

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GEÇİŞ METALLERİNİN KOMPLEKSLERİ HALİNDE
ANALİZİ**

Kimyager Aslı ARSLAN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Güzin ALPDOĞAN

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Metal Kompleksleri İle İlgili Temel Kavramlar	2
2.1.1 Kompleks Oluşumu	2
2.1.2 Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler	2
2.1.3 Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları	3
2.2 Önzenginleştirme	4
2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Önzenginleştirilmesi	5
2.2.2 Ligand Tutturulmuş Fazlar Üzerinde Zenginleştirme	6
2.3 Hidrazonlar	13
2.3.1 Genel Bilgiler	13
2.3.2 Hidrazonların Uygulamaları	14
2.3.2.1 Analitik Olmayan Uygulamaları	14
2.3.2.2 Analitik Uygulamaları	14
2.3.2.2(a) Spektrofotometrik Uygulamalar	14
2.3.2.2(b) Fluorimetrik Uygulamalar	21
2.3.2.2(c) Potansiyometrik Uygulamalar	21
2.3.2.2(d) Elektrokimyasal Uygulamalar	21
2.3.2.2(e) İndikatör Olarak Uygulamalar	22
2.3.2.2(f) Spot-Test Belirteci Olarak Çalışmalar	22
2.3.2.2(g) Kromatografik Uygulamalar	23
2.3.2.2(h) Hidrazonların Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımı	23
2.4 XAD Reçineleri	24
2.4.1 Özellikleri	24
2.4.2 Analitik Uygulamaları	27
2.5 Salisilaldehit Benzoilhidrazon (SAB)	29
2.5.1 Özellikleri	29
2.5.2 Salisilaldehit Benzoilhidrazon ile Yapılan Çalışmalar	29

3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
3.1	Kullanılan Malzemeler	31
3.2	Çözeltiler	31
3.3	Araç ve Gereçler	33
3.4	Salisilaldehit Benzoilhidrazon	34
3.4.1	Sentezi	34
3.4.2	Saflık Kontrolü	34
3.4.3	Tanınması	34
3.5	Özenginleştirme	35
3.5.1	Teknik	35
3.5.1.1	Ligand İmmobilizasyonundan Sonra Metal yükleme	35
3.5.1.2	Kompleks Halinde Yükleme	36
3.5.2	Adsorban Cinsi	36
3.5.3	Adsorban Miktarı	37
3.5.4	pH Etkisi	37
3.5.5	Ligand Miktarı	37
3.5.6	Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı	37
3.5.7	Örnek Hacmi	38
3.5.8	Kolon kapasitesi	38
3.5.9	Yabancı İyon Etkisi	38
3.5.10	Tanınma ve Tayin Sınırı (LOD,LOQ) Belirlenmesi	39
3.5.11	Örnek Uygulamaları	39
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1	Salisilaldehit Benzoilhidrazon	40
4.1.1	Sentez Ürününün Tanınması ve Saflık Kontrolü	40
4.1.2	Kompleks Oluşumu	41
4.2	Özenginleştirme	41
4.2.1	Teknik	41
4.2.2	Adsorban Cinsi ve Miktarı	44
4.2.3	pH Etkisi	46
4.2.4	Ligand Miktarı	48
4.2.5	Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı	50
4.2.6	Zenginleştirme Faktörü Tayini	53
4.2.7	Kolon Kapasitesi	55
4.2.8	Yabancı İyon Etkisi	57
4.2.9	Tanınma ve Tayin Sınırı (LOD,LOQ) Belirlenmesi	57
4.2.10	Örnek Analizi	57
4.3	Tartışma	61
	KAYNAKLAR	62
	ÖZGEÇMİŞ	72

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ETA-AAS	Elektrotermal Atomlaştırıcılı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FTIR	Fourier-Transform Kızılötesi Spektrofotometrisi
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
IR	Kızılötesi Spektrofotometrisi
PAA-E	Poliakrilik Asit Esteri
PS-DVB	Polistiren-Divinil Benzen
SAB	Salisilaldehit Benzoilhidrazon
UV-VIS	Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometrisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Katı faz ekstraksiyonu ile eser metal iyonu zenginleştirmesinin şeması.....	7
Şekil 2.2	Bazı Amberlit XAD reçinelerinin kimyasal yapıları	26
Şekil 2.3	Salisilaldehit benzoilhidrazon'un molekül yapısı.....	29
Şekil 3.1	Salisilaldehit benzoilhidrazon'un keto-enol yapısı.....	34
Şekil 4.1	SAB'nun FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.2	AAS için ölçü eğrileri.....	43
Şekil 4.3	Adsorban miktarının metallerin geri kazanımına etkisi	45
Şekil 4.4	pH etkisi.....	47
Şekil 4.5	SAB miktarının geri kazanım yüzdelerine etkisi.....	49
Şekil 4.6	3 M HNO ₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri.....	52
Şekil 4.7	Zenginleştirme faktörü tayini	54
Şekil 4.8	Kolon kapasitesinin tayini	56

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Metallerin önzenginleştirmesi ile ilgili yapılan çalışmalar.....	8
Çizelge 2.2	Metallerin hidrazon türevleri halinde spektrofotometrik analizi	15
Çizelge 2.3	Metallerin hidrazon türevleri halinde fluorimetrik uygulamaları.....	21
Çizelge 2.4	Metallerin hidrazon türevleri halinde elektrokimyasal çalışmaları	22
Çizelge 2.5	Metallerin hidrazon türevleri halinde spot-test belirteci olarak uygulamaları...	22
Çizelge 2.6	Metallerin hidrazon türevleri halinde kromatografik uygulamaları	23
Çizelge 2.7	Amberlit XAD reçinelerinin karakteristik özellikleri.....	27
Çizelge 4.1	Metallerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemler	42
Çizelge 4.2	Metallerin adsorban cinsine göre geri kazanım yüzdeleri	44
Çizelge 4.3	Metallerin adsorban miktarına göre geri kazanım yüzdeleri	44
Çizelge 4.4	pH etkisi.....	46
Çizelge 4.5	Ligand miktarının metallerin geri kazanım yüzdelerine etkisi	48
Çizelge 4.6	Metallerin geri kazanım çözeltisine göre geri kazanım yüzdeleri.....	50
Çizelge 4.7	Metallerin 3 M HNO ₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri	51
Çizelge 4.8	Örnek hacmine göre geri kazanım yüzdesi.....	53
Çizelge 4.9	Metal miktarına göre geri kazanım yüzdesi	55
Çizelge 4.10	Metallerin yabancı iyon varlığında geri kazanım yüzdeleri.....	57
Çizelge 4.11	Çeşme suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini..	58
Çizelge 4.12	Çeşme suyu örneklerinin istatistiksel değerlendirilmesi.....	58
Çizelge 4.13	İçme suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini.....	59
Çizelge 4.14	İçme suyu örneklerinin istatistiksel değerlendirilmesi.....	59
Çizelge 4.15	Maden suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini..	60
Çizelge 4.16	Maden suyu örneklerinin istatistiksel değerlendirilmesi.....	60

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sırasında tecrübeleri ile bana yol gösteren, çalışmalarımı bilgi ve fikirleri ile destekleyen değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Güzin Alpdoğan'a, laboratuvar çalışmalarında bilgi ve emeğini esirgemeyen sayın Arş. Gör. Dr. Bürge Aşçı'ya, tezimin yazımında yardımları için sayın Prof. Dr. Sıdika Sungur'a ve değerli arkadaşlarıma ayrıca maddi, manevi her zaman yanımda olan aileme en içten dileklerimle teşekkür ve saygılarımı sunarım.

ÖZET

Son yıllarda endüstriyel işlemlerle doğaya karışan ve düşük konsantrasyonları bile canlı organizmalar için tehlike oluşturan metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sulu çözeltilerinden kompleksleri halinde seçimli olarak adsorpsiyonu tekniği günümüzde sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının salisilaldehit benzoilhidrazon (SAB) kompleksleri halinde Amberlit XAD-4 reçinesi üzerinde sorbe edilerek uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Metal iyonlarının reçine üzerindeki sorpsiyonu için kompleks oluşum tekniği , reçine cinsi ve miktarı, pH ve ligand miktarı gibi optimum koşullar incelenmiştir.

Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} için pH=6'da XAD-4 reçinesi üzerinde yaklaşık 10 kat SAB kullanılarak % 100'e yakın geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Metal iyonlarının reçine üzerinden geri kazanımı için en uygun elüent çözeltisi olarak asetonda hazırlanmış 3 M HNO_3 seçilmiştir

Bu deneylerde metallerin konsantrasyonları AAS ile tayin edilmiştir. 0,6 g reçine kullanılarak bu metallerin zenginleştirme faktörü 40 ve kolon kapasitesi 100 μg olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi değişik oranlarda Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} katılmış musluk suyu, içme suyu ve maden suyunun AAS ile analizine uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: SAB, Demir, Bakır, Nikel, Kobalt, Kelat, Reçine, Önzenginleştirme, AAS.

ABSTRACT

In recent years, complex formations are very popular for the selective adsorption for heavy metal ions that enter the environment from various industrial processes and cause serious toxic effects on living organisms even at very low concentrations from aqueous solutions.

In this study, preconcentration and removal of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{2+} ions were studied by means of the sorption on Amberlite XAD-4 resin as their SAB complexes. Optimum conditions for the sorption of the metal ions on the resins were studied in terms of the technique of the complex formation, the type and the amount of the resin, pH and amount of the ligand.

Maximum recoveries (nearly 100 %) were obtained at pH=6 on XAD-4, using 10 fold excess of SAB for the investigated metal ions respectively. For the desorption of the metal ions from the resin, 3 M HNO_3 in acetone was chosen as the best eluant.

In this experiments, metal concentrations were determined by AAS. Using 0.6 g of the resin preconcentration factor and column capacity were calculated as 40 and 100 μg of metal ions.

Developed preconcentration method was applied to the AAS analysis of tap water, drinking water and mineral water that are added various ratio of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{2+} .

Keywords: SAB, Iron, Copper, Nickel, Cobalt, Chelate, Resin, Preconcentration, AAS.

1. GİRİŞ

Ağır metaller çeşitli endüstriyel proseslerden çevreye yayılır ve su ve yiyecekler yoluyla vücuda alınabilir. Çok küçük konsantrasyonlarda bile canlı organizma üzerinde ciddi toksik etkileri olduğundan çevredeki eser metal kirlenmesinin izlenmesi çok önemlidir.

Ağır metallerin analizinde hem çözeltideki metal konsantrasyonu arttırmak hem de matriks etkisini azaltmak amacıyla çeşitli zenginleştirme teknikleri uygulanması gerekir. Son yıllarda kullanımı gittikçe artan yeni bir yöntem olan katı faz ekstraksiyonu ile yapılan önzenginleştirme işlemlerinde gerek adsorpsiyonda kolaylık sağlamak gerekse seçiciliği arttırmak amacıyla kompleks oluşumundan yararlanılmaktadır.

Bu çalışmada salisilaldehitin benzoilhidrazon ile kondensasyon reaksiyonundan salisilaldehit benzoilhidrazon sentezini gerçekleştirerek ligand elde etmek, bu ligandın çeşitli metallerle en uygun koşullarda kompleksini oluşturmak, oluşan komplekslerden yararlanarak eser konsantrasyonda bulundukları analiz örneklerinde zenginleştirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Metal Kompleksler İle İlgili Temel Kavramlar

2.1.1 Kompleks Oluşumu

Kompleksler, elektron kabul edici (Lewis asidi) bir merkez atom veya iyonun, ligand olarak isimlendirilen birkaç elektron verici grup (Lewis bazları) tarafından çevrilmesi ile oluşan bileşiklerdir. Kompleks bileşiklerin büyük çoğunluğunu, merkez atom veya iyonu bir metal olan, metal kompleksleri oluşturur.

Metal iyonları sulu çözeltide $M(H_2O)_N$ şeklinde hidrate halde bulunduğundan, sulu çözeltide kompleks oluşum reaksiyonları, su moleküllerinin ligandlarla yer değiştirmesi şeklinde yürür.



Burada M, merkez iyonu; L, ligandı göstermektedir. Kompleks oluşum reaksiyonu esnasında, merkez iyonunu çevreleyen su molekülleri, ligand iyonları veya molekülleri ile ardışık olarak yer değiştirirler ve sonunda ML_N kompleksi oluşur. Burada N kompleksin koordinasyon sayısına eşittir.

Merkez iyonuna iki veya daha fazla elektron çifti ile bağlanan ligandlar çok dişli ligandlardır ve bunların oluşturduğu komplekslere “Kelat” adı verilir.

Her kompleks biriminde sadece tek bir metal iyonunun olduğu ML , ML_2 ve ML_N türündeki kompleksler tek çekirdekli komplekslerdir. Buna karşılık birden fazla merkez iyonu içeren M_mL_N ($m>1$) tipindeki kompleksler çok çekirdekli kompleksler olarak adlandırılırlar.

2.1.2 Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Metal iyonları çeşitli ligandlarla farklı bileşim ve stabilitede kompleksler oluştururlar. Kompleks oluşumu metal iyonu ve ligadın doğasına bağlıdır.

Kompleksin kararlılığını, genel olarak metal iyonunun yükü, iyonlaşma enerjisi ve büyüklüğü etkiler.

Elektronik düzeni yaklaşık aynı olan iki metal iyonundan esas değerliği büyük olan, esas değerliği aynı olan metal iyonundan iyon çapı küçük olan daha kararlı kompleks yapar.

Metallerin iyonlaşma enerjisi arttıkça oluşan kompleksin kararlılığı artar.

İyonik potansiyel = yük / çap' dır.

Kompleksin kararlılığına ligandın etkisi ise donör atomun doğasına bağlıdır. Kompleks oluşumunda aynı donör atoma sahip ligandlar arasındaki ligandın bazikliği önem kazanır. Ligandın bazikliği arttıkça yani konjüge asidin ayrışım sabiti ne kadar küçük ise oluşan kompleksin kararlılığı o kadar büyük olur.

Ligandın şelat oluşturma özelliği de kararlılığı arttıran bir etkidir. Halka sayısı ve halkaya katılan üye sayısı arttıkça kararlılık artar. En kararlı şelatlar 5-6 üyelidir. Ligandın π elektronlarının serbesitesi de kararlılığı etkiler. π elektronlarının hareket alanı arttıkça kararlılık artar. Konjügasyon zincirinde uzama ve bir substituent ilavesi kararlılığı artırır. Ligandın geometrik durumu da kararlılığı etkileyen bir faktördür. Küçük hacimli ligadlar büyük hacimli ligandlardan, düz zincirli ligandlar dallanmış ligandlardan daha kararlı kompleks yaparlar.

Elektron verici maddeler (donör) baz, elektron alıcı maddeler (metal) asittir.

Pearson, metalleri polarize olma yeteneklerine göre sert ve yumuşak olarak iki ana sınıfa ayırmıştır.

Sert metal atomu (sert asit), sert donör atomu ile (sert bazla); yumuşak metal atomu (yumuşak asit), yumuşak donör atomu ile (yumuşak bazla) daha kararlı kompleks oluşturur.(Aşçı, 2004)

2.1.3 Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Metal komplekslerinin analitik kimyadan, biyokimyaya kadar çok geniş bir kullanım alanı vardır. Günümüzde kompleks bileşiklerinin endüstrideki kullanımı da çok yaygınlaşmıştır. Metal kompleksleri analitik kimyada metallerin tanınması, miktar tayini, ekstraksiyonla ayrılması ve ortamdan uzaklaştırılması amacı ile kullanılmaktadır.

Metallerin hem ligandlarla oluşturdukları renkli komplekslerden hem de kompleks oluşumu ile çökme veya çözünmesinden yararlanılarak tanınması yapılmaktadır.

Metallerin gerek klasik analitik yöntemlerle gerekse özellikle spektrofotometrik ve kromotografik analiz gibi aletli analiz yöntemleri ile miktar tayini yapılırken genellikle uygun ligandlarla oluşturdukları kelatlar kullanılmaktadır. Metallerin kompleksleri halinde uygun çözücüler ile organik faza seçimli ekstraksiyonu ile ayrılması veya ortamdan uzaklaştırılması

gerçekleştirilebilmektedir.

Tıpta, hastalıkların teşhis ve tedavisinde metal komplekslerinden yararlanılmaktadır. Teknesyumun kelat kompleksleri beyin, kalp ve iskelet sisteminin yüksek hassasiyetli sintigrafik çalışmalarında kullanılmaktadır. Bazı metal komplekslerinin antiviral etki gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle başta kanser tedavisinde olmak üzere bir çok hastalığın tedavisinde metal kompleksleri kullanılmaktadır. Ayrıca metal iyonların bazı maddeleri ile oluşturdukları komplekslerin hem ilacın aktivitesini arttırdığı hem de yan etkisini azalttığı saptanmıştır.

Vücutta toksik düzeyde bulunan metallerin vücuttan atılması için de uygun ligandlarla oluşturdukları komplekslerden yararlanılmaktadır.

Tekstil sanayinde , metal kompleksleri boyar madde olarak kullanılmaktadır. Özellikle lifler suda çözünmeyen metal kompleksleri yardımı ile boyanmaktadır.

Güneş pillerinde, metal kompleksleri yüksek absorpsiyon özelliklerinden dolayı yarı iletken olarak görev yaparlar. Özellikle TiO_2 'in kompleksleri bu iş için uygundur.

Lüminesans özellik gösteren metal kompleksleri oksijen sensörü olarak kullanılmaktadır. Oksijen molekülü metal kompleksinin lüminesans şiddetinde azalma meydana getirir. Bunun ölçülmesi ile oksijen analizi yapılabilir.

Metal komplekslerinden fotoğraf basımında da yararlanılmaktadır. Geçiş metallerinin çeşitli boyalar ile oluşturdukları kararlı kelat bileşikler termal boya transferi yöntemi ile üretilen fotoğraflarda boyar madde olarak kullanılırlar.

Ayrıca CD' lerin verilerini bulunduran yüzeyi de metal kompleksleri ile kaplıdır.

Elektrolitik kaplamada, metal kompleksleri düzgün yüzey elde edebilmek ve kaplamanın kalitesini arttırmak için kullanılmaktadır. Özellikle siyanür iyonlarının geçiş serisinin sağındaki elementlerle oluşturdukları kompleksler bu amaç için çok uygundur.

2.2 Önzenginleştirme

Eser metallerin spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrometrisi ve ICP-AES (indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi) gibi yöntemlerle analizinde başlıca zorluklar, düşük metal konsantrasyonu ve fazla miktardaki matriks iyonlarıdır. Bu sebeple hem matriks etkisini azaltmak hem de çözeltideki metal konsantrasyonunu arttırmak ve

dolayısıyla duyarlılığı iyileştirmek için önzenginleştirme işlemi veya seçici bir ayırma kademesi uygulanır. Zenginleştirme yöntemleri eser metal iyonlarının rutin analizinde değişik alanlarda basit, hızlı ve ucuz bir şekilde kullanılabilir.

Metal katyonların zenginleştirilmesi için çok eski yıllardan beri çözücünün buharlaştırılması, çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, adsorpsiyon, katı-faz ekstraksiyonu, iyon değiştirme gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Günümüzde metallerin zenginleştirilmesinde seçiciliği arttırmak amacı ile kompleks oluşumundan yararlanılmaktadır. Metallerin kompleksleri halinde önzenginleştirilmesi için 2 yöntem kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı (Solvent) ekstraksiyonu, katı-sıvı (Sorbent) ekstraksiyonu.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, ya metal katyonunun uygun ligandla sulu çözeltide kompleksi oluşturulup organik faza ekstraksiyonu yapılmakta yada sulu çözeltideki metal katyonunun ligand içeren organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmektedir

Katı-sıvı ekstraksiyonu da iki şekilde yapılmaktadır.

1. Metallerin uygun ligandlarla kompleksleri oluşturulduktan sonra adsorban ile kesikli veya kolon tekniği kullanılarak muamele edilmesi.
2. Ligand adsorban üzerine immobilize edildikten sonra metal çözeltisinin bu adsorban üzerinden geçirilmesi.

Katı-sıvı ekstraksiyonundaki bu iki yöntem ile ilgili yapılmış çalışmalar Çizelge 2.1’de görülmektedir.

2.2.1 Metallerin Kompleksleri Halinde Önzenginleştirilmesi

Katı-faz ekstraksiyonlarında adsorban olarak C₁₈, aktive edilmiş karbon, silikajel, poliüretan köpükleri, selüloz, chelex100, selüloz nitrat, kelat reçineleri ve Amberlit XAD reçineleri gibi katı sorbentler kullanılmaktadır. Amberlit XAD kopolimerlerinin, eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde, yüksek saflıkları, dayanıklılık, homojen por dağılımı, yüksek yüzey alanı gibi iyi sorpsiyon özellikleri nedeni ile diğer sorbentlere oranla daha geniş bir uygulama alanı vardır.

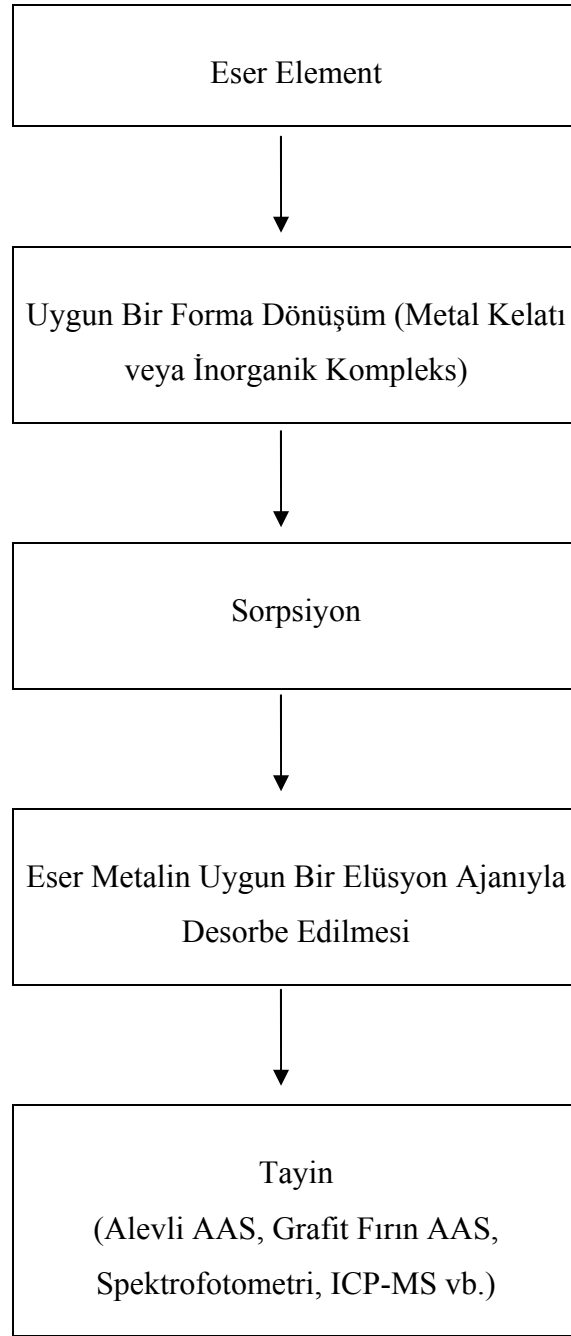
Amberlit XAD kopolimerlerinde metal komplekslerinin adsorpsiyonunu içeren zenginleştirme/ayırma işleminin prensibi Şekil 2.1 de görülmektedir. Buna göre; önce metal

iyonları bir inorganik komplekse dönüşmektedir. Daha sonra bu kompleks Amberlit XAD reçinesine adsorbe edilir ve küçük hacimde uygun bir elüsyon çözeltisi ile geri kazanılır. Elüentteki metal ise, AAS, ICP-MS gibi yöntemlerle tayin edilir.

2.2.2 Ligand Tutturulmuş Fazlar Üzerinde Zenginleştirme

Metal katyonlarının katı faz ekstraksiyonu yoluyla zenginleştirilmesi için çeşitli ligandların farklı reçineler üzerine tutturulmasıyla seçici sabit fazlar oluşturularak da çalışılmaktadır. Bu kaplama işlemi iki türlü yapılmaktadır.

- a) Ligandın uygun bir çözücüdeki çözeltisi ile adsorbana kesikli yada kesiksiz yöntem ile muamele edilerek fiziksel adsorplama (Emprenye yöntemi). Bu yöntemde, silikajel, aktif karbon, Amberlit reçineleri, agaroz, anyon değiştirici reçineler, C₁₈ membran ya da kartuş gibi destek katısı olarak kullanılan materyallere, ligandın uygun konsantrasyondaki çözeltisi kesikli veya kesiksiz yöntemle kaplanmıştır.
- b) Ligandın adsorban üzerine kimyasal bir reaksiyon ile bağlanması.



Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonu ile eser metal iyonu zenginleştirilmesinin şeması

Çizelge 2.1 Metallerin önzenginleştirmesi ile ilgili yapılan çalışmalar

Adsorban	Ligand	Metal	Örnek	Önzengin- leştirme yöntemi*	Kaynak
XAD-16	4-2 Tiyoazoilazo resorsinol	Cu, Ni, Fe	Endüstriyel gübre	1	Soylak vd, 1997
Aktif Carbon	Pirogallol	Sb	Maden suyu	1	Kubota vd, 2001
XAD-2	Tiyoazoilazonaftol	Zn, Cu	Maden suyu	1	Ferreira vd, 1998
Aktif Karbon	8-hidrosikinolin	Cd, Pb	Sebze	1	Yaman, Güçer, 1995
Aktif Karbon	Pirakatekol Viyole	Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni	Su	1	Narin vd, 2000
XAD-4	Bis(2-hidroksietil) ditiyokarbamat	Ag, Bi, Co, Cu, Hg	Deniz suyu	1	King, Fritz 1985
Selüloz nitrat	Kalmagit	Cr, Co, Cu, Fe, Pb	Mineral ve içme suyu	1	Soylak vd, 2002
XAD-7	8-hidrosikinolin	Bi	İnsan kanı	1	Moyano vd, 2001
Aktif karbon	Ditiyofosforikasid- 0-0-dietil ester	Cu, Cd, Pb	Zn metali	1	Elçi, 1993
Naftelen	Eriokrom siyahı R	Al	Sertifikalı ref.metaryel	1	Pourreza, Behpour, 1999
XAD-4	Di-2-piridilketon tiyosemikarbazon	Co,Cu,Ni,Fe	İçme suyu	1	Aşçı, 2004
XAD-16	Borat	Çeşitli	Göl suyu	1	Tokaloğlu, 2000
XAD-8	Amonyum pirolidin ditiyokarbonat	Sb Türlendirme		1	Saraçoğlu vd, 2000
Polietilen Tozu	Krom Azurol S	Be		1	Do Nascimento ve Schwedt, 1993
Aktif Karbon	2,2'-Bikinolin	Cu		1	Carrera vd, 1991

Çizelge 2.1 devamı

Adsorban	Ligand	Metal	Örnek	Özengin- leştirme yöntemi*	Kaynak
Chitin	Nitrazonaftol disülfonat	Cu(II)		1	Minamisawa, 1993
XAD-2000	1,2-piridilazol-2- naftol	Çeşitli		1	Narin vd, 2001
XAD-16	Morin	Cu,Fe	Musluk, maden ve içme suyu	1	Ergüven, 2005
XAD-4	7-dodesenil-8- kinolinol	Bi(II),Cd(II), Cu(II),Fe(II), Mn(II),Pb(II)	Deniz suyu	2	Isshiki vd. 1987
Agaroz	iminodiasetikasit	Cu(II),Cd(II)		2	Noresson vd. 1998
XAD-7	Kelex-100	Çeşitli eser metaller	Deniz suyu	2	Ferrarello vd. 2001
XAD-2	2-(2- benzotiazolilazo)- 2-p-kresol (BTAC)	Ni(II)	Gıda örnekleri	2	Ferreira vd. 2001
XAD-16	Ponceau 4R	Cu(II)	Musluk suyu	2	Akıncı, 2004
Silikajel	Nitrozo-R-tuzu ve Alikat 336	Pd,Pt		2	Flieger ve Przeszlakows ki, 1985
XAD-7 ve diğer XAD reçineleri	Ditiyosemi karbazon	Çeşitli metal iyonları		2	Hoshi vd, 1993
XAD-4	Kaliksaren tetrahidroksamat	Fe(II),Cu(II), Co(II),Pb(II), Cd(II),Mn(II), Ni(II),Zn(II)		2	Hutchinson , 1994
XAD-7	Dimetilglioksalbis (4-fenil-3- tiyosemikarbazon)	Pt(II), Pd(II)		2	Hoshi vd, 1997
Silikajel	Kersetin	Sn(IV)		2	Zaporozhets, 2001

Çizelge 2.1 devamı

Adsorban	Ligand	Metal	Örnek	Özengin- leştirme yöntemi*	Kaynak
XAD-7	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilamino)-fenol	V	İçme suyu	2	Wulloud vd, 2000
Oktadesil silika	11-hidroksinaftasen-5,12-kinon	Cu(II)		2	Shamsipur, 2001
XAD-7	Kongo Kırmızısı	Cu	Musluk suyu	2	Farsi, 2004
Poli(hidroksietilmetakrilat) (PHEMA)	Tiazolidin	Pb(II), Cd(II)		2	Denizli ve Sağlam, 2001
XAD-16	N,N-dibütilN'-benzoil tiyoüre	U(VI)		2	Merdivan vd, 2001
XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16	2-etil heksilhidrojen-2-etilheksilfosfonat	Nadir toprak elementleri		2	Matsunaga, 2001
Oktadesil silika	Kinolizarin	Be(II)		2	Yamini vd, 2002
Polimerik destek katısı	Oktakarboksimetil-C-metilkaliks(4) rezorsinaren	Th(IV), U(VI)		2	Mardivan ve Demirel, 2003
XAD-4, XAD-16	Kinolin sarısı ve müreksit	Cu(II)		2	Çorbacıoğlu, 2004
Porları kontrollü cam	Etilen diamin	Cu(II)		3	Kwitek vd, 1982
XAD-4	N-Hidroksi etilen daimin	Fe(III) ve toplam demir	Standart deniz suyu	3	Hirata vd, 1991
XAD-2	o-amino fenol	Cu,Co,Cd,Ni, Zn,Pb	Su	3	Kumar vd, 2000
Polisitiren	PAN	Toplam Hg	Su,süt,idrar	3	Hafez vd, 2001

Çizelge 2.1 devamı

Adsorban	Ligand	Metal	Örnek	Özenginleştirme yöntemi*	Kaynak
XAD-2, XAD-4	o-vanilin semikarbazon	La(III),Cu(II), Ce(III),Pb(II), Th(IV),Zn(II), U(VI)	Jeolojik materyal, nehir suyu	3	Jain vd, 2001
C ₁₈	7-(4-etil-1- meliloktil)-8- hidroksikinolin (Kelex 100)	Pb, Hg	Deniz suyu	3	Bravo- Sanchez vd, 2001
Slikajel	3-Hidroksi-2-metil- 1,4-naftokinon	Fe,Cu,Co,Zn	Süt, çelik, vitamin preparatları	3	Garg vd, 1996
XAD-4	Hekzil tiyoglikonat	Ag(I), Bi(III), Hg(II),Au(III)		3	Mayers ve Fritz, 1976
Silikajel	Iminosalisil	Cu,Co,Cd,Ni, Zn,Fe		3	Kubato ve Moreira, 1989
Poliakriloni tril fiberi	8-Hidroksikinolin	Cr(III)-Cr(IV) ayrılması	Nehir suyu	3	Wen vd, 2002
Silikajel	8-Hidroksikinolin	Cu,Mn,Co,Cd, Pb,Ni,Zn,Fe	Deniz suyu	3	Willie,1998 Sturgeon, 1981
Pamuk fiber	Tiyol	Ag(I),Bi(III), Sn(IV),Cu(II), In(III),Pb(II), Cd(II),Co(II), Ni(II)		3	Yu vd, 2001
Silikajel	5-Formil-3-arilazo- salisilikasit	Fe(III) (seçici)		3	Mahmoud ve Soliman, 1997
Poliakrilo nitril	Aminofosforik asit ve ditiyokarbomat	Nadir toprak elementleri	Deniz suyu	3	Zhang vd, 1998
XAD-2	Alizarin Red-s	Pb,Cd,Zn,Ni	su	3	Saxena vd, 1994
Poliakrilo nitril fiberi	Fenilhidrazid ve fenilamidrazon	Ga(III),In(III), Bi(III),Sn(IV), Cr(III),Ti(IV)		3	Chang vd, 2001

Çizelge 2.1 devamı

Adsorban	Ligand	Metal	Örnek	Özengin- leştirme yöntemi*	Kaynak
Silikajel	2-piridinkarboksi aldehit fenil hidrazon	Fe,Ni,Cu,Co		3	Watanesk ve Schilt, 1986
Silikajel	Purpurogallin	Fe(III) (seçici)	Musluk suyu	3	Mahmoud ve Al Saadi, 2001
Silikajel	Taç eter	Pd,Au,Ag, Hg(II)		3	Bruening ve Tarbet, 1991
PS-DVB (%8)	6-merkapt purin	Hg(II),Ag	Çevre örnekleri	3	Mondal vd, 2001
Silikajel	Ditiyokarbamatlar	Hg(II)		3	Mahmoud, 1999
Porları kontrollü cam	Desferri oksamin	Al		3	Ljunggren vd, 1992
Silikajel	Şif bazları	Cu,Ni,Fe,Zn, Cd,Pb		3	Soliman vd., 2001
Polivinil piridin	Ditizon	Cu,Ni,Zn		3	Shah ve Surekha, 1998
XAD-2	Tiyosalisilik asit	Cu,Cd,Zn,Ni, Co,Fe(III)	Nehir ve musluk suyu	3	Tewari ve Singh, 2000
Silikajel	Eriokromsiyahı-T	Zn,Mg,Ca		3	Mahmoud, 1997
PS-DVB (%2)	Azobenzil fosforik asit	Pb,U,Cu	Nehir ve deniz suyu	3	Ueda vd, 1998
Silikajel	Merkapto	Zn,Cu,Cd,Pb	Deniz suyu	3	Volkan ve Ataman, 1987
Silikajel	2,4-dikloro asetik asit	Cu,Ni,Zn,Cd		3	Prado ve Airoidi, 2001

Çizelge 2.1 devamı

Adsorban	Ligand	Metal	Örnek	Önzenginleştirme yöntemi*	Kaynak
XAD-4	Tiyo glikol oksiloksi metil	Ag(I),Bi(III), Sn(IV),Sb(III), Hg(II),Au(III)	Salamura suyu	3	Phillips ve Fritz,1978

1* : Metalleri kompleks halinde önzenginleştirme,

2* : Ligand tutturulmuş fazlar üzerinde zenginleştirme (Kimyasal Kaplama),

3* : Ligand tutturulmuş fazlar üzerinde zenginleştirme (Fiziksel Kaplama).

2.3 Hidrazonlar

2.3.1 Genel Bilgiler

Hidrazonlar C=N-N grubuyla karakterize edilebilen azometinlerdir. Birbirine bağlı iki azot atomunun varlığıyla bu sınıfın (iminler, oksimler, v.b) diğer üyelerinden ayrılırlar. Aşağıdaki tiplerde hidrazon grubu meydana gelir:



Burada;

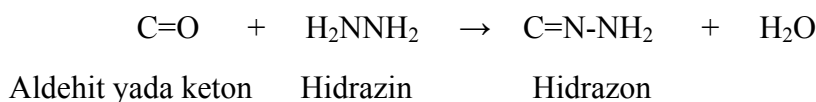
R ve R' = H, alkil, aril, RCO, heterosiklik grup (Ht)

N' a bağlı olanlar = H, alkil, aril, Ht, RCO

C' a bağlı olanlar = H, alkil, aril, Ht, halojen, OR'', SR, CN, SO₂R, NO₂, NHNR''R'', N=NR'', COOR'', CONR''R'' olabilir.

Hidrazon genel ismi bu yapıya sahip bütün bileşikler için kullanılır.

Sentez: Hidrazonlar, genellikle sitokiyometrik miktardaki uygun hidrazin ile aldehit yada ketonun uygun bir çözücünde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanırlar. Çözelti soğutulunca hidrazon kristal halinde ayrılır (Singh, 1982).



2.3.2 Hidrazonların Uygulamaları

2.3.2.1 Analitik Olmayan Uygulamaları

Fizyolojik olarak aktif hidrazonların birçoğu tüberküloz, lepra ve mental rahatsızlıklar gibi hastalıkların tedavisinde uygulama alanı bulmuştur ve aril hidrazonların tüberküloz aktivitesine sahip oldukları belirlenmiştir.



Aril hidrazon

Bunun sebebinin aril hidrazonların hücrede bulunan geçiş metalleri ile kararlı kelatlar oluşturması olarak açıklanmıştır. Böylelikle bu geçiş metallerinin katalizlediği birçok hayati enzimatik reaksiyon hidrazonların varlığında gerçekleşmez. Hidrazonlar ayrıca herbisit, insektisid, nematosit, rodentisit ve bitki büyüme regülatörü olarak da etkilidirler.

Spazmolitik aktivite, hipotansiyon etki ve lösemi, sarkoma ve diğer malin neoplazmalara karşı aktivite de sergiler. Hidrazonlar polimerler için plastifiyan ve stabilizatör olarak, antioksidanlar ve polimerleşme başlatıcısı olarak da kullanılmaktadır.

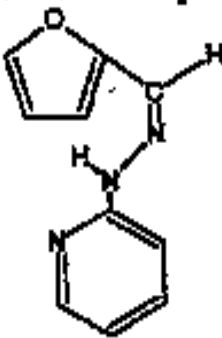
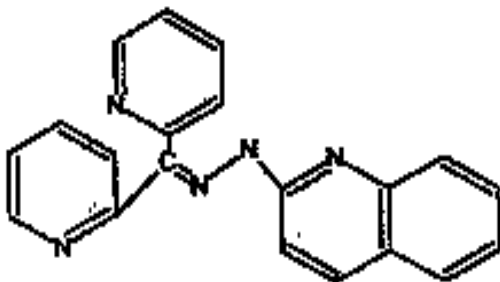
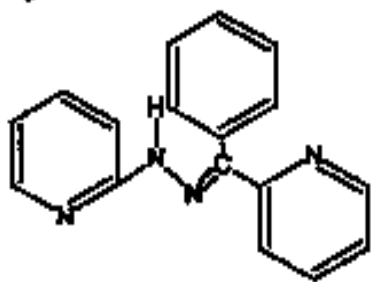
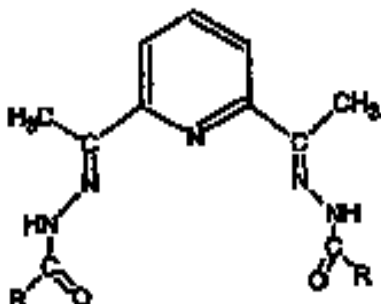
2.3.2.2 Analitik Uygulamaları

Analitik kimyada hidrazonların oluşumu karbonil grubu içeren bileşiklerin izolasyonu, tanınması ve kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılır. Aldehit ve ketonların tanınması için kullanılan fotometrik yöntemlerin temeli 2,4-dinitrofenilhidrazinle oluşturdukları hidrazonlara dayanır. Hidrazonlar, metallerle (çoğunlukla geçiş metalleri) renkli kelatlar oluşturan çok dişli ligandlar olarak davranırlar. Bundan dolayı son zamanlarda metallerin tanınma ve saptanmasında da genişçe kullanılmaktadırlar.

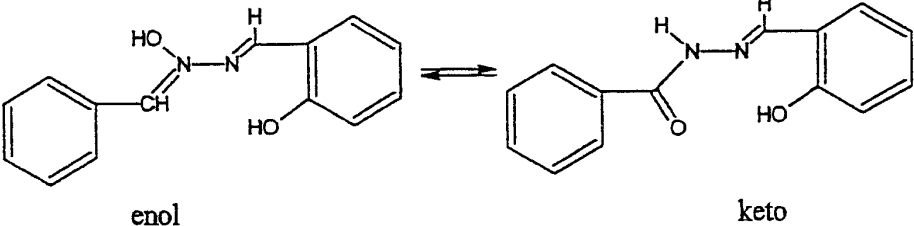
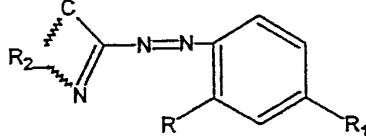
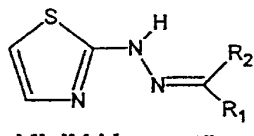
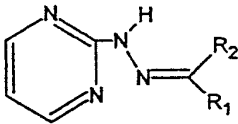
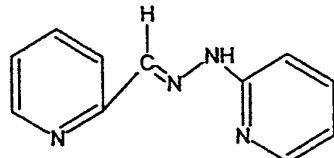
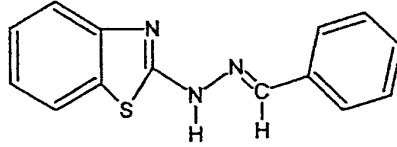
2.3.2.2(a) Spektrofotometrik Uygulamalar

Metal katyonların spektrofotometrik analizinde ligant olarak kullanılan substitue hidrazon bileşikleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

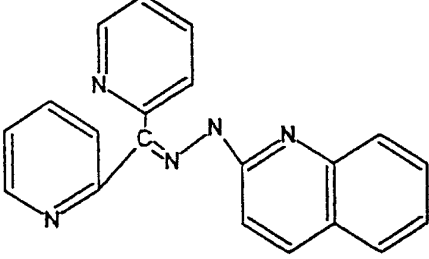
Çizelge 2.2 Metallerin hidrozon türevleri halinde spektrofotometrik analizi

Ligantlar	Metaller	Kaynaklar
n-Butil-2-Naftilmetilditiokarbamat Anti-2-furaldehid 2-piridilhidrazon 	$\text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ Co^{2+}	Gill, 1989 Sanchez, 1985
2,2'-Dipiridil-2-kinofilhidrazon 	Pd^{2+}	Otomo, 1980
2,2'-Dipiridil-2-Piridilhidrazon 	Co^{2+}	Vasilikiotis, 1974
2,6-Diazetilpiridin Bis(benzoilhidrazon) 	$\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Vasilikiotis, 1974

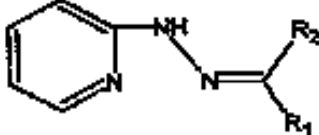
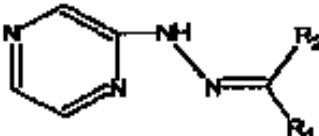
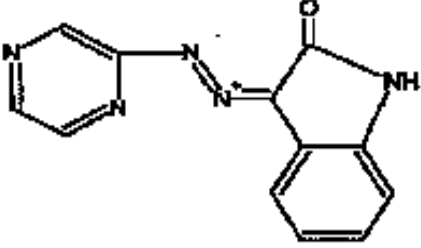
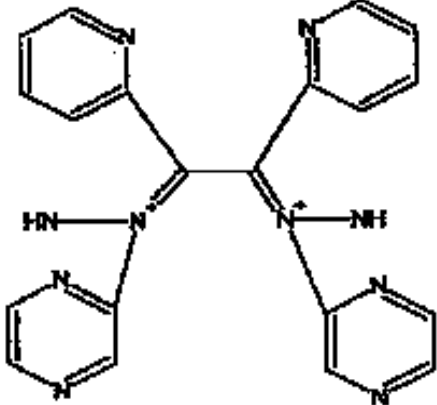
Çizelge 2.2'nin devamı

Ligantlar	Metaller	Kaynaklar
Salisilaldehidbenzoilhidrazon[SAB]  enol keto	Ni^{2+}	Uehara, 1989
BTAMB  2-Thiazolil hidrazon türevleri	Ni^{2+}	Furukava, 1982
 2-Pirimidinil hidrazon türevleri	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1980
 Piridin-2-Aldehid-2'-piridilhidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1980
 Piridin-2-Aldehid-2-benzotiazolilhidrazon	Pd^{2+}	Cameron, 1968
	$\text{Pd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Heit, 1965

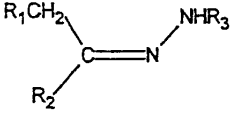
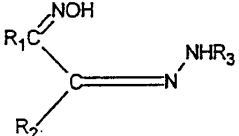
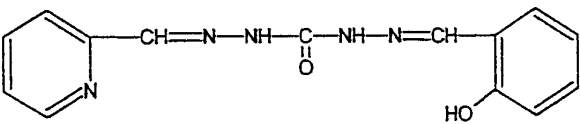
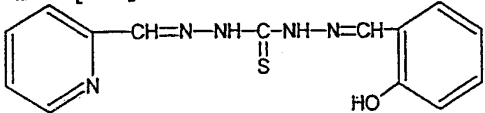
Çizelge 2.2'nin devamı

Ligantlar	Metaller	Kaynaklar
Benzil ve 2,2'-Piridil ile substitute amid azinler	$Zn^{2+}, Cu^{1+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	Schilt, 1975
$ \begin{array}{c} R_1-CNHR_2 \\ \\ N=N-C-C-R_3 \\ \quad \\ R_3 \quad O \end{array} $		
PAPH PDAQH BAQH QAPH PAPDH BAPDH PDAPH QAPDH PP'KPH PDAPDH PP'KQH PP'KPDH QAQH BAPH	Zn^{2+}	Ryan, 1972
Piridin-2-aldehid-2-kuinolilaldehid [PAQH]	Zn^{2+} $Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+},$ Co^{3+}, Fe^{2+} $Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+},$ $Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},$ $Ni^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}$	Frei, 1971
	$Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$	Frei, 1971
2,2'-Dipiridil-2-piridilhidrazon(DPPH)	$Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$	Frei, 1971
PA-3-NPH	$Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ $Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{2+}$	Kouimtzis, 1979
PA-3,5-NPH	$Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ $Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{2+}$	
QA-5-NPH	$Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ $Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{2+}$	Odashima, 1993
PhA-5-NPH	$Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ $Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{2+}$	

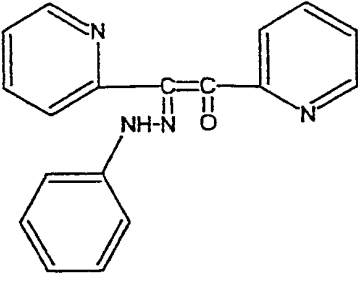
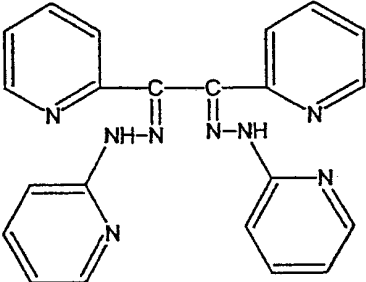
Çizelge 2.2'nin devamı

Ligandlar	Metaller	Kaynaklar
2-Piridilhidrazon türevleri	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
		
Pirazinilhidrazon türevleri	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
		
Isatin-3 pirazinilhidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
		
2,2'-Piridil diPirazinilhidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
		

Çizelge 2.2'nin devamı

Ligantlar	Metaller	Kaynaklar
Isatin-3 2-piridilhidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
Fenilglioxal dipirazinilhidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
Benzoilpirazin fenilhidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
Fenilglioxal di(2-piridil)hidrazon	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
2-Piridinil ya da diazinilmetil ketonlarla substitute olmuş hidrazon türevleri	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
		
Glioksal monoksimlerle substitute olmuş hidrazonlar	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{1+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Schilt, 1979
		
1-(2-piridil-metilidenamino)-3-(salisilidenamino) urea[PSU]	$\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{V}^{5+}, \text{Co}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Rosales, 1985
		
1-(2-Piridilmetilidenamino)-3-(salisilidenamino) tioüre[PST]	$\text{Co}^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{V}^{5+}, \text{In}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	Rosales, 1985
		

Çizelge 2.2'nin devamı

Ligantlar	Metaller	Kaynaklar
2,2'-Piridil mono-2-piridilhidrazon	$Zn^{2+}, Cu^{1+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	Schilt, 1975
		
2,2'-Piridil di-2-piridilhidrazon	$Zn^{2+}, Cu^{1+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	Schilt, 1975
		
2,6-Diasetilpiridin bisbenzoil hidrazon (H_2DPBH)	U^{4+}	Casoli, 1986
2,4-dihidroksibenzaldehit izonikotinil hidrazon	Ti^{4+}	Babaiah, 1996
1,2-sikloheksandion bis-benzoilhidrazon	Ti^{4+}	Garcia, 1986
Di-2-piridil keton benzoilhidrazon (dPKBH)	Cu^{2+}	Garcia, 2004
4,5-diazafluoren-9-benzoilhidrazon	$Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Pb^{4+}$	Dubois, 1992

2.3.2.2(b) Fluorimetrik Uygulamalar

Metal katyonlarının fluorimetrik analizinde uygulamaları bulunan substitue hidrazon bileşikleri aşağıdaki Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Metallerin hidrazon türevleri halinde fluorimetrik uygulamaları

Ligand	Metal	Kaynak
Salisilaldehit piridil hidrazon	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	Ahmed, 2002
N,N'-oxalybissalisilaldehit hidrazon	Al	Ariza, 1984
Bis piridin ferrosenilaril hidrazon	Ru	Zhong, 2000
Nikotinik asit(dipiridin-2-yl-metilen)hidrazon	Mn	Klara, 2002
Salisilaldehit p-nitro benzoil hidrazon	Ir^{4+}	Bo-Tang, 2002

2.3.2.3(c) Potansiyometrik Çalışmalar

Bu konuda fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Casoli ve arkadaşları, 2,6-Diasetilpiridin bisbenzoil hidrazon ve uranyum elementi ile potansiyometrik bir çalışma yapmışlardır (1986).

2.3.2.3(d) Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılabilen substitue hidrazon bileşikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Metallerin hidrazon türevleri halinde elektrokimyasal çalışmaları

Ligand	Metal	Kaynak
Di-2-piridilketon-p-nitrofenil hidrazon	Mn ²⁺	Bakır M, 2005
Çeşitli hidrazonlar	Fe ²⁺ , Co ³⁺	Uppadine, 2005
Di-2-piridilketon-p-nitrofenil hidrazon	Ru ²⁺	Bakır M, 2003
Di-2-piridilketon benzoil hidrazon	Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺	Bakır M, 2002
Piridin 2-karbaldehit piridin-2'-yl hidrazon	Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Vecchiosadu, 1995
Benzaldehit 2-hidroksi benzoil hidrazon	Al	Fouda AS, 2000

2.3.2.4(e) İndikatör Olarak Uygulamalar

Metal iyonlarının titrasyonunda indikatör olarak kullanılan substitue hidrazon bileşiklerinin uygulamasını Aleksaki ve arkadaşları Cd ve Zn metalleri ile çalışarak 2,2'-Bipiridil-2-piridilhidrazon ile yapmışlardır (1978).

2.3.2.5(f) Spot-Test Belirteci Olarak Çalışmalar

Spot- test belirteci olarak uygulamaları bulunan substitue hidrazon bileşikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Metallerin hidrazon türevleri halinde spot-test belirteci olarak uygulamaları

Ligand	Metal	Kaynak
2,2'-Bipiridil-2-kinol hidrazon, 2,2'-Bipiridil-2-pirimidil hidrazon	Fe, Co, Cu	Vasilikiotis, 1975
Benzaldehit p-nitrofenil hidrazon	Hg	Vasilikiotis, 1968

2.3.2.6(g) Kromotografik Uygulamalar

Metal iyonlarının HPLC ile analizinde kullanılan substitue hidrazon bileşiklerinin isimleri Çizelge 2.6’da görülmektedir.

Çizelge 2.6 Metallerin hidrazon türevleri halinde kromotografik uygulamaları

Ligand	Metal	Kaynak
Salisilaldehit benzoilhidrazon	Al	Uehara, 1989
2,6-Diasetilpiridil benzoilhidrazon	Çeşitli metaller	Uehara, 1994
2,6-Diasetilpiridinbis(N-metilenpiridinhidrazon)	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Sb^{3+}, U^{6+}$ $Sn^{2+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$	Main vd, 1990
Diasetilmono(lepidil)hidrazon	$Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+},$ $Ni^{2+}, Cu^{2+}, UO_2^{2+}$	Garg BS, 1991
Aromatik keton hidrazonları	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+},$ Cd^{2+}, Cu^{2+}	Ahmed Tea, 1994
Piridoksal izonikotinil hidrazon	Fe^{3+}	Liu ZD, 2002
Aril hidroksi hidrazon ligantları	Çeşitli metaller	Kulkarni, 2002

Ayrıca; Co, Ni, Cu, Fe UO_2^{2+} metallerinin Piridin-2-aldehit-2-kinolinhidrazon (PAQH) ile ince tabaka kromatografisi uygulaması da yapılmıştır (Frei, 1968).

2.3.2.7(h) Hidrazonların Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanımı

Tomiyasu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada demir(II) nin katalitik etki gösteren ve oksitlenme özelliği olan 3-metil 2-benzotiazolin hidrazon ile hidrojen peroksit kullanılarak demir(III) e yükseltgenmesiyle düşük seviyelerde tayini mümkün olmaktadır (1998).

Nikelin sulu ortamdan flotasyon ile ayrılması için Ghazy ve arkadaşları hidrazon formları ile kompleksler oluşturup farklı parametreleri (konsantrasyon , pH , yabancı iyon etkisi)

deneyerek bazı su örneklerini incelemişlerdir. Ni için %100 e yakın verim elde etmişlerdir (2004).

Poliakrolein izonikotinkasit hidrazon reçinesinin Pd ve Pt için önzenginleştirmedeki ayırma potansiyeli araştırılmış ve uygunluğu kanıtlanmıştır. Bu reçinenin Pd ve Pt üzerindeki seçiciliği ve iyi sonuçlar verdiği ancak kesinliğinin daha da geliştirilebileceği görüşüne varılmıştır (Ge XP, 2004).

Silikajel üzerindeki 4-nitro benzaldehit N-N dimetil hidrazonun kütle transferi hesaplanmış ve önzenginleştirme için optimal değerlerin belirlenmesi için HPLC önerilmiştir (Filippov, 2001).

Yang ve arkadaşları bütan 2,3dion bis (N-pridinazotil hidrazon) ile sudaki metal iyonlarını kompleks yaparak Amberlit XAD4 reçinesine pH=8.9 da kolonda tutturmuşlar ve sonra asidik eluent ile geri kazanarak kütle spektroskopisinde tayin etmişlerdir. Bu çalışmada Cu , Cd , Co, Ni ve Pb iyonları ile çalışmışlardır (1993).

2.4 XAD Reçineleri

2.4.1 Özellikleri

Metal koplekslerinin adsorpsiyonunda son zamanlarda kullanımı giderek artan polimerik Amberlit XAD reçineleri, eser metallerin zenginleştirilmesinde, fiziksel özellikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sayesinde oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alana sahiptir ve makro gözeneklerinden dolayı sahip olduğu organofilik karakteri nedeniyle organik maddeler ve organik metal komplekslerinin adsorplanması işlemlerinde sürekli kullanılmaktadırlar.

Amberlit XAD reçinelerinin kimyasal yapıları Şekil 2.2’de, karakteristik özellikleri de Çizelge 2.7’de verilmiştir.

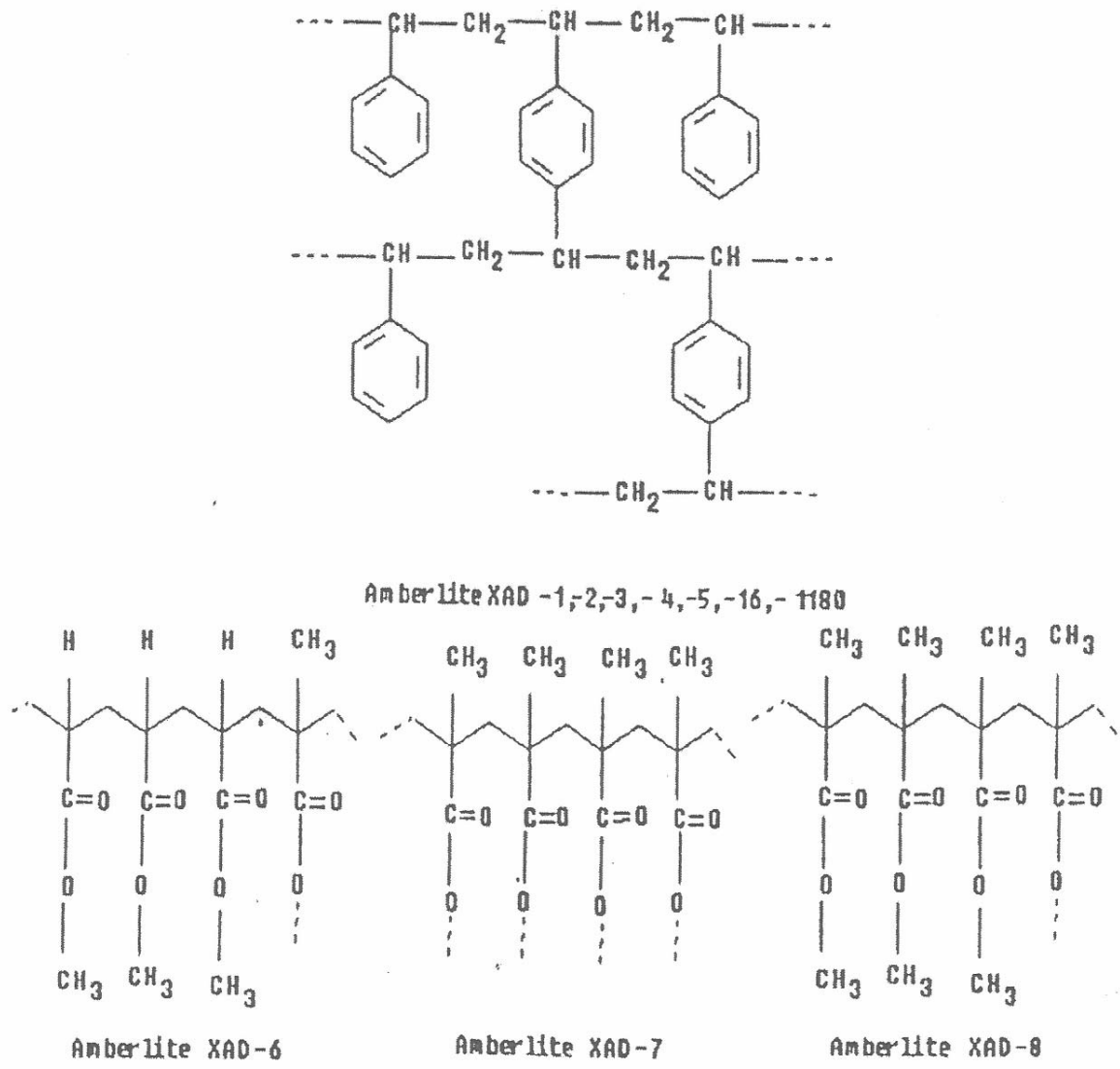
Amberlit XAD reçineleri iki ana gruba ayrılır : Polistiren-divinilbenzen (PS-DVB) ve poliakrilik asit esteri (PAA-E) temelli reçineler.

PS-DVB kopolimer reçineleri (XAD-1, -2, -3, -4, -16, -1180) hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahiptirler. Bu sebeple çok az miktarda su adsorplayabilirler. Yüzey alanları büyüdükçe reçinelerin kapasitesi yükselir. Aromatikler ve iyon değiştirme kapasiteleri yoktur.

PAA-E polimer reçineleri (XAD-6,-7,-8,-9,-11) , PS-DVB reçinelerinin aksine hidrofilik bir yüzeye ve orta derecede polariteye sahiptir. Böylece suyu, diğerlerine göre daha kolay adsorblayabilmektedir. Aromatik değildirler ve düşük bir iyon değiştirme kapasiteleri vardır. Örneğin, Amberlit XAD-8 için gram başına iyon değiştirme kapasitesi yaklaşık 10^{-2} milie de ergram'dır.

PS-DVB reçineleri ve PAA-E reçinelerinin kimyasal bileşimindeki farklılıklar reçinelerin ıslanabilirli ini ve elüsyon verimini etkiler. Amberlit XAD reçinelerinin adsorplanabilen bileşiklere karşı afinitesi, spesifik yüzey alanları, polariteleri ve spesifik por hacimleri ile ilişkilidir. Genellikle aynı yapıdaki reçinelerden XAD-4, XAD-16 gibi geniş yüzey alanına sahip olanlar tercih edilir.

Geniş yüzey alanlı ve makro gözenek yapıları dolayısıyla  nzenginle tirme, izolasyon ve çeşitli kromatografik ayrılma işlemi için uygun olan Amberlit XAD reçinelerinin kullanımı aktif karbon kullanımına karşı üstündür. Çünkü bu reçineler elüsyon için daha uygundur ve kontaminasyon riski ta ımazlar. Ayrıca XAD reçineleri daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler ve elüsyon alümina, silikajel vb. maddelerle yapıldığından daha kolay yapılabilir.



Şekil 2.2 Bazı Amberlit XAD reçinelerinin kimyasal yapıları

Çizelge 2.7 Amberlit XAD reçinelerinin karakteristik özellikleri

Amberlit XAD Ürünleri	Spesifik Yüzey alanı (m ² /g)	Por Çapı (Å)	Por Hacmi (mL/g%)	Dipol Momenti (D)
A. Polisitirendivinilbenzen				
Amberlit XAD-1	100	200	35,2	0,3
Amberlit XAD-2	330	90	42	
Amberlit XAD-3	526	44	38,7	
Amberlit XAD-4	750	50	51	0,3
Amberlit XAD-5	415	68	43,4	
Amberlit XAD-16	825	100	60	
Amberlit XAD-1180	650	140	65	
B. Poliakrilik asit esteri				
Amberlit XAD-6	663	498	100	
Amberlit XAD-7	450	80	330	1,8
Amberlit XAD-8	140	250	526	1,8
Amberlit XAD-9	70	370	750	
Amberlit XAD-11	170	350	415	

2.4.2 Analitik Uygulamaları

XAD reçineleri bazen doğrudan, bazen de ligandlar immobilize edilerek organik bileşiklerin ve metallerin önzenginleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Organik maddelerin zenginleştirilmesi çalışmalarına bir örnek , Wen-Lu Song ve çalışma grubunun yaptığı su ve atık sulardaki fenol önzenginleştirilmesi çalışmasıdır. Bu araştırmada Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile on-line akış enjeksiyon sistemi birarada kullanılmıştır (Wen-lu vd., 1997).

Kim ve çalışma grubu tarafından, çeşitli Amberlit XAD reçineleri, porfirin ile kimyasal olarak modifiye edilerek sudaki fenol ve klorofenollerin zenginleştirilmesi incelenmiştir (Kim vd., 1999).

Deniz suyundaki organik maddeleri ekstrakte etmek için XAD-2 ve XAD-8 reçinelerini destek katısı olarak kullanan Fu ve Pocklington bu reçinelerle tatmin edici bir sonuç (%40 geri kazanım) alamayınca, destek katısı olarak XAD-2 ve aktif karbonu beraberce kolonda

kullanmışlar ve geri kazanım oranını %90'a çıkarmışlardır (Fu ve Pocklington, 1983).

Geçiş metallerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri haline dönüştürüldükten sonra Amberlit XAD-16 ile (Aşçı 2004, Ergüven 2005) muamele edilerek zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli ligandların XAD-16 (Çorbacioğlu 2004, Akıncı 2004) ve XAD-7 (Farsi 2004) üzerine kaplanması ile kelat adsorbanları hazırlanmış ve bakır iyonunun bu fazlar üzerinde zenginleştirilmesi incelenmiştir.

XAD reçineleri, üzerine çeşitli ligandların immobilizasyonu ile metal iyonlarının kantitatif analizi için kullanılan spektrofotometrik sensörlerin yapımında kullanılmaktadır.

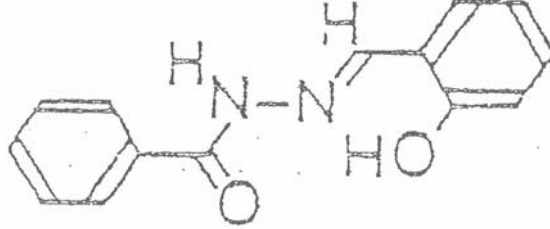
Yusof ve Ahmad, eser miktardaki kurşun analizi için çalışmalarında kullandıkları spektrofotometrik sensörü XAD-7 üzerine Gallosiyanin'i immobilize ederek hazırlamışlardır (2003).

Vaughan ve Narayanswamy (1998) ; Raimunda ve Narayanswamy (2003) ağır metal iyonlarının tayini için yaptıkları çalışmalarda kullandıkları Br-PADAP'nın (2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol) metanollü çözeltisi ile XAD-4 reçinesini 4 saat bekleterek, XAD-4 üzerine Br-PADAP'ı immobilize etmişlerdir.

Malcık ve arkadaşları suda bulunan ağır metal iyonlarının tayini için, 1-nitrozo-2-naftol (NN),4-(2-piridilazo) resorsinol (PAR), 2,4-dinitrozo-resorsinol (DNR) ve 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ligandlarını iyon değiştirici reçineler üzerine (XAD-4, -7, vb.) immobilize ederek hazırladıkları optik sensörleri kullanmışlardır (1998).

2.5 Salisilaldehit Benzoilhidrazon (SAB)

2.5.1 Özellikleri



Şekil 2.3 Salisilaldehit benzoilhidrazon'un molekül yapısı

Molekül Formülü: $C_{14}N_2O_2H_{12}$

Molekül Ağırlığı: 240 g/mol

Görünüşü: Beyaz

Çözünürlük: Metanol ve su

Erime Noktası: 202-204 °C

2.5.2 Salisilaldehit Benzoilhidrazon ile Yapılan Çalışmalar

Salisilaldehit benzoilhidrazon bazı geçiş metalleri ile kompleksler oluşturmaktadır. Bu kompleksler bazı bakteri ve fungusitlere karşı kullanılmıştır (Zidan ASA, 2004).

Salisilaldehit benzoilhidrazonun Mg^{2+} ve Ca^{2+} ile oluşan kompleksinin spektrofotometrik çalışmasını Lyubchova ve arkadaşları yapmıştır. Salisilaldehit benzoilhidrazonun L formunun Mg^{2+} ve Ca^{2+} ile monokompleks oluşturduğunu ve uygun derişimdeki metal ile ligand miktarının pH=7.4'te 10^{-5} M olduğunu bulmuşlardır (1997).

Tang ve arkadaşları galyum elementi ile floresans bir belirteç olan salisilaldehit benzoilhidrazonun kelat kompleksini oluşturmuşlardır. Böylece su içindeki galyumun pH=3.2 de belirlenmesini sağlamışlardır (1998).

Iridyum(IV) ün salisilaldehit benzoilhidrazon kompleksinin su-etanol karışımı ortamında

potasyum periyodat ile pH=10.70 ve 55 °C ta yaptığı floresans özellikteki kompleksine dayanarak iridyumun sentetik karışımlarda ve mineral örneklerdeki miktarı belirlenmiştir (Bo Tang, 2002).

Vanadyum (V) hidrazon komplekslerinin sentezinde salisilaldehit benzoilhidrazon ve vanilin benzoilhidrazon türevleri kullanılmıştır (Gao, 1998).

Salisilaldehit benzoilhidrazon türevlerinin bakır(II) ve diğer geçiş metalleri ile oluşan komplekslerinin sentezi ve yapılan ölçümleri sonucunda bakır(II) kompleksinin bu ligantlar ile paralel diğer ligandlara göre daha iyi özelliklere sahip kompleksler oluşturduğu ve ayrıca bu ligandların, ligand ile yer değiştirmeyen geçiş metalleri için de uygun olduğu belirlenmiştir (Ainscough, 1999).

Lyubchova ve arkadaşları salisilaldehit benzoilhidrazonun Zn(II) ile verdiği komplekslerini incelemiştir (2001).

Fe²⁺ ile salisilaldehit benzoilhidrazonun oluşturduğu kompleks kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir (Dubois, 1992).

Uehara ve arkadaşları Al(III), Fe(III), V(V), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri oluşturmuşlar ve Alüminyumun hplc ile analizini gerçekleştirmişlerdir. (Uehara, 1989).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler

Salisilaldehit (Merck), benzoilhidrazid (Sigma), XAD-4, XAD-7, XAD-16 (Fluka), silikajel, aktif karbon, bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amonyum demir (II) sülfat hekzahidrat ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel (II) sülfat heptahidrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kobalt (II) nitrat hekzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alüminyumklorür hekzahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), çinkoasetat dihidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amonyum klorür (NH_4Cl), sodyum asetat trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), amonyak (NH_3), potasyum klorür (KCl, Merck), hidroklorik asit (HCl), glasiyel asetik asit (CH_3COOH), nitrik asit (HNO_3), aseton ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), metanol (CH_3OH , Riedel), musluk suyu, içme suyu, maden suyu ve destile su.

3.2 Çözeltiler

Ni^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,047 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

Co^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,049 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

Cu^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,026 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

Fe^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,070 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

Al^{3+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) : 0,089 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

Zn^{2+} çözeltisi (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 0,033 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

0,1 M potasyum klorür çözeltisi : 0,746 g KCl tartılarak, bir miktar suda çözöldü ve hacmi su ile 100 ml'ye tamamlandı.

0,1 M hidroklorik asit çözeltisi : Yoğunluğu 1,19 g/cm^3 olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 0,8 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M sodyum asetat çözeltisi : 1,36 g sodyum asetat trihidrat tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M asetik asit çözeltisi : Yoğunluğu $1,05 \text{ g/cm}^3$ olan asetik asit çözeltisinden 0,57 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M amonyum klorür çözeltisi : 0,535 g amonyum klorür tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M amonyak çözeltisi : Yoğunluğu $0,91 \text{ g/cm}^3$ olan %26'lık amonyak çözeltisinden 0,72 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH=2 tamponu : 0,1 M potasyum klorür çözeltisinin üzerine 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile istenilen pH'a ayarlandı.

pH=4-7 tamponları : 0,1 M sodyum asetat çözeltisinin üzerine 0,1 M asetik asit çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile istenilen pH'a ayarlandı.

pH=8-10 tamponları : 0,1 M amonyum klorür çözeltisinin üzerine 0,1 M amonyak çözeltisi ilave edilerek pH-metre ile istenilen pH'a ayarlandı.

0,1 M HNO_3 (suda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lık nitrik asit çözeltisinden 0,7 mL alınarak hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HNO_3 (asetonda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lık nitrik asit çözeltisinden 7 mL alınarak hacmi aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

3 M HNO_3 (asetonda) : Yoğunluğu $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan %65'lık nitrik asit çözeltisinden 21 mL alınarak hacmi aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl (asetonda) : Yoğunluğu $1,19 \text{ g/cm}^3$ olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 8,28 mL alınarak hacmi aseton ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3 Araç ve Gereçler

pH-metre, Metrohm Herisau Präzisions E 510 ve cam elektrot

Atomik absorpsiyon spektrometresi, Analytikjena

UV-Visible spektrofotometre, Agilent ve kuvarz küvetler (1 cm)

Analitik terazi, Sartorius Analytic

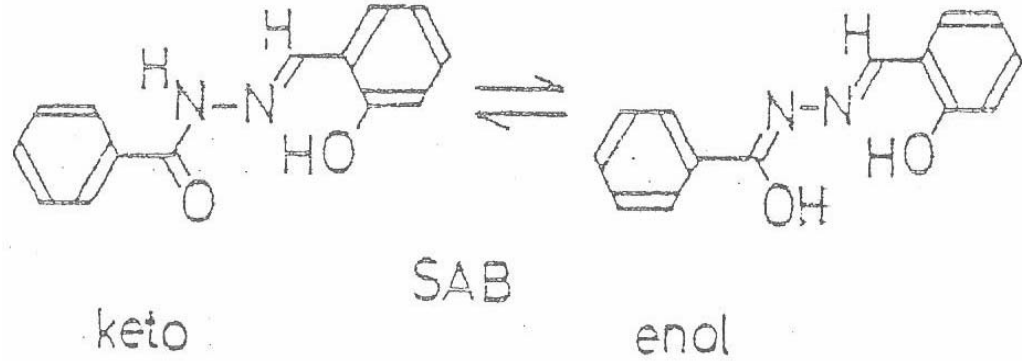
Destile su cihazı, Nüve NS 278

Magnetik karıştırıcı, Chiltren Hotplate H 531

Çalkalayıcı, Nüve SL 350 (50-250 rpm)

Vorteks, Fisions WhirliMixer

3.4 Salisilaldehit benzoilhidrazon



Şekil 3.1 Salisilaldehit benzoilhidrazon'un keto-enol yapısı

3.4.1 Sentezi

Eşmolar miktarda salisilaldehit ve benzoilhidrazid etanolde karıştırıldı ve birkaç damla derişik HCl eklendi. Karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğuduktan sonra 1'e 3 oranında distile su eklendi (organik/su hacmi). pH'ı 5'e yükseltmek için çözeltiye NaOH eklendi. Meydana gelen çökelti buchner hunisinde toplandı ve etanol-su çözücüsü ile 2 kere kristalize edildi. Ürünün erime derecesi (202-204 °C).

3.4.2 Saflık Kontrolü

Elde edilen ürünün saflığının kontrolü ince tabaka kromatografisi ile yapıldı. Yapılan çalışmada sabit faz olarak silikajel plağı, hareketli faz olarak metanol:su (80:20) kullanıldı. Bu çalışma sonucunda elde edilen R_f değeri Bölüm 4.1.1'de verilmiştir.

3.4.3 Tanınması

Elde edilen ürünün tanınması amacı ile sentezlenen madde potasyumbromür ile tablet haline getirildikten sonra alınan FTIR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

3.5 Önzenginleştirme

3.5.1 Teknik

Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} 'in Salisilaldehit benzoilhidrazon (SAB) ile oluşturdıkları komplekslerden yararlanılarak katı faz ekstraksiyonu ile önzenginleştirilmesi için en uygun tekniğin bulunması amacı ile Bölüm 2.2'de anlatılan iki teknik de uygulandı. Her iki teknikte de çözeltideki Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının belirlenmesi için absorpsiyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde sırası ile 232,0 nm, 240,7 nm, 324,8 nm , 248,3 nm'de ölçüldü. Karşılıkları olan konsantrasyonların hesaplanması için ölçü eğrileri hazırlandı. Bu amaçla 100 ppm'lik metal çözeltilerinden 0,5 - 2,5 mL alınarak 50 mL'lik balon jojelerde 0,1 N HNO_3 ile hacmine tamamlandı ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS) Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} için ilgili dalga boylarında absorpsiyonları ölçüldü. Ölçü eğrisine ait regresyon analizleri yapıldıktan sonra metallerin önzenginleştirmeden sonraki konsantrasyonları ve geri kazanımları bu ölçü eğrileri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.1'de verilmiştir.

3.5.1.1 Ligand İmmobilizasyonundan Sonra Metal Yükleme

Bu teknikte öncelikle ligand reçine üzerine kaplandı. Bu amaçla 4×10^{-3} M Salisilaldehit benzoilhidrazon (SAB) çözeltisinin 1mL'si 50 ml'lik balon jojeye alındıktan sonra 10 mL pH=6 tamponu eklenerek su ile hacmine tamamlandı. Hazırlanan ligand çözeltisinin, 0,6 g XAD reçinesi üzerine kaplanması gerek 2 saat çalkalamak suretiyle kesikli yöntem kullanılarak , gerekse 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolonda 1 mL/dakika akış hızıyla geçirilmek suretiyle kolon yöntemi kullanılarak iki ayrı şekilde yapıldı. Her iki yöntemde de ligandın kaplanma yüzdesi süzüntüde kalan ligandın spektrofotometrik yöntemle tayini ile belirlendi. Metalin , ligand ile kaplanmış XAD reçinesi üzerinde adsorpsiyonu için 100 ppm'lik metal çözeltisinden 0,2 mL ve pH=6 tamponundan 10 mL alınarak 50 mL'lik balon jodede su ile hacmine tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin kesikli yöntem ve kolon yöntemi kullanılarak adsorpsiyonu sağlandı.

Adsorbe edilen metaller kolon yönteminde asetonla hazırlanmış 3 M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'sinin kolondan geçirilmesi ile geri kazanıldı. Kesikli yöntemde ise bu geri kazanım, siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek ayrılan adsorbanın geri kazanım çözeltisi ile 10 dakika çalkalanıp daha sonra yine aynı cins kağıttan süzülmesiyle sağlandı. Çözeltilerin asetonu

buharlaştırıldıktan sonra 10 mL'lik balon jojede 0,1 N HNO₃ ile hacmine tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki metal konsantrasyonu Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

3.5.1.2 Kompleks Halinde Yükleme

Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ ve Fe²⁺ 'in SAB kompleksleri halinde önzenginleştirilmesi için 100 ppm'lik metal çözeltisinin 0,2 mL'si üzerine 1 mL 4x10⁻³ M SAB çözeltisi ilave edildikten sonra pH=6 tamponundan da 10 mL alınarak 50 mL'lik balon jojede su ile hacmine tamamlandı ve böylece SAB-metal kompleksleri oluşturuldu. Oluşturulan komplekslerin, 0,6 g XAD reçinesi üzerinde adsorpsiyonu gerek 2 saat çalkalamak suretiyle kesikli yöntem kullanılarak, gerekse 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilmek suretiyle kolon yöntemi kullanılarak iki ayrı şekilde sağlandı.

Adsorbe edilen metaller Bölüm 3.5.1.1'de anlatıldığı şekilde geri kazanıldıktan sonra elde edilen çözeltilerdeki metal konsantrasyonu Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

3.5.2 Adsorban Cinsi

Metallerin SAB kompleksi halinde adsorpsiyonu yoluyla önzenginleştirilmesi için kullanılabilecek adsorban olarak silikajel, aktif karbon ve XAD reçineleri incelendi. Silikajel ve aktif karbonla yapılan çalışmalarda XAD reçinelerine göre daha düşük geri kazanımlar elde edildi. Bu yüzden çalışmalara XAD reçineleri ile devam edildi ve en uygun XAD türünün belirlenmesi amacıyla Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı şekilde metallerin SAB kompleksleri oluşturuldu. Oluşturulan komplekslerin 0,6 g XAD-4, XAD-7, XAD-16 ile kolon yöntemi kullanılarak adsorpsiyonu sağlandı. Reçineler üzerinde adsorplanan Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ ve Fe²⁺, asetonda hazırlanmış 3 M HNO₃ çözeltisinin 10mL'si ile geri kazanıldıktan sonra Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbanları ölçülerek geri kazanımları, ilgili ölçü eğrileri yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.2'de verilmiştir.

3.5.3 Adsorban Miktarı

Önzenginleştirmede adsorbsiyon için gerekli adsorban miktarının belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.4.4'te anlatıldığı şekilde pH=6 tampon çözeltisi kullanılarak oluşturulan metal komplekslerin 50 ml'lik çözeltilerinin 0,3-0,8 g XAD-4 üzerine kolon yöntemi kullanılarak adsorpsiyonu sağlandı. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} , 3 M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanıldıktan sonra atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbansları ölçülerek geri kazanımları ilgili ölçü eğrileri yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.2'de verilmiştir.

3.5.4 pH Etkisi

Önzenginleştirmede pH etkisinin incelenmesi amacı ile Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı şekilde metal-SAB kompleksleri oluşturuldu. Kompleks oluşumu için pH=2-10 değerlerine sahip farklı tampon çözeltiler kullanıldı. Su ile hacmine tamamlanarak bu kompleksler 0,6 g XAD-4 üzerinde kolon yöntemi kullanılarak adsorplandıktan sonra Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} , 10 ml asetonadaki 3 M HNO_3 ile bölüm 3.5.2'de anlatıldığı şekilde geri kazanılıp absorbansları ölçülerek geri kazanımları ilgili ölçü eğrileri yardımı ile hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.3'te verilmiştir.

3.5.5 Ligand Miktarı

Önzenginleştirmede kompleks oluşumu için gerekli ligand miktarının bulunması amacı ile 100 ppm'lik metal çözeltisinin 0,2 mL'sine 4×10^{-3} M SAB çözeltisinden 0,2-2,0 mL alınarak kompleksler oluşturuldu. Oluşturulan komplekslerin üzerine pH=6 tamponundan 10 mL eklenerek hacmi su ile 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin Bölüm 3.5.1.2'de anlatıldığı şekilde çalışılarak kolon yöntemi ile önzenginleştirilmesi yapıldı. Daha sonra Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} , asetonda hazırlanmış 3 M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'si ile geri kazanılıp Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS ile absorbansları ölçülerek ilgili ölçü eğrisi yardımıyla geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar 4.2.4'te verilmiştir

3.5.6 Geri Kazanım Çözelti Cinsi ve Miktarı

Metallerin Bölüm 4.4.4'te anlatıldığı şekilde oluşturulan SAB kompleksleri halinde 0,6 g XAD-4 üzerinde adsorplanmasından sonra geri kazanımı için en uygun çözelti cinsinin ve miktarının belirlenebilmesi için, su ve asetonda hazırlanmış 1 M HCl , 1 M ve 3 M HNO_3 'in

farklı miktarları kullanılarak geri kazanılan Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} 'nin absorbans değerleri atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak ölçüldü. Sonuçlar Bölüm 4.2.5'de verilmiştir.

3.5.7 Örnek Hacmi

Önzenginleştirme işleminin yapılabilceği maksimum örnek hacmini saptamak amacı ile 100 ppm'lik metal çözeltilerinden 0,2 mL alındıktan sonra üzerine 1 mL 4×10^{-3} M SAB ve 10 mL pH=6 tamponu eklenerek oluşturulan metal-SAB komplekslerinin 50-500 mL arasındaki farklı hacimleri 0,6 g XAD-4 içeren 1cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızında geçirilerek adsorpsiyonu sağlandı. 3 M HNO_3 çözeltisinin 10 ml'si kolondan geçirilerek geri kazanılan metallerin Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.6'da verilmiştir.

3.5.8 Kolon Kapasitesi

Önzenginleştirmenin yapılabilceği en yüksek metal konsantrasyonunun saptanması amacı ile 100 ppm metal çözeltisinden 0,2-1,5 mL alınıp üzerine 10 mL 4×10^{-3} M SAB katıldıktan sonra 10 mL tampon eklenerek çözelti hacmi su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiler 0,6 g XAD-4 içeren 1 cm genişliğinde 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek geri kazanılan metallerin Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı şekilde AAS'de absorbansları ölçülerek geri kazanımlar hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.7'de verilmiştir.

3.5.9 Yabancı iyon etkisi

Metallerin önzenginleştirilmesinde, SAB ile kompleks oluşturan diğer metallerin etkisini incelemek amacıyla 100 ppm'lik Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} çözeltilerinden ayrı ayrı balon jojelere 0,2'şer mL ve bunların üzerine 100 ppm'lik diğer metal çözeltilerinden 0,2'şer mL konularak hazırlanan farklı ikili kombinasyonların üzerine 2 mL 4×10^{-3} M SAB çözeltisi ve 10 mL pH=6 tamponu eklenerek hacimleri su ile 50 ml'ye tamamlandı. Bu çözeltiler 0,6 g XAD-4 içeren 1 cm çapında 10 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek metallerin adsorpsiyonu sağlandı. 3 M HNO_3 çözeltisinin 10 mL'si kolondan geçirilerek geri kazanılan metallerin Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde AAS ile uygun dalga boylarında absorbansları ölçüldükten sonra geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.8'de verilmiştir.

3.5.10 Tanınma ve Tayin Sınırı (LOD,LOQ) belirlenmesi

Yöntemin tanınma ve tayin sınırının belirlenmesi için, boş deneme çözeltisinin Ni^{2+} için 232,0 nm, Co^{2+} için 240,7 nm, Cu^{2+} için 324,8 nm ve Fe^{2+} için 248,3 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri 10 kez okunarak standart sapması hesaplandı. Standart sapmanın, tanıma sınırı için 3 katına, tayin sınırı için 10 katına karşılık gelen metal konsantrasyonları hesaplandı. Bu konsantrasyonlar zenginleştirme faktörü olan 40 rakamına bölünerek zenginleştirmeden önceki konsantrasyonlar hesaplandı. Sonuçlar Bölüm 4.2.9’da verilmiştir.

3.5.11 Örnek Uygulaması

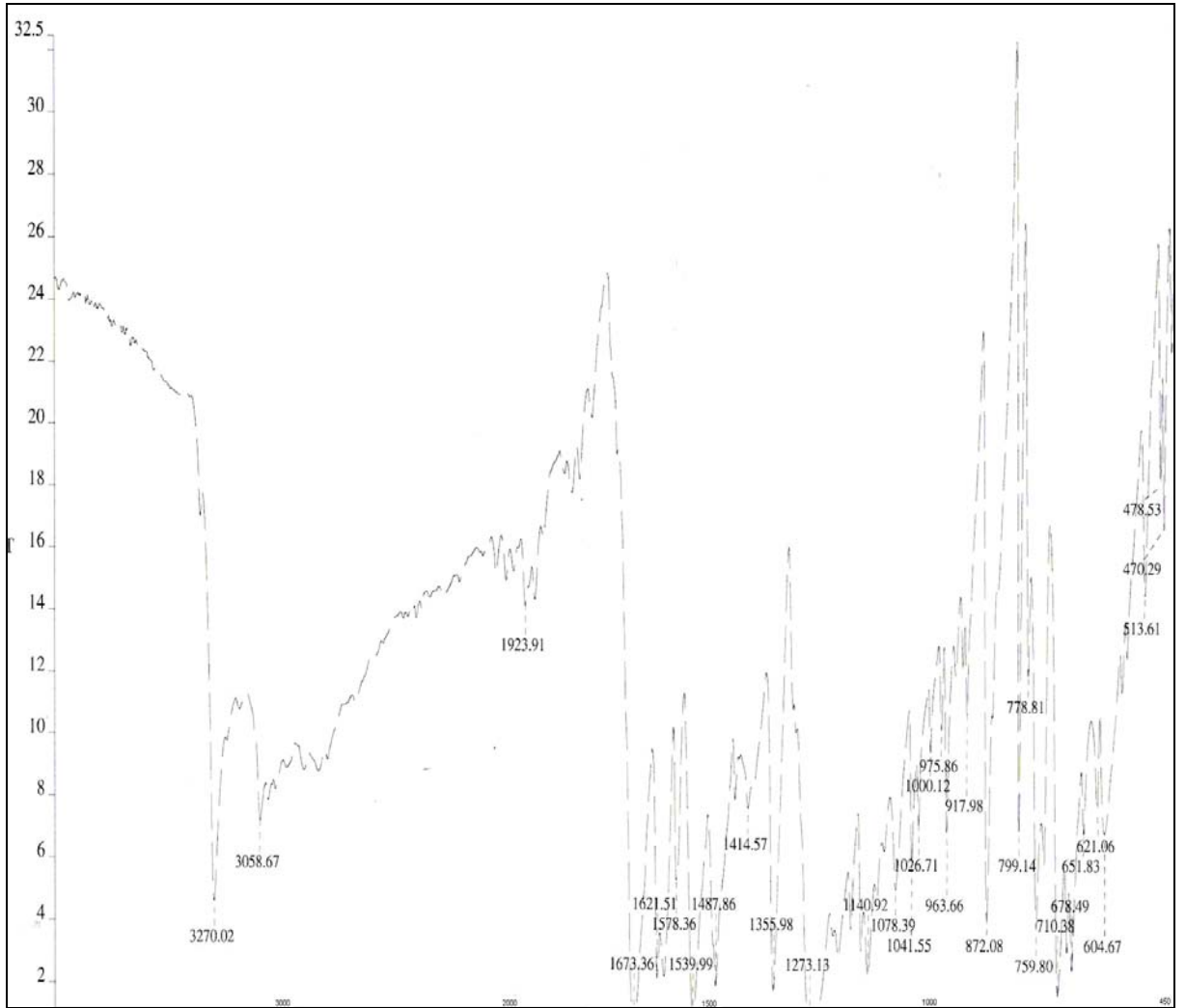
4×10^{-3} M metal çözeltilerinden çeşitli miktarlarda katılarak hazırlanmış içme suyu örnekleri üzerine SAB çözeltisinden 5 ml ve pH=6 tamponundan 10 ml ilave edilerek 100 mL’lik örnek çözeltiler hazırlandı. Farklı kombinasyonlarda hazırlanan bu örnekler 0,6 gr XAD-4 içeren 1 cm çapında 5 cm uzunluğundaki kolondan 1 mL/dakika akış hızı ile geçirilerek metallerin adsorpsiyonu sağlandı. Adsorbe edilen metaller 3 M HNO_3 çözeltisinin 10 ml’si ile geri kazanıldıktan sonra aseton buharlaştırdı. Çözelti 0.1 M HNO_3 ile 10 ml’ye tamamlandı. Uygun dalga boylarında absorpsiyonları ölçüldü. İlgili ölçü eğrileri kullanılarak metal miktarları ve % geri kazanımları hesaplandı. Sonuçlar bölüm 4.2.10’da verilmiştir.

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Salisilaldehit benzoilhidrazon

4.1.1 Sentez Ürününün Tanınması ve Saflık Kontrolü

Bölüm 3.4.2 ve Bölüm 3.4.3’de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda ince tabaka kromatografisi ile ürünün R_f değeri 0.65 olarak bulunmuştur. SAB’nun FTIR Spektrumu şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 SAB’nun FTIR spektrumu

4.1.2 Kompleks Oluşumu

Uehara ve arkadaşları Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının Salisilaldehit benzoilhidrazon komplekslerinin oluşumu için en uygun pH'nın 6 olduğunu belirlemişlerdir. (Uehara, 1989).

Bölüm 4.2.3'teki çalışmalarda görüldüğü gibi pH=6 – 8 arasında en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

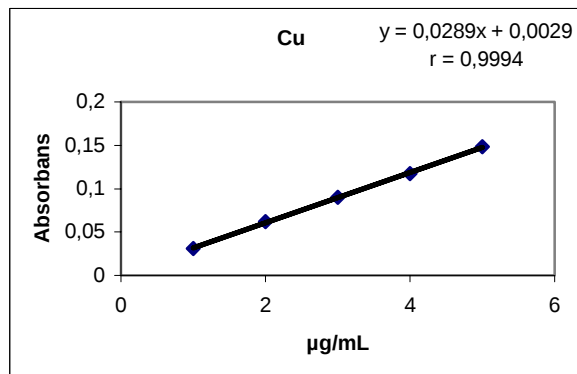
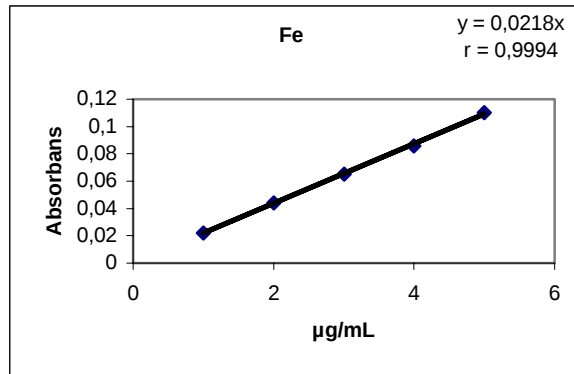
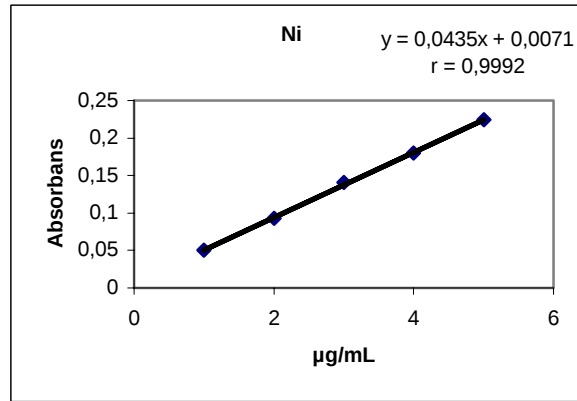
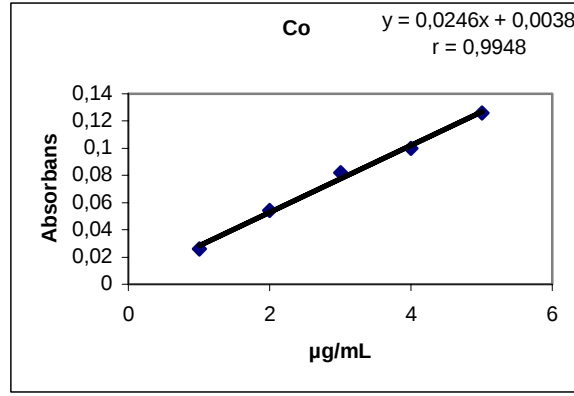
4.2 Önzenginleştirme

4.2.1 Teknik

Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} 'in Salisilaldehit benzoilhidrazon (SAB) ile oluşturdukları komplekslerden yararlanılarak katı faz ekstraksiyonu ile önzenginleştirilmesi için en uygun tekniğin bulunması amacı ile Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.1'deki değerler elde edildi. Bu değerler doğrultusunda, kolon yöntemiyle yapılan çalışmalarda kesikli yöntemle göre daha iyi geri kazanımlar elde edilmiştir. Ligandın XAD-4 üzerine kaplanması ile oluşturulan kelat reçineleri ile geri kazanım sonuçlarının iyi olması kelat reçinelerinin, metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Co ve Ni metallerinin kompleksleri halinde XAD üzerinde zenginleştirilmesinde ise daha yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu yüzden ikinci tekniğin analitik bir çalışma için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Metallerin önzenginleştirme işleminden sonra AAS ile miktar tayini de kullanılmak üzere Bölüm 3.5.1'de anlatıldığı şekilde çalışılarak elde edilen Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} 'e ait ölçü eğrileri ve regresyon değerleri Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.1 Metallerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemler

Metal (20µg)	%Geri Kazanım			
	SAB Kaplanmış Reçine Üzerine Metal Tutulması		XAD Reçinesi Üzerine Metal Kompleksinin Tutulması	
	Kesikli	Kolon	Kesikli	Kolon
Fe	85	100	70	100
Cu	80	100	85	97
Ni	20	40	77	100
Co	20	36	99	100



Şekil 4.2 AAS için ölçü eğrileri.

4.2.2 Adsorban Cinsi ve Miktarı

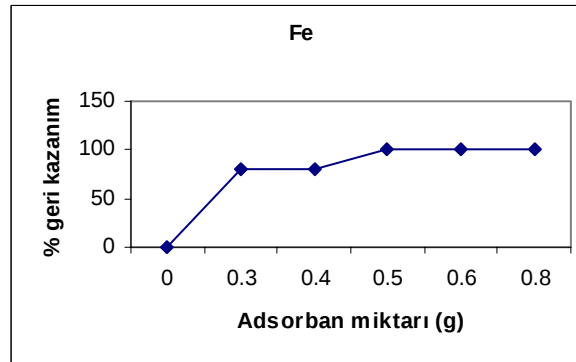
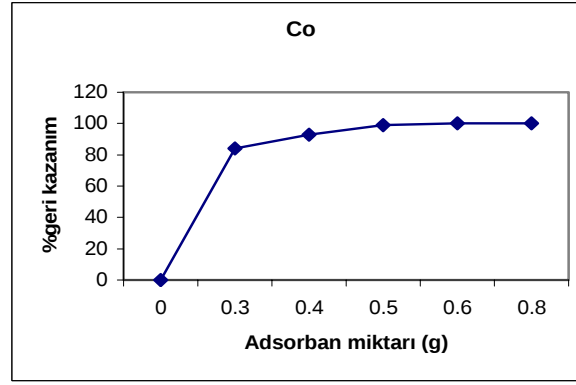
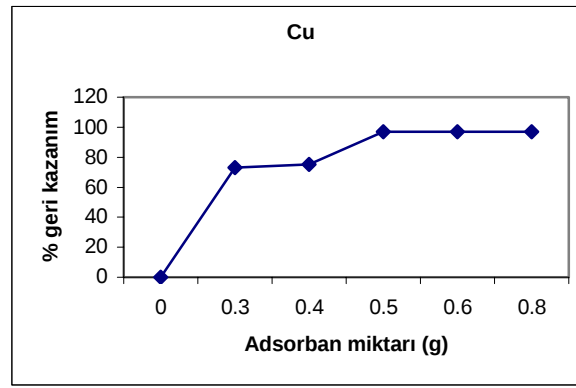
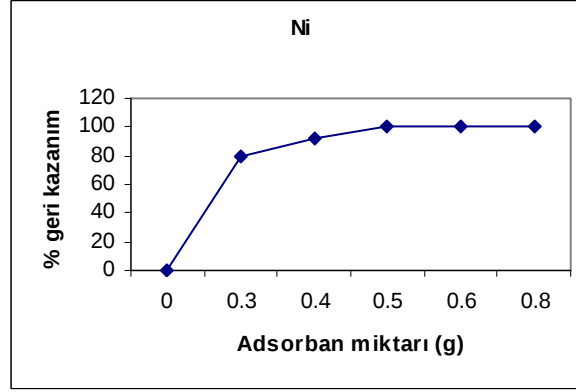
Metallerin SAB kompleksi halinde adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın seçilmesi Bölüm 3.5.2’de ve adsorban miktarı belirlenmesi için ise Bölüm 3.5.3’te anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’teki değerler elde edildi. Şekil 4.4’te metallerin adsorban miktarına göre geri kazanım yüzdelerini gösteren grafikler bulunmaktadır. Bu değerlere göre en uygun adsorbanın XAD-4, 20 µg metal için yeterli adsorban miktarının ise 0,6 g olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.2 Metallerin adsorban cinsine göre geri kazanım yüzdeleri

Adsorban Cinsi	% Geri Kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
XAD-4	100	96	99	98
XAD-7	75	100	64	50
XAD-16	100	95	99	97

Çizelge 4.3 Metallerin adsorban miktarına göre geri kazanım yüzdeleri

Adsorban Miktarı(g)	% Geri Kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
0,3	80	73	84	80
0,4	92	75	93	80
0,5	100	97	99	100
0,6	100	97	100	100
0,8	100	97	100	100



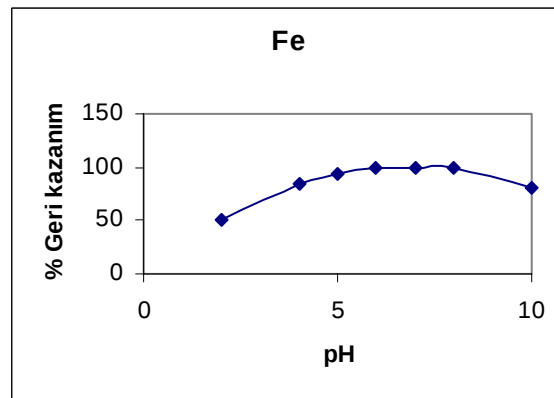
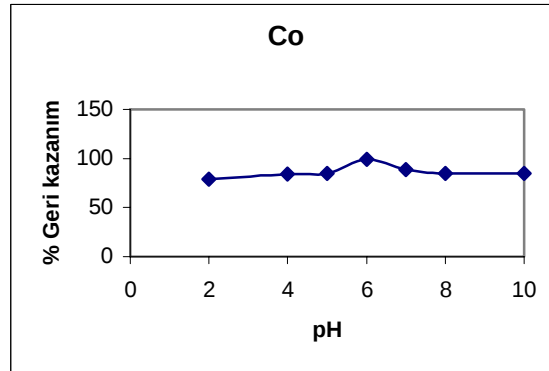
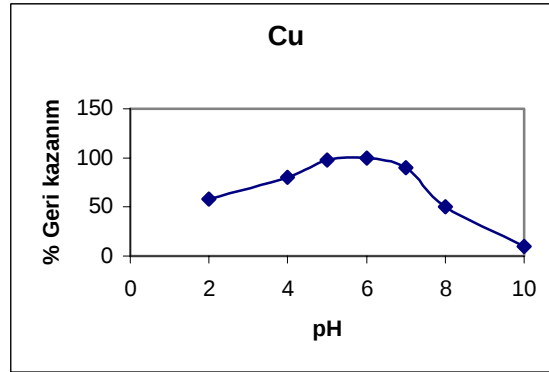
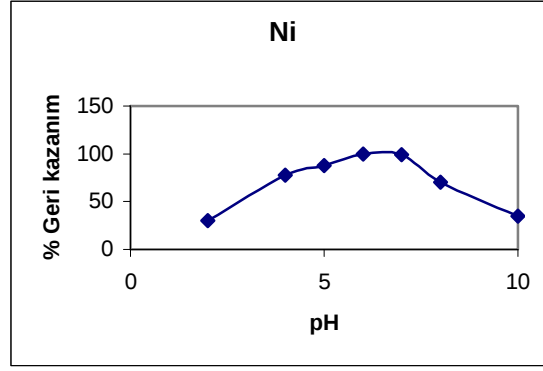
Şekil 4.3 Adsorban miktarının metallerin geri kazanımına etkisi

4.2.3 pH Etkisi

Metallerin SAB kompleksi halinde adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek amacı ile komplekslerin dayanıklı olduğu pH=2-9,5 aralığında Bölüm 3.5.4'te anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.4'te verilen değerler elde edilmiştir. Şekil 4.5'te pH'a göre geri kazanım yüzdeleri verilmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda pH=6'da çalışılmaya karar verildi.

Çizelge 4.4 pH etkisi

pH	% Geri kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
2	30	58	79	50
4	78	80	84	85
5	88	98	85	94
6	100	100	99	99
7	99	90	89	99
8	70	50	85	99
10	35	10	85	80



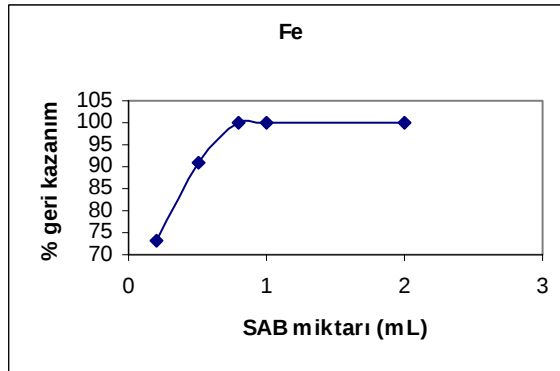
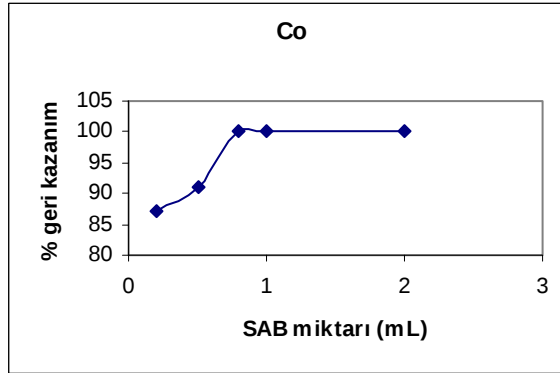
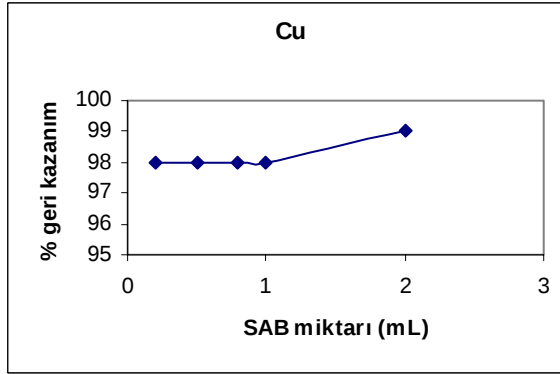
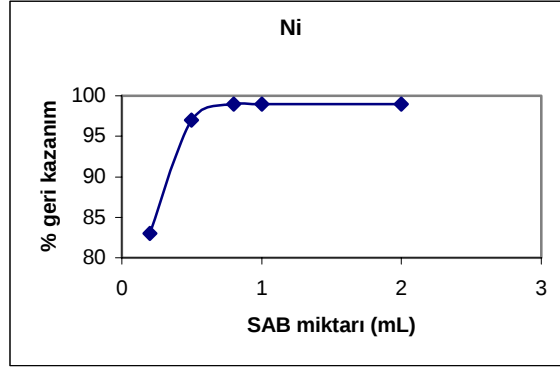
Şekil 4.4 pH etkisi

4.2.4 Ligand Miktarı

Metallerin SAB kompleksleri halinde adsorpsiyonu için gerekli ligand miktarının bulunması amacı ile Bölüm 3.5.5'te anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.5'te verilen değerler elde edilmiştir. Bu değerlere göre 20 μg Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{2+} için 1 mL SAB'un yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu miktar, metal iyonuna göre mol cinsinden 11-13 kata karşılık gelmektedir. Şekil 4.6'da bu sonuçlara ait grafikler verilmektedir.

Çizelge 4.5 Ligand miktarının metallerin geri kazanım yüzdelerine etkisi. (Metal:20 μg)

SAB (4×10^{-3} M) miktarı (mL)	% Geri kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
0,2	83	98	87	73
0,5	97	98	91	91
0,8	99	98	100	100
1,0	99	99	100	100
2,0	99	99	100	100



Şekil 4.5 SAB miktarının geri kazanım yüzdelere etkisi

[Metal : 20 μg ,
SAB : 4×10^{-3} M]

4.2.5 Geri Kazanım Çözeltisi ve Miktarı

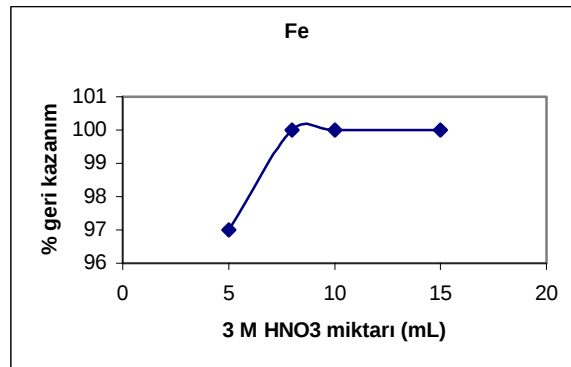
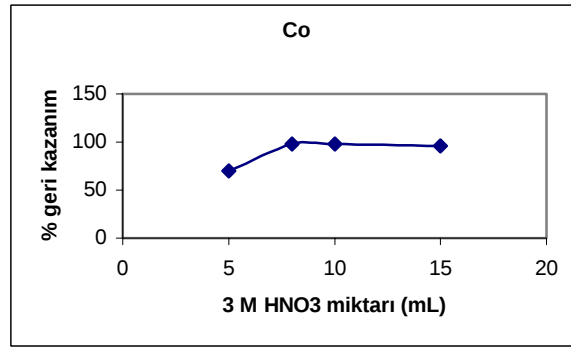
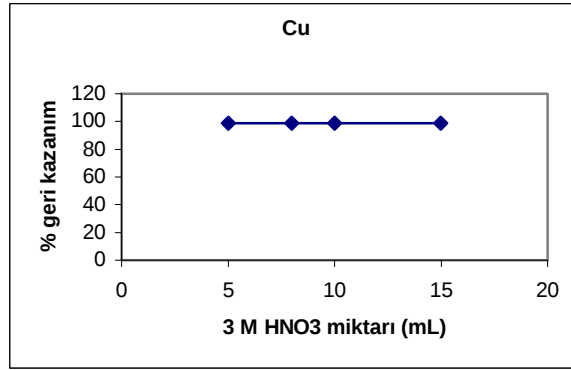
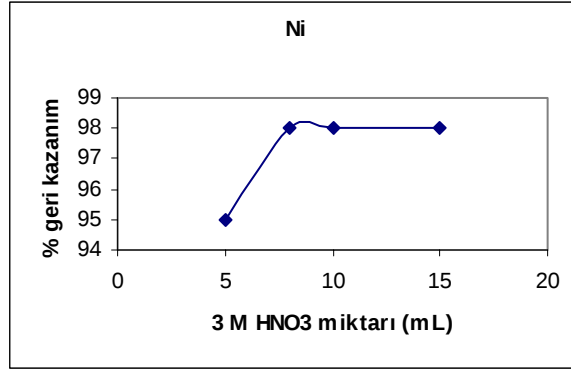
En uygun koşullarda adsoplanmış metallerin geri kazanımı için uygun çözeltinin saptanması için Bölüm 3.5.6’da anlatıldığı şekilde çalışıldı. Çizelge 4.6’da geri kazanım çözeltisinin cinsine, Çizelge 4.7’de ve Şekil 4.6’da geri kazanım çözeltisinin miktarına göre geri kazanım yüzdeleri görülmektedir.Çizelge 4.4’teki değerler doğrultusunda geri kazanım için 3 M HNO₃ en uygun çözelti olduğu, Şekil 4.7’den de 3 M HNO₃’ün 10 mL’sinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.6 Metallerin geri kazanım çözeltisine göre geri kazanım yüzdeleri

Elüsyon Çözeltisi		% Geri kazanım			
		Ni	Cu	Co	Fe
1 M HCl	Aseton	91	65	77	80
	Su	15	16	16	18
1 M HNO ₃	Aseton	96	98	97	100
	Su	18	14	13	20
3 M HNO ₃	Aseton	100	99	98	100

Çizelge 4.7 Metallerin 3 M HNO₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri

3 M.HNO ₃ (mL)	% Geri kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
5	95	99	70	97
8	98	99	98	100
10	98	99	98	100
15	98	99	96	100



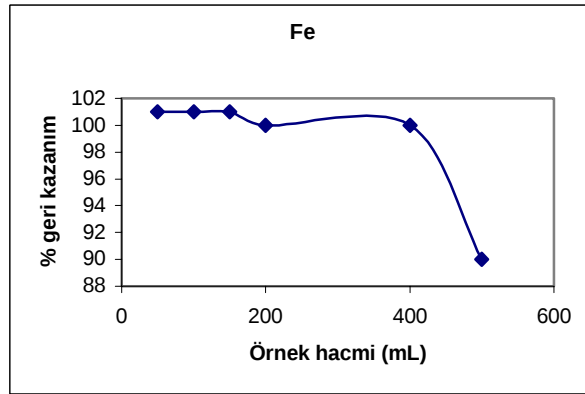
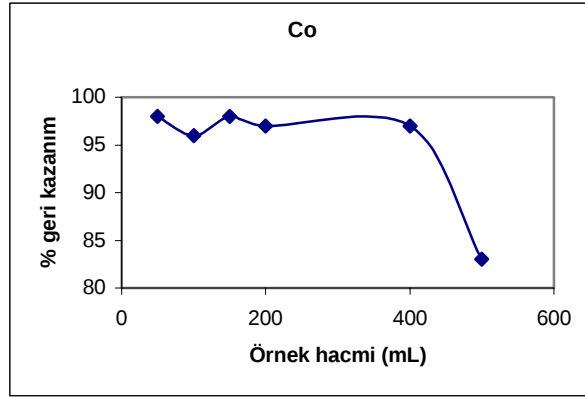
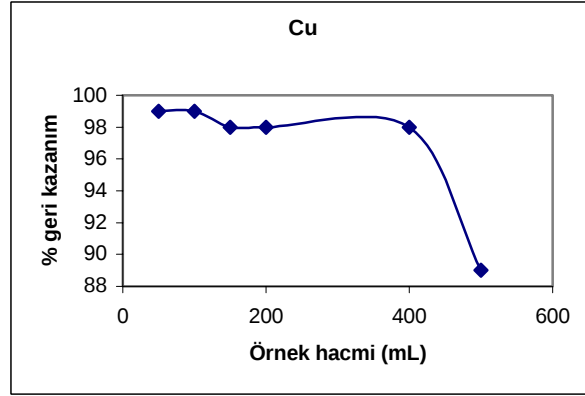
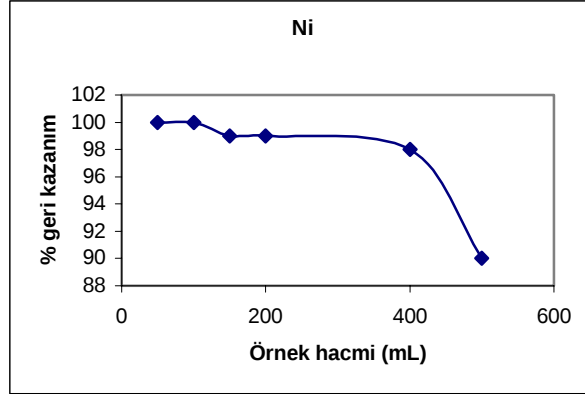
Şekil 4.6 3 M HNO₃ miktarına göre geri kazanım yüzdeleri

4.2.6 Zenginleştirme Faktörü Tayini

Önzenginleştirmenin yapılabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.5.7’de anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.8’de verilen değerler elde edilmiştir. Bu değerler doğrultusunda Şekil 4.8’deki grafikler elde edilmiştir. Grafiklerden 400 mL’ye kadar örneğin kolon tekniği kullanılarak önzenginleştirmesinin yapılabileceği görülmüştür. Bunun sonucunda zenginleştirme faktörü 40 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.8 Örnek hacmine göre geri kazanım yüzdesi

Örnek Hacmi(mL)	% Geri kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
50	100	99	98	101
100	100	99	96	101
150	99	98	98	101
200	99	98	97	100
400	98	98	97	100
500	90	89	83	90



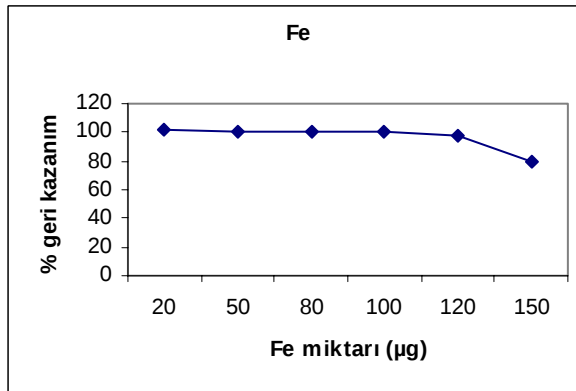
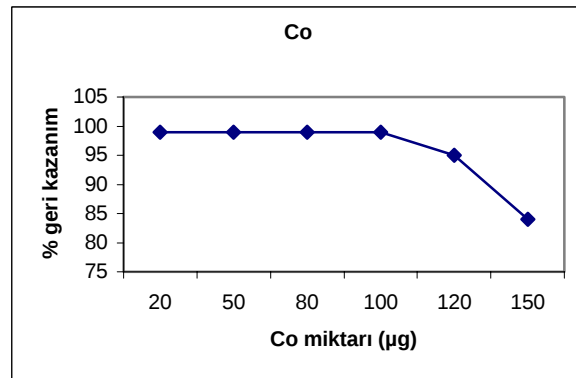
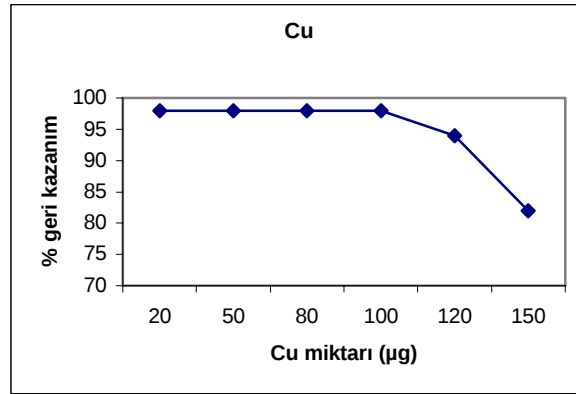
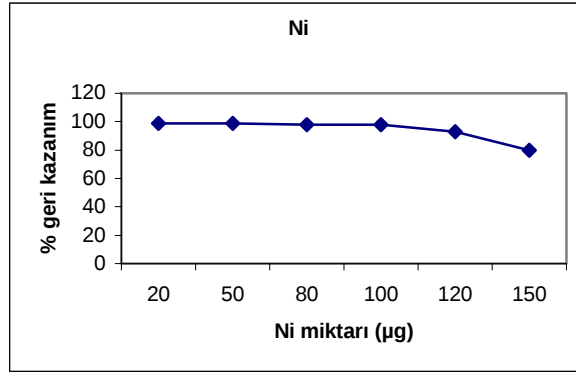
Şekil 4.7 Zenginleştirme faktörü tayini

4.2.7 Kolon Kapasitesi

Önzenginleştirmenin yapılacağı kolonun kapasitesinin belirlenmesi amacı ile Bölüm 3.5.8’de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda Çizelge 4.9’da verilen değerler elde edilmiştir. Bu değerler doğrultusunda Şekil 4.9’daki grafikler elde edilmiştir. Şekil 4.9’dan da görüldüğü gibi 100 µg konsantrasyondan sonra geri kazanımlarda düşme görülmektedir. Buna göre kolon kapasitesi Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} için 100 µg’dır.

Çizelge 4.9 Metal miktarına göre geri kazanım yüzdesi

Metal Miktarı (µg)	% Geri Kazanım			
	Ni	Cu	Co	Fe
20	99	98	99	102
50	99	98	99	101
80	98	98	99	101
100	98	98	99	101
120	93	94	95	97
150	80	82	84	80



Şekil 4.8 Kolon kapasitesinin tayini

4.2.8 Yabancı İyon Etkisi

Metallerin önzenginleştirmesine yabancı iyonların etkisinin incelenmesi amacı ile Bölüm 3.5.9’da anlatıldığı şekilde çalışıldı. Bu çalışmalar sonucunda Çizelge 4.10’da verilen değerler elde edildi. Çizelgedeki değerlerden de görüldüğü gibi yabancı iyonların metallerin geri kazanıma etkisi yoktur.

Çizelge 4.10 Metallerin yabancı iyon varlığında geri kazanım yüzdeleri

Kompleks oluşturan Metaller	% Geri Kazanım			
	Cu	Fe	Co	Ni
Fe	99	-	99	100
Cu	-	98	99	98
Co	98	97	-	99
Ni	100	99	102	-
Zn	99	97	98	101
Al	100	98	97	99

4.2.9 Tanınma ve Tayin Sınırı (LOQ , LOD) Belirlenmesi

Tanınma ve tayin sınırının belirlenmesi için Bölüm 3.5.10’da anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{2+} için tanıma sınırı sırasıyla; 0,5 , 0,9 , 0,7 ve 0,4 ppb’dir. Tayin sınırı ise sırasıyla; 1,7 , 3 , 2,4 ve 1,4 ppb’dir.

4.2.10 Örnek Analizi

Önzenginleştirmeden sonra metal karışımlarının AAS ile analizi Bölüm 3.5.11’de anlatıldığı şekilde çalışılarak yapıldı. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11 – Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.11 Çeşme suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini

	Konulan($\mu\text{g/mL}$)				Co		Ni		Fe		Cu	
Örnek No	Co	Ni	Fe	Cu	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım
1	0,025	0,05	0,025	0,025	0,024	95	0,051	102	0,025	101	0,024	95
2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,048	96	0,052	103	0,051	102	0,049	98
3	0,025	0,025	0,025	0,025	0,024	95	0,025	100	0,025	100	0,024	96
4	0,075	0,012	0,075	0,075	0,074	99	0,012	100	0,075	100	0,071	95
5	0,025	0,025	0,075	0,075	0,024	95	0,024	96	0,075	101	0,072	96

Çizelge 4.12 Çeşme suyu örneklerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Örnek No /Metal	Co		Ni		Fe		Cu	
	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD
1	1.10^{-3}	4,000	5.10^{-4}	0,980	7.10^{-4}	2,800	7.10^{-5}	0,291
2	7.10^{-4}	1,450	6.10^{-4}	1,153	$1,1.10^{-3}$	2,156	2.10^{-4}	0,408
3	1.10^{-4}	0,434	2.10^{-4}	0,800	1.10^{-3}	4,000	1.10^{-4}	0,416
4	$1,5.10^{-3}$	2,027	5.10^{-4}	4,166	7.10^{-4}	0,933	3.10^{-4}	0,422
5	2.10^{-4}	0,869	1.10^{-3}	4,166	6.10^{-4}	0,800	2.10^{-4}	0,277

Çizelge 4.13 İçme suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini

	Konulan($\mu\text{g/mL}$)				Co		Ni		Fe		Cu	
Örnek No	Co	Ni	Fe	Cu	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım
1	0,025	0,025	0,025	0,025	0,024	96	0,025	100	0,026	104	0,024	96
2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,048	95	0,024	96	0,053	105	0,041	99
3	0,025	0,025	0,05	0,05	0,024	96	0,024	96	0,052	104	0,047	94
4	0,05	0,05	0,025	0,025	0,049	98	0,051	101	0,026	104	0,024	97

Çizelge 4.14 İçme suyu örneklerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Örnek No /Metal	Co		Ni		Fe		Cu	
	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD
1	1.10^{-4}	0,434	4.10^{-4}	1,600	9.10^{-4}	3,461	2.10^{-4}	0,833
2	1.10^{-3}	2,173	1.10^{-2}	3,333	1.10^{-3}	1,886	3.10^{-4}	0,731
3	3.10^{-4}	1,250	1.10^{-3}	4,166	7.10^{-3}	3,146	8.10^{-4}	1,702
4	6.10^{-4}	1,333	1.10^{-3}	1,960	1.10^{-3}	3,846	6.10^{-4}	2,500

Çizelge 4.15 Maden suyundaki metallerin zenginleştirmeden sonra AAS ile miktar tayini

	Konulan($\mu\text{g/mL}$)				Co		Ni		Fe		Cu	
Örnek No	Co	Ni	Fe	Cu	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	%Geri kazanım
1	0,075	0,075	0,012	0,012	0,071	95	0,078	104	0,011	92	0,074	94
2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,047	95	0,051	102	0,04	100	0,034	96
3	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	99	0,025	100	0,020	102	0,024	94
4	0,05	0,05	0,05	0,025	0,047	94	0,052	104	0,052	104	0,018	98
5	0,075	0,012	0,075	0,05	0,071	94	0,012	98	0,058	98	0,04	100
6	0,025	0,025	0,05	0,05	0,024	98	0,026	103	0,04	100	0,038	97

Çizelge 4.16 Maden suyu örneklerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Örnek No /Metal	Co		Ni		Fe		Cu	
	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD	Standart sapma	% RSD
1	$9 \cdot 10^{-4}$	1,267	$1 \cdot 10^{-3}$	0,282	$5 \cdot 10^{-4}$	4,545	$9 \cdot 10^{-5}$	0,121
2	$1 \cdot 10^{-4}$	0,212	$5 \cdot 10^{-4}$	0,980	$6 \cdot 10^{-4}$	1,500	$2,3 \cdot 10^{-3}$	3,764
3	$5 \cdot 10^{-5}$	0,200	$7 \cdot 10^{-4}$	2,800	$1 \cdot 10^{-3}$	2,901	$2 \cdot 10^{-4}$	0,833
4	$3 \cdot 10^{-5}$	0,063	$2 \cdot 10^{-3}$	3,846	$9 \cdot 10^{-4}$	1,730	$4 \cdot 10^{-4}$	2,222
5	$1 \cdot 10^{-3}$	1,408	$2 \cdot 10^{-4}$	1,666	$7 \cdot 10^{-4}$	1,206	$3 \cdot 10^{-4}$	0,750
6	$3 \cdot 10^{-4}$	1,250	$1 \cdot 10^{-3}$	3,846	$5 \cdot 10^{-4}$	1,250	$4 \cdot 10^{-4}$	1,052

4.3 Tartışma

Bu tez çalışmasında Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının XAD reçinesi üzerine sorpsiyonunun bu iyonların SAB ile kompleksleri halinde gerçekleştiği gözlenmiş ve oluşan kelat reçinesi ile % 100'e yakın geri kazanımla bu metal iyonlarının zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Bu durum, metal iyonların hem sulu çözeltilerden SAB kompleksleri halinde uzaklaştırılabileceğini hem de eser analiz için önzenginleştirme yapılabileceğini göstermiştir.

Yapılan çalışmalarda iki teknik kullanılmıştır. Birincisinde metal iyonlarının SAB'un fiziksel olarak XAD reçinesi üzerine kaplanmasıyla hazırlanan kelat reçinesi üzerine tutturulması, diğerinde ise metal kompleksleri oluşturularak reçine üzerine tutturulması incelenmiştir. Her iki teknik için hem kesikli hem de kolon yöntemiyle çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar özellikle nikel ve kobalt için ikinci teknik ile ve kolon yöntemiyle daha yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiğini göstermiştir. 0,6 g reçine ile çalışılabilen en yüksek örnek hacmi 400 mL ve bu değerlere göre zenginleştirme faktörü 40'dır. Literatürde zenginleştirme faktörü 200'lere varan değerlere rastlanmaktadır. Bizim çalışmamızda son çözelti hacmi 10 mL'dir. Eğer daha yüksek zenginleştirme faktörü istenirse 5 mL'lik hacim AAS ölçümlerine olanak sağladığından zenginleştirme faktörü 80 değerine ulaşılabilir. Bölümümüzde yapılan kelat reçinesi oluşturularak gerçekleştirilen çalışmalarda (Aşçı 2004, Akıncı 2004, Çorbacıoğlu 2004, Farsi 2004, Ergüven 2005) görüldü ki, ligand kaplanmış reçine üzerinde metal tutturularak yapılan çalışmalarda (Farsi 2004, Akıncı 2004) zenginleştirme faktörü ve kolon kapasitesi daha yüksek fakat tayin sınırının reçine üzerinde metal kompleksleri oluşturularak yapılan çalışmalarda (Aşçı 2004) daha düşük olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmed, T. ve Townshend, A., (1994), 'Flow-injection chemiluminescence determination of the hydrozene of aromatic ketones', *Analitica Chimica Acta*, 292, 169-174.

Ahmed, M., Donia, H. A. ve El-Boraey, (2002), 'Preparation of highly insulating dimeric and polymeric metal complexes with higher thermal stability in the solid state', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 69-84.

Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Denny, W.A., Finlay, G.J., Gothe, S.A. ve Ranford, J.D., (1999), 'Cytotoxicity of salicylaldehyde benzoylhydrazone analogs and their transition metal complexes: quantitative structure-activity relationships', *Journal of Inorganic Biochemistry*, 77, 125-133.

Akinci, N., Yüksek Lisans tezi, 2004, İstanbul.

Ariza, J.L.G., Gonzalez, M.L.M. ve Gonzalez, M.T.M., (1984), 'N-N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrozone) as an analytical spectrophotometric and fluorimetric reagent .1. study of metal reactivity and application to the determination of aluminium', *Analyst*, 109, 7, 885-889.

Aşçı, B., Doctora tezi, 2004, İstanbul.

Alexaki-Tzivanidou, H. ve Kounenis, G., (1978), 'Zinc and cadmium complexes of 2,2'-dipyridyl-2-pyridylhydrazone as visual acid-base indicators', *Microchem J.* 23, 530.

Babaiah, O., Kesava Rao, C., Sreenivasulu Reddy, T., Krishna Reddy, V., (1996), 'Rapid, selective, direct and derivative spectrophotometric determination of titanium with 2,4-dihydroxybenzaldehyde isonicotinoyl hydrazone', *Talanta* 43(4), 551-558.

Bakir, M. ve Brown, O., (2002), 'Molecular structure and optosensing behavior of di-2-pyridyl ketone benzoylhydrazone in non-aqueous solvents', *Journal of Molecular Structure*, 609, 129-136.

Bakir, M., Abdur-Rashid, K. ve Gyles, C., (2003), 'Optosensing behavior of the first Ru(II)-compound of di-2-pyridylketone-p-nitrophenylhydrazone (dpknph), [Ru(bpy)(2)(dpknph)]Cl-2', *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 9, 2123-2129.

Bakir, M., Gren, O. ve Gyles, C., (2005), 'Molecular sensing behavior of the first Mn(I)-compound of di-2-pyridylketone-p-nitrophenylhydrazone (dpknph), fac-[Mn(CO)(3)(dpknph)Br]', *Inorganica Chimica Acta*, 358 (6): 1835-1840.

Bargheri, H ve Gholami, A., (2001) 'Determination of very low levels of dissolved mercury (II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decompositions and cold-vapour atomic fluorescence spectrometry after preconcentration on a silicagel-2-mercaptopbenzimidazol sobent', *Talanta*, 55, 1141-1151.

Bo Tang, Fang, H. ve Guo, Y. Z., (2002), 'Kinetic-spectrofluorimetric determination of trace amounts of iridium', *Talanta*, 56, 603-611.

Bravo-Sanchez, L.R., Vicente de la Riva, B., Costa-Fernandez, J.M., Pereiro, R. ve Sanz-Mendel, A., (2001), 'Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic absorption spectrometry dedection', *Talanta*, 55, 1071-1078.

Bruening, R.L. ve Tarbet, B.J., (1991), 'Quantitation of cation binding by silicagel bound thiamocrocycles and the design of highly selective concentration and purification column for palladium(II), gold(III), silver(I) and mercury(II)', *Analitica Chemistry*, 63, 1014-1017.

Cameron, A. J. ve Gibson, N. A., (1968), 'Colorimetric determination of palladium with pyridine-2-aldehyde-2'-pyridylhydrazone.', *Analitica Chimica Acta*, 40, 413-419.

Carrera, M., Momberg, A., Taral, M. ve Richter, P., (1991), 'Determination of Cu after enrichment by adsorption of the 2,2'-biquinoline complex on activated carbon', *Analitical Letters*, 24, 1, 83-93.

Casoli Antonella, Alessandro Mangia, Giovanni Mori ve Giovanni Predieri, (1986), 'Liquid-liquid extraction and determination of uranium(IV) with 2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone)', *Analitica Chimica Acta*, 186, 283-287.

Chang, X., Yang, X., Wei, X. Ve Wu, K., (2001), 'Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazone phenylhidrazide) chelating fiber of adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution', *Analitica Chimica Acta*, 450, 231-238.

Çorbacıoğlu, A., Yüksek lisans tezi, 2004, İstanbul.

Denizli, A., Sağlam, A., Bektaş, S., Patır, S. ve Genç, Ö., (2001), 'Novel metal complexing ligand: thiazlidine carrying poly(hydroxyethylmethacrylate) microbeads for removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions', *Reactive & Functional Polymers*, 47, 185-192.

Do Nascimento, D.B. ve Schwedt, G., (1993), 'Off-line and on-line preconcentration of trace levels of beryllium using complexing agents with atomic absorption spectrometry', *Analitica Chimica Acta*, 183, 2, 909-915.

Dubois, J.E., Fakhrayan, H., Doucet, J.P. ve Chahine, J.M.E., (1992), 'Kinetic and thermodynamic study of complex-formation between iron(II) and pyridoxal isonicotinoylhydrazone and other synthetic chelating-agents', *Inorganic Chemistry*, 31, 853-859.

Elçi, L., (1993), 'Determination of copper, cadmium and lead in zinc metal by preconcentration onto activated carbon combined with direct-current Arc Atomic-Emission Spectrography', *Analitical Letters*, 26, 12, 2667-2677

Ergüven, B., Yüksek lisans tezi, 2005, İstanbul.

Ewa, D.Z. ve Edward, P.C., (1999), 'Separation of carbonyl 2,4-dinitrophenylhydrazones by capillary electrochromatography with diode array detection', *Journal of Chromotography*, 853, 487-496.

Farsi, S., Yüksek lisans tezi, 2004, İstanbul.

Ferrarello, C.N., Bayon, M.M., Alonso, J.I.G. ve Sanz-mendel, M., (2001), 'Comparison of metal preconcentration on immobilized Kelex-100 and quadruple inductively coupled plasma mass spectrometric detection with direct double focusing inductively coupled plasma mass spectrometric measurements for ultra trace multi-element determination in sea-water', *Analitica Chimica Acta*, 429, 227-233.

Ferreira, S.L.C., dos Santos, H.C., Ferreira, J.R., de Aroujo, N.M.L., Costa A.C.S. ve de Jesus, D.S., (1998), 'Preconcentration and determination of copper and zinc in natural water

samples by ICP-AES after complexation and sorption on Amberlite XAD-2', journal of the Brazilian Chemical Society, 9, 6, 525-530.

Ferreira, S.L.C., dos Santos, W.N.L. ve lemos, V.A., (2001), 'On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame absorption spectrometry', *Analitica Chimica Acta*, 445, 145-151.

Filippov, O.A., Tikhomirova, T.I., Smolenkov, A.D., Tsizin, G.I., Formanovskii, A.A. ve Shpigun, O.A., (2001), 'Selection of conditions for the dynamic sorption preconcentration of a 1,1-dimethylhydrazine derivative (4-nitrobenzaldehyde N,N-dimethylhydrazone) on hydrophobized silica', *Journal of Analytical Chemistry*, 56, 1070-1076.

Flieger, A. ve Przeszlakowski, S., (1985), 'Extraction chromatography of palladium and platinum complexes with nitroso-R-salt', *Talanta*, 32, 1141-1144.

Fouda, A.S., Gouda, M.M. ve Abd El-Rahman, S.I., (2000), 'Benzaldehyde, 2-hydroxybenzoyl hydrazone derivatives as inhibitors of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid', *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 48, 636-640.

Frei, R. W. Jamro, G. H. ve Navratil, O., (1971), 'An extractive-photometric study of some bivalent heavy metal chelates of pyridine-2-aldehyde-2-quinolyl-hydrazone', *Analitica Chimica Acta*, 55, 125-133.

Frel, R. W., Ryan, D. E. ve Stockton, C. A., (1968), 'The chromatographic properties of transition metal complexes of pyridine-2-aldehyde-2-quinolylhydrazone', *Analitica Chimica Acta*, 42, 59-63.

Furukawa Masamichi, (1982), 'Syntheses and spectrophotometric studies of 2-(2-thiazolylazo)- and 2-(2-benzothiazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acids as analytical reagents (Determination of nickel)', *Analitica Chimica Acta*, 140, 281-289.

Fu, T., Pocklington, R., (1983) 'Quantitative adsorption of organic matter from sea-water on solid matrix', *Marine Chemistry*, 13, 255-264.

Garcia-Vargas, M., Trevilla, S., Milla, M., (1986), 'Synthesis and characterization of 1,2-cyclohexanedione bis-benzoyl-hydrazone and its application to the determination of Ti in minerals and rocks', *Talanta*, 33, 209-214.

Garcia-Vargas, M., Juan J. Pinto, Carlos Moreno, (2004), 'A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection', *Talanta*, 64, 562-565.

Garg, B.S., Choudhury, M. ve Dixit, R., (1991), 'Potentiometric studies on the complexation equilibria involving diacetylmono(1-phenyl) hydrazone and bivalent-metal ions in aqueous ethanolic medium', *Proceedings of The Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*, 103, 17-24

Garg, B.S., Sharma, R.K. ve Bhojak, N., (1996), 'Solid-phase extractions of metal ions and their estimation in vitamins, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-immobilized silicagel', *Talanta*, 43, 2093-2099.

Gao, S., Weng, Z.Q. ve Liu, S.X., (1998), 'Syntheses and characterization of four novel monooxovanadium(V) hydrazone complexes with hydroxamate or alkoxide ligand', *Polyhedron*, 17, 3595-3606.

Ge, X.P., Wendler, I., Schramel, P. ve Kettrup, A., (2004), 'Application of polyacrolein-isonicotinic acid hydrazone resin for the separation and concentration of Pd and Pt in road dust', *Reactive & Functional Polymers*, 61, 1-10.

Ghazy, S.E., Mostafa, H.A., El-Farra, S.A. ve Fouda, A.S., (2004), 'Flotation-separation of nickel from aqueous media using some hydrazone derivatives as organic collectors and oleic acid as surfactant', *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 787-792.

Gill, Martha, C., Shih, Y. T. , Peter W. Carr, (1989), 'Determination of trace metals as n-butyl-2-naphthylmethyldithiocarbamates by high-performance liquid chromatography with a fixed-wavelength absorbance detector', *Talanta*, 36, 293-297.

Hafez, M.A.H., Kenawy, I.M.M. ve Lashein, R.R., (2001), 'Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry', *Talanta* 53, 749-760.

Heit, M. L. ve Ryan, D. E., (1965), 'Substituted hydrazones as tridentate chelating agents', *Analitica Chimica Acta*, 32, 448-455.

Hirata, S., Yoshihara, H. ve Aihara, M., (1991), 'Determination of iron(II) and total iron in environmental water samples by flow injection analysis with column preconcentration of chelating resin functionalized with N-hydroxyethylenediamine ligands and chemiluminescence detection', *Talanta*, 49, 1059-1067.

Hoshi, S., Fujisawa, H., Nakamura, K., Nakata, S., Uto, M. ve Akatsuka, K., (1993), 'Preconcentration of Amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentrations of some metal ions', *Talanta*, 41, 4, 503-507.

Hoshi, S., Higashihara, K., Suzuki, M., Sakurada, Y., Sugawara, K., Uto, M. ve Akatsuka, K., (1997), 'Simultaneous determination of platinum(II) and palladium(II) by reversed phase high-performance liquid chromatograph with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with dimethylglyoxal bis(4-phenyl-3-thiosemicarbazone)', *Talanta*, 44, 571-576.

Hutchinson, S., Kearney, G.A., Horne, E., Lynch, B., Glennon, J.D., McKerney, M.A. ve Haris, S.J., (1994), 'Solid phase extraction of metal ions using immobilized chelating calixarene tetrahydroxamates', *Analitica Chimica Acta*, 291, 269-275.

Isshiki, K., Tsuji, F. ve Kuwamoto, T., (1987), 'preconcentration of trace metals from sea water with 7-dodecyl-8-quinolinol impregnated macro porous resin', *Analytical Chemistry*, 59, 20, 2451-2495.

Jain, V.K., Honda, A., Sait, S.S., Shrivastav, P. ve Agrawl, Y.K., (2001), 'Preconcentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanilin semicarbazone', *Analitica Chimica Acta*, 429, 237-246.

Kim, D., Jung, M., Paeng, I.R., Rhee, J. ve Paeng, K., (1999), 'Solid-phase extraction of phenol and chlorophenols in water with a chemically modified polymer-supported tetrakis-(p-carboxyphenyl)porphyrin (H₂TCPP)', *Microchemical Journal*, 63, 131-139.

King, J. N. ve Fritz, J.S., (1985), 'Concentration of metal ions by complexation with sodium bis (2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin', *Analytical Chemistry*, 57, 1016-1020.

- Klára, S. ve Nándor, M., (2002), 'Investigation of catalytic reaction with spectrofluorimetric method', *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 53, 189-191.
- Kouimtzis, Th. A. Apostolopoulou, C. ve Staphilakis, I., (1979), 'Spectrophotometric determination of cobalt in sea water and brines by solvent extraction with 2,2'-dipyridyl-2'-pyridylhydrazone' *Analitica Chimica Acta*, 113, 185-188.
- Kulkarni, G.B., Kabeer, S. ve Patel, N.T., (2002), 'Thin layer chromatography of aryl hydroxy compounds and their metal complexes', *Asian Journal of Chemistry*, 14, 1065-1066.
- Kubato, L.T. ve Moreira, J.C., (1989), 'Absorption of metal ions from ethanol on an imino salicyl-modified silicagel', *Analyst*, 114, 1385-1388.
- Kubato, L.T., Kawakami, A., Sagara, T., Ookubo, N. ve Okutani, T., (2001), 'Determination of antimony concent in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony(III)-pyrogallol complex on activated carbon', *Talanta*, 53, 1117-1126.
- Kumar, M., Rathore, D.P.S. ve Singht A.K., (2000), 'Amberlite XAD-2 functionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II)', *Talanta*, 51, 1187-1196.
- Kwitek, R., Evans, J. ve Carr, P.W., (1982), 'The covalent attachment reaction from aqueous solution and mechanism of reaction of bound daimine with copper(II)', *Analitica Chimica Acta*, 144, 93-106.
- Liu, Z.D. ve Hider, R.C., (2002), 'Design of clinically useful iron(III)-selective chelators', *Medicinal Research Reviews*, 22, 26-64.
- Ljunggren, L., Altrell, I., Risinger, L. ve Johansson, G., (1992), 'Trace enrichment of aluminium ions on immobilized desferrioxamine', *Analitica Chimica Acta*, 256, 75-80.
- Lyubchova, A., CosseBarbi, A., Doucet, J.P. ve Chahine, J.M.E., (1997), 'The interaction of salicylaldehydebenzoylhydrazone with Ca^{2+} and Mg^{2+} . A spectrophotometric study', *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, 94, 1195-1207.
- Lyubchova, A., Jouini, N., Massat, A., Doucet, J.P., Boubekour, K. ve Cosse-Barbi, A., (2001), 'Structure of di(salicylaldehyde benzoylhydrazonato) zinc(II), an unusual staircase polymeric structure formed via E $\rightarrow$ Z isomerization on complexation', *Fur Kristallographi*, 216, 556-559.
- Mahmoud, M. (1997), 'Silicagel immobilized eriocrome black-T as potential solid phase extractor for zinc(II) and magnesium(II) from Ca(II) ', *Talanta*, 45, 309-315.
- Mahmoud, M. ve Al Sadi, M.S.M., (2001), 'Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silicagel-chemically immobilized purpurogallin', *Analitica Chimica Acta*, 450, 239-246.
- Mahmoud, M. ve Soliman, E.M., (1997), 'Study of the selective extraction of iron(III) by silica-immobilized 5-formly-3-arylaza-salicylic acid derivatives', *Talanta*, 44, 1063-1071.
- Mahmoud, M., (1999), 'Selective solid phase extraction of mercury(II) by silicagel immobilized-dithiocarbamate derivatives', *Analitica Chimica Acta*, 398, 297-304.
- Main Mark V. ve James S. Fritz, (1990), 'Chromatographic determination of metal chelates of 2,6-diacetylpyridine bis(N-methylenepyridiniohydrazone)', *Analitica Chimica Acta*, 229, 101-106.

- Malcık, N., Oktar, O., Özsezer, M.E., Çağlar ve arkadaşları, (1998), 'Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing', *Sensors and Actuators*, B 53,221-222.
- Matsunaga, H., Ismail, A.A, Wakui, Y. ve Yokoyama, T., (2001), 'Extraction of rare earth elements with 2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphanate impregnated resins having different morphology and reagent concent', *Reactive & Functional Polymers*, 49, 189-195.
- Mayero, S., Wuilloud, R.G., Olsina, R.A., Gasques, J.A. ve Martinez, L.D., (2001), 'On-Line Preconcentration system for bismuth determination in urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry', *Talanta*, 54,2,211-215
- Mayers, E.M. ve Fritz, J.S., (1976), 'Separations of metal ions using a hexylthioglycolate resin', *Analytical Chemistry*, 48, 8, 1117-1120.
- Merdivan, M., Demirel, N., Piriñçioğlu, ve Hamamcı, C., (2003), 'Thorium(IV) and uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support', *Analitica Chimica Acta*, 485, 213-219.
- Merdivan, M., Düz, M.Z. ve Hamamcı, C., (2001), 'Sorption behaviour of uranium(VI) with N,N-dibutyl-N'-benzothiourea impregnated in Amberlite XAD-16', *Talanta*, 55, 639-645.
- Minavisawa, H., Arai, N. ve Okutani, T., (1993), 'Preconcentration of Cu-nitrosonaphtholdisulfate complex on the chitin/metal atomic absorption spectrometry', 42, 11, 767-771.
- Mondal, B., Das, D. ve Das, A.K.; (2001), 'Application of a new resin functionalised with 6-mercaptopurine for mercury and silver determination in environmental samples by atomic absorption spectrometry', *Analitica Chimica Acta*, 450, 223-230.
- Moyano, S., Wuilloud, R.G., Olsina, R.A., Gasquez, J.A. ve Martinez, L.D., (2001), 'On-line preconcentration system for bismuth determination in urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry', *Talanta*, 54,2, 221-219.
- Narin, I., Soylak, M., Elçi, L. ve Doğan, M., (2000), 'Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on activated carbon column', *Talanta*, 52, 1041-1046.
- Narin, I., Soylak, M., Elçi, L. ve Doğan, M., (2001), 'Chromatographic separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with Amberlite XAD-2000', Submitted to *Analytical Letters*.
- Norreson, B., Hashemi, P. ve Olin, A., (1998), 'Effects of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by on iminodiacetate chelating adsorbent', *Talanta*, 46, 1051-1063.
- Odashima Tsugikatsu ve Hajime Ishii., (1993), 'Synthesis and properties of hydrazones from 3- and/or 5-nitro-2-pyridylhydrazine and heterocyclic aldehydes, characterization of their complexes and extraction-spectrophotometric determination of traces of nickel with 2-pyridinecarbaldehyde 3,5-dinitro-2-pyridylhydrazone', *Analitica Chimica Acta*, 227, 79-88.
- Otomo Makoto, (1980), '2,2'-Dipyridyl-2-quinolyldiazone as a reagent for the spectrophotometric determination of metals (The extractive spectrophotometric determination of palladium(II))', *Analitica Chimica Acta*, 116, 161-168.

Philips, R.J. ve Fritz, J.S., (1978), 'Chromatography of metal ions with a thioglycolate chelating resin', *Analytical Chemistry*, 50, 11, 1504-1508.

Pourreza, N. ve Behpour, M., (1999), 'Column Preconcentration aluminum using eriochrome cyanine R and methyltrioctylammonium chloride absorbent supported on naphthalene with subsequent spectrophotometric determination', *Microchemical Journal*, 63, 2, 250-256.

Prado, A.G.S. ve Airoidi, C., (2001), 'Adsorption, preconcentration and separation of cations on silicagel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid', *Analitica Chimica Acta*, 432, 201-211.

Raimunda, Ivo, M. Jr., Narayanaswamy R., (2003), 'Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water', *Sensors and Actuators*, B 90, 189-197.

Rosales, D., Gustavo Gonzalez, Jose L. Gomez Ariza, (1985), 'Asymmetric derivatives of carbohydrazide and thiocarbohydrazide as analytical reagents', *Talanta*, 32, 467-474.

Ryan, D. E. Snape, F. ve Winpe, M., (1972), 'Ligand structure and fluorescence of metal chelates; n-heterocyclic hydrazones with zinc', *Analitica Chimica Acta*, 58, 101-107.

Sanchez F. Garcia, M. Hernandez Lopez, (1985), 'Photometric determination of cobalt by means of photochemically generated anti-2-furaldehyde 2-pyridylhydrazone', *Talanta*, 32, 967-972.

Saraçoğlu, S., Soylak, M. ve Elçi, L., (2000), *Book of Abstracts, 3rd Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Antalya-Turkey, 4-9 June*, 174.

Saxena, R., Singh, A.K. ve Sami, S.S., (1994), 'Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilising alizerin red-S on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II)', *Analitica Chimica Acta*, 295, 199-204.

Schilt, A.A., Patricia C. Quinn, Cindy L. Johnson, (1979), 'New chromogens of the ferroin type-IX 2-pyridyl and pyrazinylhydrazones of some pyridyl, pyrazinyl and pyridazinyl ketones and of isatin and phenylglyoxal', *Talanta*, 26, 373-376.

Schilt A.A., Mohamed, N., (1979) 'Synthesis of certain pyridinyl and diazinyl hydrazones containing one or more ferroin groups, and their chromogenic reactions with iron, copper, cobalt and nickel', *Talanta*, 26, 85-89.

Schilt, A.A., Francis, H., Case, J. F. Wu, (1975), 'Synthesis and metallochromic properties of some new mono- and bishydrazones of benzil and 2,2'-pyridil', *Talanta* 22, 915-917.

Schilt Alfred A., Case Francis H., (1980), 'New chromogens of the ferroin type—X synthesis and chelation properties of some 2-thiazolyl- and 2-pyrimidinylhydrazones', *Talanta*, 27, 55-58.

Shah, R. ve Surekha, D., (1998), 'Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of copper(II), Ni(II) and zinc(II)', *Talanta*, 45, 1089-1096.

Shamsipur, M., Avanes, A., Rofouei, K., Sharghi, H. ve Aghopour, G., (2001), 'Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane discs modified by 11-hydroxynaphthacene-5,12quinone and name atomic absorption spectrometry', *Talanta*, 54, 863-869.

Singh, R. P., Jain P., (1982), 'Hydrazones as analytical reagents', *Talanta*, 2977-84.

Soliman, E., Mahmoud, M.E. ve Ahmed, S.A., (2001), 'Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silicagel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde schiff's bases towards some heavy metal ions', *Talanta*, 54, 243-253.

Soylak, M., Divrikli, V. ve Doğan, M., (1997), 'Column Separation and enrichment of trace amounts of Cu, Ni, and Fe on XAD-16 resin in industrial fertilisers after complexation with 4-(2-thiazolylazo) resarcinol', *J. Trace Microprobe Tech.*, 15, 197-204.

Soylak, M., Elçi L. ve Doğa, M., (2002) 'Preconcentration of Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Pb(II) as calmagite chelates or cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations', *Talanta*, 56, 565-570.

Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Willie, S.N. ve Desoulniers, J.A.H., (1981), 'Preconcentration of trace elements from sea water with silica immobilised 8-hydroxyquinoline', *Analytical Chemistry*, 53, 2337-2340.

Tang, B., Wu, C.J., Wang, H.J. ve Yen, J.C., (1998), 'Spectrofluorimetric determination of trace amounts of gallium with salicylaldehyde benzoylhydrazone', *Chemical Research In Chinese Universities*, 14, 259-263.

Tewari, P.K. ve Singh, A.K., (2000), 'Thiosalicylic acid-immobilised Amberlite XAD-2; metal sorption behaviour and application in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry', *Analyst*, 125, 12, 2350-2355.

Tokaloğlu, S., Kartal, S. ve Elçi, L., (2000), 'Speciation and determination of heavy metals in lake water by atomic absorption spectrometry after sorption on Amberlite XAD-16 resin', *Analytical Science*, 16, 1169-1173.

Tomiyasu, T., Teshima, N., Nakano, S. ve Kawashima, T., (1998), 'Kinetic-catalytic determination of traces of iron by the oxidative coupling reaction of 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone with N,N-dimethylaniline', *Talanta*, 47, 1093-1098.

Ueda, K., Sato, Y., Yoshimura, O. ve Yamamoto, Y., (1998), 'Separation and concentration of lead, uranium and copper using polystyrene resins functionalized with azobenzylphosphonic acid ligands', *Analyst*, 113, 773-777.

Uehara Nobuo, Makoto Kanbayashi, Hitoshi Hoshino ve Takao Yotsuyanagi, (1989), 'An ion-pair reversed-phase HPLC-fluorimetric system for ultratrace determination of aluminium with salicylaldehydebenzoylhydrazone', *Talanta*, 36, 1031-1035.

Uehara Nobuo, Makoto Kanbayashi, Hitoshi Hoshino, Takao Yotsuyanagi, (1989), 'An ion-pair reversed-phase HPLC-fluorimetric system for ultratrace determination of aluminium with salicylaldehydebenzoylhydrazone', *Talanta*, 36, 1031-1035.

Uehara, N., Hirota, M. ve Shijo, Y., (1994), 'Comparison of hydrazone derivatives for reversed-phase high-performance liquid-chromatography', *Bunseki Kagaku*, 43, 195-201.

Uppadine, L.H., Gisselbrecht, J.P., Kyritsakas, N., (2005), 'Mixed-valence, mixed-spin-state, and heterometallic [2x2] grid-type arrays based on heteroditopic hydrazone ligands: Synthesis and electrochemical features', *Chemistry-a European Journal*, 11, 8, 2549-2565.

Vasilikiotis, G. S., (1968), 'Analytical applications of isonicotinoyl hydrazones (A new selective reagent for mercury)', *Microchem J.* 13, 526.

- Vasilikiotis, G. S., Kouimtzis, Th., Apostolopoulou C. ve Voulgaropoulos A., (1974), 'Spectro photometric determination of cobalt(ii) with 2,2'-dipyridyl-2-pyridylhydrazone', *Analitica Chimica Acta*, 70, 319-326.
- Vasilikiotis, G. S. ve Stratis, J., (1975), 'Phenylhydrazones of pyridine-2-aldehyde and pyridine-4-aldehyde as new acid-base indicators', *Analitica Chimica Acta*, 75, 227-233.
- Vaughan A.A., Narayanaswamy R., (1998), 'Optimal fiber reflectance sensors for the detection of heavy metal ions based on immobilised Br-PADAP', *Sensors and Actuators, B* 51, 368-376.
- Vecchiosadus, A.M., (1995), 'Electrochemical synthesis of neutral transition metal(II) (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) complexes of pyridine-2-carbaldehydepyridine-2-carbaldehyde pyridin-2'-ylhydrazone and several analogs', *Transition Metal Chemistry*, 20, 256-261.
- Volkan, M. ve Ataman, Y.O., (1987), 'Preconcentration of some trace metals from sea water on a mercapto-modified silicagel', *Analyst*, 112, 1409-1412.
- Watanesk, S. ve Schilt, A.A., (1986), 'Seperation of some transition-metal ions on silica-immobilized 2-pyridine carboxyaldehyde phenylhydrazone', *Talanta*, 33, 11, 895-899.
- Wen, B., Shan, X.Q. ve Lian, J., (2002), 'Seperation of Cr(III) and Cr(VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylnitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry', *Talanta*, 56, 681-687.
- Wen-Lu, S., Zheng-Liang, Z. Ve Lion-Sheng, W., (1997), 'Amberlite XAD resin solid-phase extraction complexed on-line to a flow injection approach for the rapid enrihment and determination of phenols in water and waste water', *Talanta*, 44, 1423-1433.
- Wen, X., Zhong, L.L., Cheng, Y.S., Kai, B.Y., Liang, R.D., Han, Q.L. ve Bei, S.K., (2000), 'Bivalent transition metal complexes of 4,5-diazafluorene-9-one benzoylhydrazone (HL) and the characterization of weak interaction in $\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ', *Journal of Molecular Structure*, 553, 91-99.
- Willie, S.N., Tekgül, H. ve Stuggeon, R.E., (1998), 'İmmobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace elements in sea water using flow injection ICP-MS', *Talanta*, 47, 439-445.
- Wuilloud, R.G., Salonia, J.A., Gásques, J.A., Olsina, R.A. ve Martinez, L.D., (2000), 'On-line preconcentration system for Vanadium determination in drinking water using flow-injection inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry' *Analitica Chimica Acta*, 420, 73-79.
- Yaman, M. ve Güçer, S., (1995), 'Determination of cadmium and lesd in vegetables after activated carbon enrichment by atomic absorption spectrometry', *Analyst*, 120, 101-105.
- Yamini, Y., Massan, J., Mohandesi, R. ve Bahramifar, N., (2002), 'Preconcentration of trace amounts of beryllium in water samples on octadecyl silica cartridges modified by quonilizarine and its determination with atomic absorption spectrometry', *Talanta*, 56, 375-381.
- Yang, H.J., Huang, K.S., Jiang, S.J., Wu, C.C. ve Chou, C.H., (1993), 'Determination of trace-metal ions in water samples by online preconcentration and inductively-couplet plasma-mass spectrometry', *Analitica Chimica Acta*, 282, 437-443.
- Yu, M., Tian, W., Sun, D., Shen, W., Wang, G. ve Xu, N., (2001), 'Systematic studies on absorption of trace heavy metals on thiol cotton fiber', *Analitica Chimica Acta*, 428, 209-218.

Yusof, N.A. ve Ahmed, M., (2003), 'A flow through optical fiber reflectance sensor for the detection of lead ions based on immobilized galloxyanine', *Sensors and Actuators B:Chemical*, 94, 201-209.

Zaporozhets, O.A., Ivanko, L.S., Marchenco, I.V., Orlichenco, E.V. ve Sukhan, V.V., (2001), 'Quercetin immobilized on silicagel as a solid phase reagent for tin(IV) determination by using the sorption-spectroscopic method', *Talanta*, 55, 313-319.

Zhang, T., Shan, X., Liu, R., Tang, H. ve Zhang, S., (1998), 'Preconcentration of rare earth metal elements in sea water with poly(acrylamino phosphonic dithiocarbamate) chelating fiber prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry', *Analytical Chemistry*, 70, 3964-3968.

Zheng-Qi, Z., Hong, Z. ve Guang-Fu, He., (2002), 'Preconcentration with membrane cell and adsorptive polarographic determination of formaldehyde in air', *Talanta*, 57, 317-322.

Zhong, L. L., Wen, X., Bei-Sheng, K., Cheng-Yong, S. ve Jun, L., (2000), 'Chemistry of aroylhydrazones: bis-bipyridine ruthenium(II) complexes with aroylhydrazone ligands containing ferrocenyl moiety', *Journal of Molecular Structure*, 523, 133-141.

Zidan ASA, (2004), 'Synthesis and investigation of mixed-ligand transition metal complexes of alkyl dithiocarbonate and benzoylhydrazine or benzoylhydrazine derivatives', *Synthesis and Reactivity In Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, 743-762.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 17.02.1981

Doğum yeri Kırklareli

Lise 1995-1999 Babaeski Süper Lisesi

Lisans 1999-2003 Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2003-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2003-2004 Akmaya San. Tic. A.Ş. - Kırklareli
2004-2005 Atılım Dershaneleri - Kırklareli
2005- Erdener Kimya – İstanbul (Devam ediyor)