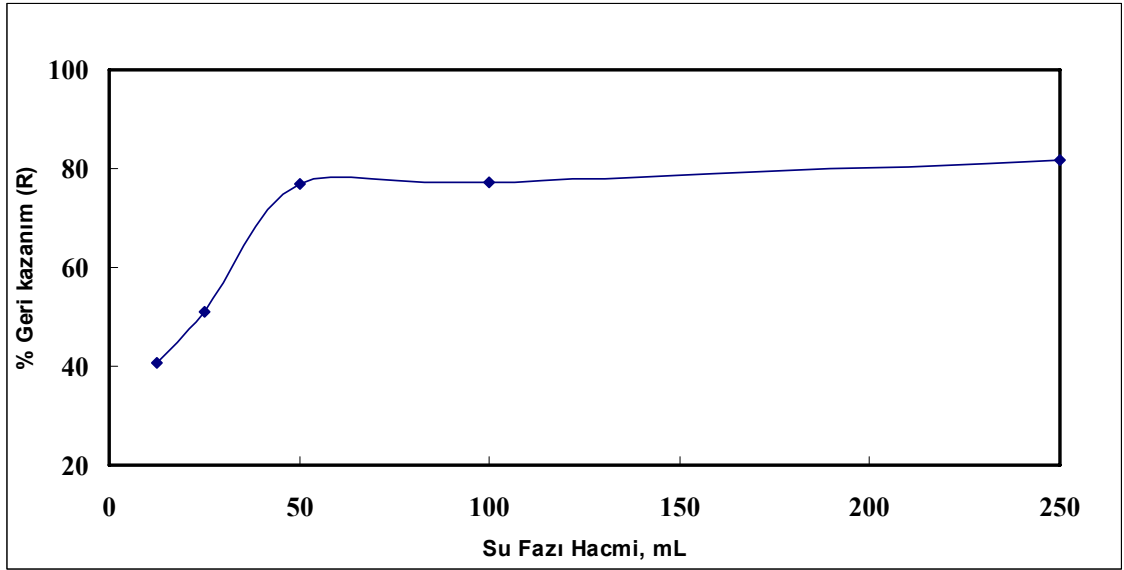
Demir(II) için en yüksek geri kazanıma ulaşılan pH olan pH 6,0'de fosfat tamponu eşliğinde çalışmalar yapılmıştır. 25,0 mL pH 5,0 fosfat tamponu üzerine 10,0 mL 1ppm Fe(II) çözeltisi eklenmiş sulu faz hacmi bidestile su ile 250,0 mL' ye tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.4 'deki şekilde hazırlanan 2×10^{-3} M indirgenmiş Trensall çözeltisinden 25,0 mL ve kloroformdan 25,0 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Fe(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Fe(II) ile kompleks oluşturulan organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1,0 M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Fe(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Bu yöntemle yapılan çalışmalarda en yüksek geri kazanıma ulaşılmıştır.

Sulu faz hacmi etkisi araştırılırken; 12,5 mL, 25,0 mL, 50,0 mL, 100,0 mL ve 250,0 mL sulu faz hacimleri denenmiştir.

5.2.2.1 Demir(II) geri kazanımına sulu çözelti hacmi etkisi

Çizelge 5.7 Sulu çözelti hacmine karşı demir(II) geri kazanımları

Sulu çözelti, mL	% Ortalama Geri kazanım	Standart sapma	% 95 G.S'de analiz sonucu $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
12,5	40,6	1,2	40,6±3,0
25,0	51,2	1,1	51,2±2,7
50,0	76,9	0,9	76,9±2,3
100,0	77,4	1,3	77,4±3,3
250,0	81,6	1,0	81,6±2,6



Şekil 5.7 Demir geri kazanımına su fazı hacminin'in etkisi

Şekil 5.7'de görüldüğü gibi 12,5 mL, 25,0 mL, 50,0 mL, 100,0 mL ve 250,0 mL (toplam sulu faz hacmi) bidestile su içerisine 10,0 mL 1,0 ppm demir(II) ilave ettiğimizde en yüksek geri kazanıma 250,0 mL su kullanıldığında ulaşılmıştır.

5.2.3 İndirgenmiş Trensalsal Derişiminin Etkisi

İndirgenmiş Trensalsal için en uygun derişimler demir(II) geri kazanımı için araştırılmıştır. Trensalsal çözeltileri, derişimi $10^{-2}M$, $2 \times 10^{-3}M$, $10^{-3}M$, ve $10^{-4}M$ olacak şekilde kloroformla çözümlenerek hazırlanmıştır. Bu derişimlerden demir(II) için en yüksek geri kazanım sağlayan seçilmiştir.

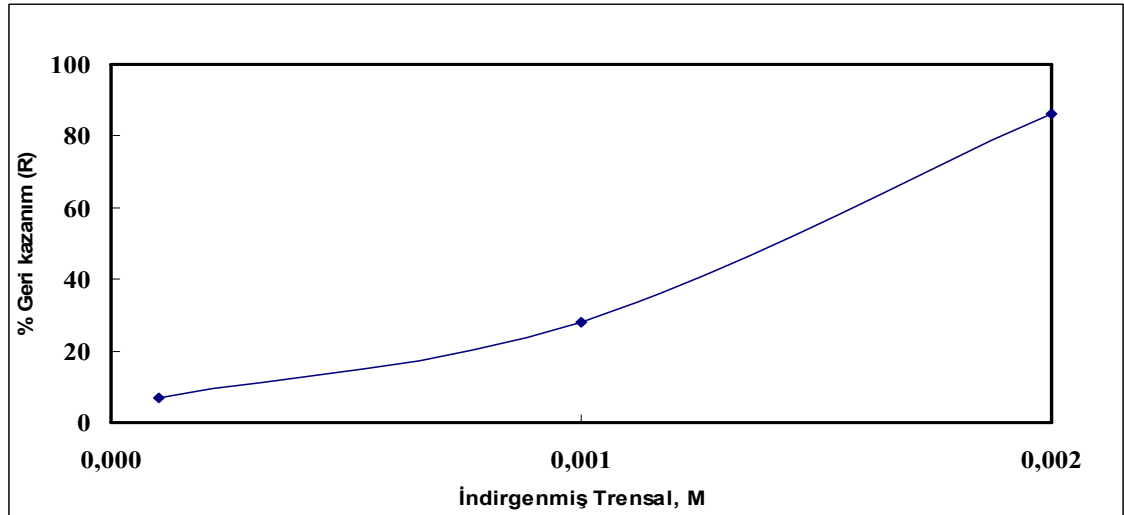
Demir(II) için en yüksek geri kazanıma ulaşılan pH olan pH 6,0'da fosfat tamponu eşliğinde çalışmalar yapılmıştır. Yine en yüksek geri kazanım değerine ulaşılmış olan sulu faz hacmi (250,0 mL), sulu faz hacmi olarak seçilmiş ve kullanılmıştır. 25,0 mL pH 6,0 fosfat tamponu üzerine 10,0 mL 1,0 ppm Fe(II) çözeltisi eklenmiş sulu faz hacmi bidestile su ile 250,0 mL' ye tamamlanmıştır. Bölüm 4.3.6 'daki şekilde hazırlanan çeşitli derişimlerdeki indirgenmiş Trensalsal çözeltisinden 25,0 mL ve kloroformdan 25,0 mL eklenmiş bu organik faz sulu fazla karıştırılmış, sulu fazda bulunan Fe(II) ile kompleks oluşturması sağlanmıştır. Fe(II) ile kompleks oluşturulan

organik fazdan bu iyonların sıyrılması için 1,0 M nitrik asit kullanılmıştır. Asit fazına alınan Fe(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir

5.2.3.1 İndirgenmiş Trensalsal derişiminin demir(II) geri kazanımına etkisi

Çizelge 5.8 İndirgenmiş derişimlerine karşı demir(II) geri kazanımları

Schiff bazı derişimi, mol/L	% Geri kazanım	Standart sapma	%95 G.S'de analiz sonucu $\bar{x} \pm \frac{txs}{\sqrt{N}}$
0,0001	7,0	2,6	7,0±6,5
0,0010	27,9	17,9	27,9±44,5
0,0020	86,2	9,2	86,2±22,8
0,0100	Çökme gözlendi	-	



Şekil 5.8 Demir(II) geri kazanımına indirgenmiş Trensalsal derişiminin etkisi

En yüksek demir geri kazanımına indirgenmiş Trensalsal derişimi 2×10^{-3} iken ulaşılmıştır. İndirgenmiş Trensalsal derişimi düştükçe geri kazanım da azalmıştır. 2×10^{-3} M derişiminde kullanıldığında, ekstraksiyon sonucunda çökme bazı gözlenmiştir. Bu çökme olayı AAS'de tıkanmalara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Çökeleği süzerek ayırdığımızda ise, bir miktar demir(II) çökelek ile kalarak süzüntüye geçemediğinden geri kazanımda düşme gözlenebilir. Bu sebepten dolayı demir(II) geri kazanımına en uygun indirgenmiş Trensalsal derişimi 2×10^{-3} olarak tespit edilmiştir.

5.3 Tampon derişimi etkisi

NaOH ve H₃PO₄ ile hazırlanan fosfat tamponu derişim etkisi, Trensall ile yapılan çalışmalarda ve Trensall'ın indirgenmiş hali ile yapılan alışmlarda araştırılmıştır. Uygun pH'larda tampon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu tamponlar kullanılarak demir(II) iyonlarını içeren çözeltilerin pH'ları ayarlanmış ve tamponların ilave edildiği demir(II) içeren çözeltilerden bu iyonların geri kazanımına etkileri gözlenmemiştir. 0,2 M tampon kullanımı uygun bulunmuştur.

5.4 Karıştırma süresi

Demir(II) veya kobalt(II) iyonlarını içeren su fazına, kloroformda özünmüş Schiff bazı çözeltisi ilave edildiğinde Schiff bazının bu iyonlarla kompleks oluşturmaları için karıştırma süresine bağlıdır. Schiff bazının su numunesi içerisinde bulunan demir(II) ile kompleks oluşturması için gerekli süre araştırılmış en yüksek geri kazanıma karıştırma süresi yaklaşık 2 saat olduğunda ulaşılmıştır. 4 saat, 6 saat, 12 saat olarak denenen diğer sürelerde, gerek Trensall için gerekse Trensall'ın indirgenmiş hali için karıştırma süresinin geri kazanıma etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

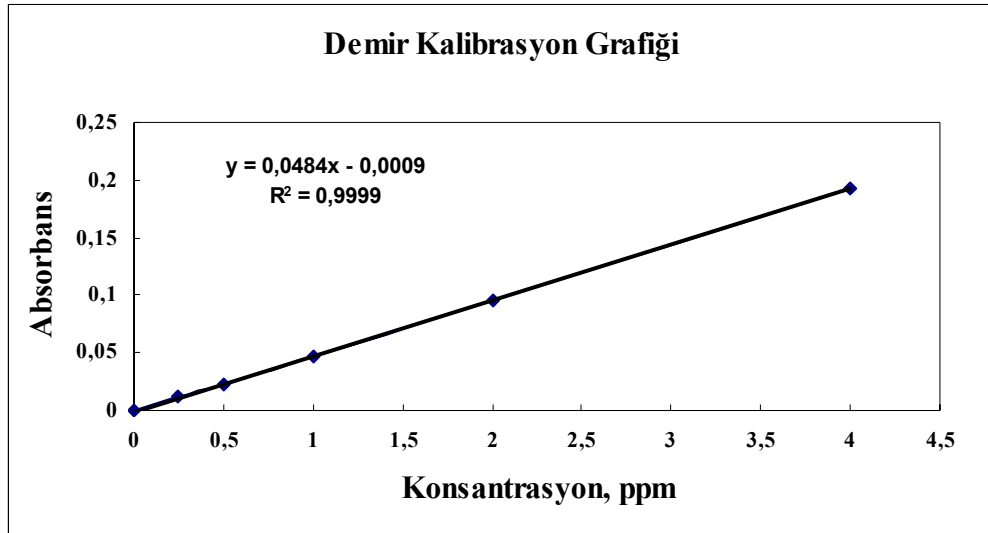
5.5 Sıyırmada kullanılan asit derişimi etkisi

Demir(II) iyonlarını içeren su fazına kloroformda özünmüş Schiff bazı çözeltisi ilave edildikten sonra Schiff bazının bu iyonlarla kompleks oluşturmuştur. Ligand ile kompleks veren iyonları sıyırmak yani asit fazına almak için çeşitli derişimlerde hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) ile çalışılmış, sıyırma basamağında 1,0 M nitrik asit (HNO₃) kullanılması uygun bulunmuştur.

5.6 Kalibrasyon

5.6.1 Demir kalibrasyon grafiği

Hazırlanan 0,25 ppm, 0,50 ppm, 1,00 ppm, 2,00 ppm, 4,00 ppm’lik standart demir(II) çözeltilerin FAAS ile absorbansları ölçölerek, kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Demir iyonlarının için tüm absorbanslar 248,3 nm de, demir oyuk katot lambası kullanılarak FAAS’de ölçölüştür. Numunedeki demir iyonlarının absorbansı ölçölümüşt, elde edilen absorbansa karşılık gelen demir iyonu konsantrasyonu kalibrasyon eğrisi yardımıyla tayin edilmiştir. Farklı zamanlarda yapılan deneylerde her bir deneyden önce ayrı bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon grafiğine bir örnek şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9 Demir iyonu kalibrasyon grafiği

5.7 Gerçek Numunelerle Uygulamalar

Optimize edilen yöntemler örnek su numunesine uygulanmıştır. Çizelge 5.9’da Trensalligant olarak kllanıldığında demir(II) geri kazanımlar görölmemektedir. Çizelge 5.10’da ise Trensall’ın indirgenmiş hali kllanıldığında demir (II) için geri kazanımlar görölmemektedir.

Çizelge 5.9 Örnek su numunelerinde demir(II) zenginleştirilmesi için kullanılan Trensall Schiff Bazı kullanıldığında elde edilen % geri kazanımlar

Numune	Numunedeki Fe ²⁺ miktarı, ppm	Tayin edilen Fe ²⁺ miktarı (ortalama), ppm	% Geri kazanım
Örnek su numunesi 1	6,250	6,094	97,5
Örnek su numunesi 2	8,480	8,268	97,5
Örnek su numunesi 3	0,078	0,0741	95,0

Çizelge 5.10 Sanayi atık su numunesinde demir(II) zenginleştirilmesi için kullanılan indirgenmiş Trensall kullanıldığında elde edilen % geri kazanımlar

Numune	Numunedeki Fe ²⁺ miktarı, ppm	Tayin edilen Fe ²⁺ miktarı (ortalama), ppm	% Geri kazanım
Örnek su numunesi 1	6,250	5,006	80,1
Örnek su numunesi 2	8,480	6,657	78,5
Örnek su numunesi 3	0,078	0,063	80,3

6. SONUÇ

Bu çalışmadan çıkan sonuçlar aşağıdaki şekilde toparlanabilir;

Trensal Schiff bazı Kobalt(II)'in zenginleştirilmesinde başarılı bir yöntem olarak kabul edilemedi. Co(III) için farklı pH ve farklı tamponlar ile yapılan çalışmaların hiç birinde geri kazanım gözlenmemiştir. Aynı şekilde Trensal'ın indirgenmiş haliyle yapılan zenginleştirme çalışmalarında da geri kazanım gözlenmemiştir. Bu yöntem Co (III) zenginleştirilmesi ve tayini için başarı bir yöntem olarak kabul edilmemiştir.

Fe(III) iyonu için bu yöntem bir zenginleştirme yöntemi olarak kabul edilebilir. Optimum koşullarda (ligand derişimi= 2×10^{-3} , karıştırma süresi yaklaşık 2 saat, pH=5,0-5,5 aralığında) %97 'in üzerinde zenginleştirme oranları bulunmuştur. Trensal-Fe kompleksinin pH=5,0-5,5 aralığında oluştuğu gözlenmiştir. Karıştırma süresinin uzatılmasının geri kazanım üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Trensal ile önderiştirmede 25 kat önderiştirme yapıldığında başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Fe(III) kompleks yapılardan asit ilavesi ile kolayca sıyrılabilir. Bu durum tüm geçiş metali iyonlarının Fe(III) iyonuna girişim yapmadığında sağlanabilir. Asit ilavesiyle kompleks yapılardan ayrılan Fe(III) zenginleştirilmiştir ve FAAS ile tayin edilebilir.

Literatürde zenginleştirme ve önderiştirme ile yapılan Fe(III) tayini çalışmalarında %90 - %99 geri kazanıma ulaşılmıştır. Trensal ile önderiştirme de ise % 97'den daha yüksek geri kazanım gözlenmiştir. Geri kazanım yönünden, Trensal ile yapılan önderiştirme çalışması başarılı bir yöntem olarak kabul edilebilir.

Yöntemin FAAS' in alt tayin sınırını yaklaşık %50 oranında düşürdüğü tespit edilmiştir. FAAS'de Fe için alt tayin sınırı 5 ng/mL iken Trensal ile önderiştirmeyle alt tayin sınırı 2,8 ng/mL' ye kadar düşürülmüştür.

Trensal'ın indirgenmiş hali için Trensal kadar yüksek geri kazanımda sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeni; Trensal'daki azaot atomlarının çift bağ yapmasından dolayı etrafındaki elektron yoğunluğunun fazla olması ve buna bağlı olarak kompleksleşme yetisinin fazla olması olarak açıklanabilir. İndirgenmiş Trensal ile %81 geri kazanım elde edilmiştir.

Çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile Trensal Schiff Bazı kullanarak önderiştirme yönteminin, kolay bir yöntem oluşu ve yüksek geri kazanımda sonuçlar vermesi nedeni ile literatürdeki yöntemlere alternatif bir yöntem kabul edilebilir.

KAYNAKLAR

- Akay, A. Eser Element Analiz Teknikleri Yüksek Lisans Ders Notları Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, 2005
- 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. Web sitesi www.kimyaevi.org. Erişim Tarihi: 03/04/2008
- Aslan, N., Kenar, A., Atakol, O. And Kılıç, E. 2001 Analitical Sciences 17, 1269-1272 A nitrate- Selective electrode based on 2,2',2''Tris(salicylideneimino) triethylamine)
- 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 varios 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
- Çadıroğlu, D. 2007 Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara
- Cimerman, Z. and Galic, N. 1997 Analytica Chimica Acta 343 The Schiff bases of salicyaldehyde 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
- Elerman, Y., Kabak, M., Svoboda I., Fuess H. and Atakol O. 1995 Journal of Chrystallography, Crystal structure of tris-(2,2',2'')-triaminoethylamino salicylidene iron(III) complex
- Eylenoğlu, Ş. 2007. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara
- Flanagan, B. M., Bernhardt, P.V., Krausz, E. R., Lüthi, S. R. and Riley, M. J. 2002 Inorganic Chemistry 41 5024-5033 A Ligand-Field Analysis of the trensal (H₃trensal) 2,2',2''-Tris(salicylideneimino)triethylamine) Ligand. An Application of the Angular Overlap Model to Lanthanides
- 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 seperation 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(O₂CCH₃), 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 Kitabı*, Ankara Üniversitesi
- Gündüz, T. 1998 *Kimyacılar İçin İstatistik*, Ankara Üniversitesi
- 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
- Keskioglu, E., Gündüzalp, B. A., Çete, S., Hamurcu, F. And Erk, B. 2008 *Spectrochimica Acta Part A* 70 634-640 Cr(III), Fe(III) and Co(III) complexes of tetradentate (ONNO) Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity
- Khorrami, 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
- Tokatlioglu, Ş. and Livekebabcı, A. 2009 *Microchim. Acta* 164 471–477A new solid phase extraction method for the determination of Cu(II) and Fe(III) in various samples by flame atomic absorption spectrometry using N benzoyl-N-phenylhydroxylamine
- 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 : Tutku Ceren Karabulut

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 08.06.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise :Ankara Nermin- Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi(2002)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü(2007)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2007 - Eylül 2010)

Çalıştığı Kurum ve Yılı

Orfoz İlaç Kalite Kontrol Sorumlusu (2008-2009)

Gordion Diagnostik Kit ArGe Sorumlusu (2009-2010)

Drogsan İlaç Analitik ArGe Uzmanı (2010-