

T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

N, N'-bis-(2-HİDROKSİ-5-BROMOBENZİL)-2-HİDROKSİ-1,3-
DİİMİNOPROPAN
KULLANARAK EKSTRAKSİYON KROMATOĞRAFİSİ İLE
DEMİR SPESİYASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre PEHLİVAN

Balıkesir , Eylül-2005

T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

N, N'-bis-(2-HİDROKSİ-5-BROMOBENZİL)-2-HİDROKSİ-1,3-
DIİMİNOPROPAN
KULLANARAK EKSTRAKSİYON KROMATOĞRAFİSİ İLE
DEMİR SPESİYASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre PEHLİVAN

Tez Danışmanı : Doç . Dr . Derya KARA

Sınav Tarihi : 12 / 09 / 2005

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ)

Doç. Dr. Derya KARA (Danışman – BAÜ)

Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN (BAÜ)

Balıkesir , Eylül-2005

**N, N'-bis-(2-HİDROKSİ-5-BROMOBENZİL)-2-HİDROKSİ-1,3-DİİMİNOPROPAN
KULLANARAK EKSTRAKSİYON KROMATOĞRAFİSİ İLE
DEMİR SPESİASYONU**

Emre PEHLİVAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Doç . Dr . Derya KARA

Balıkesir , 2005

ÖZET

Metal türlendirilmesi ve izlenilmesi çevresel kontrol ve koruma bakımından oldukça gereklidir. Çünkü sulu sistemlerdeki metal türlerinin hareketliliği ve bulunabilirliği, bu türlerin değişken fizikokimyasal formlarına ve reaktivliklerine bağlıdır . Günümüzde kullanılan tayin yöntemlerinin çoğu doğal su ve sediment örneklerinde eser element tayini için gerekli tayin sınırı ve hassasiyete sahip değildir. Bu nedenle önderiştirme teknikleri oldukça önem kazanmıştır.

Bu çalışmada çevresel su örneklerindeki demir (III) ve demir (II)' nin yüksek hassasiyette analizi için kullanılmak üzere yeni bir Schiff bazı ligandı olan N,N'-bis-(2-hidroksi-5-bromobenzil)-2-hidroksi-1,3-diiminopropan sentezlendi ve yüksek seçicilikte ve hızlı olan bir demir tayin yöntemi geliştirildi. Metot sediment örneklerindeki toplam demir miktarının belirlenmesi içinde uygulandı. Önderiştirme sistemi Schiff bazının demirle yaptığı şelatların silikajel üzerine adsorpsiyonu ve daha sonra uygun eluent ile silikajel üzerine toplanan şelatın daha küçük bir hacme alınması esasına dayanır. Demir türlerinin önderiştirilmesi, ayrılması ve türlendirilmesinin yapılabildiği bu yöntemde birçok parametre pH, çözelti ve eluentin akış hızı, yabancı iyon etkileri , ligand derişiminin etkisi incelendi. Ayrıca doğada metal iyonlarını kompleksleştirebilme özelliğine sahip humik asidin sentezlenen ligand ile Fe (III)

iyonunun etkileşimi üzerine etkileri incelendi. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki 10 ppm humik asit varlığında dahi yöntem de herhangi bir girişim gözlenmemektedir ve bu miktar doğal sulara bulunan humik asit miktarının çok üstünde bir konsantrasyondur. Eluent olarak % 2,5 nitrik asit içeren aseton kullanılmaktadır ve demir şelatları eluent ile desorbe edildikten sonra hava – asetilen ile alevle püskürtüldü ve eluent içerisindeki demir miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon metodu doğal su örneklerinde ve referans materyallerde başarıyla uygulanmıştır.

Hiçbir önderiştirme yapılmadan tayin sınırı 0,17 mg / L olarak saptandı. Sentetik örneklerde geri kazanım değerleri % 100 ile % 104 arasında bulundu. Geliştirilen yöntemle elde edilen sonuçlar sulu sistemlerde metal türlemleri için standart yöntem olan 1,10 fenantrolin yöntemiyle istatistiksel olarak kıyaslandı. t- testi sonuçları her iki yöntem arasında çok önemli bir farkın olmadığını gösterdi. Ayrıca bu yöntem referans sediment örneği, LGC 6156, analizinde başarıyla uygulandı. Genellikle su örneği analizlerinde 10 kat önderiştirmeye gerek duyulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, silikajel, N,N'-bis-(2-hidroksi-5-bromobenzil)-2-hidroksi-1,3-diiminopropan, Fe (III), toplam demir

Iron Speciation by Extraction Chromatography using N,N'-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropane

Emre PEHLİVAN

Balıkesir University, Institute of Science, Department Of Chemistry

(Master Thesis / Supervisor : Doç. Dr. Derya KARA)

Balıkesir, 2005

Metal speciation and monitoring is very important for environmental protection and control. The presence and mobility of the metal species in water systems depend on the inter-changeable physicochemical forms and reactivity of these species. Many of the analytical methods in the literature have insufficient sensitivity and hence do not have the limit of detection necessary for trace element determination in natural water and sediment samples. Therefore preconcentration methods have become very important.

In this work, the new Schiff base, N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropane, has been synthesized for the very sensitive determination of iron(III) and iron(II) in natural water samples, enabling a very selective and rapid method for iron determination to be developed. The method has also been applied to total iron determination in sediment samples. In the preconcentration system, the Schiff base reagent is mixed with the samples and chelates with the iron. These complexes are then adsorbed on the silica gel within a column system. Elution of the adsorbed chelate from the silica gel was with a small volume of a suitable eluent. In this method that can be applied for preconcentration, separation and speciation of iron, the effects of parameters such as pH, sample flow rate, eluent flow rate, foreign ions and ligand concentration have been investigated. The effect of humic acid that can produce complexes with metal ions in natural systems has also been investigated on the complexation of the Schiff base and iron(III) ions. The results obtained indicate that the method is not affected in the

presence of up to 10 ppm humic acid, which would be a very high concentration to be present in natural systems. Acetone containing 2,5 % nitric acid has been used as an effective eluent and the eluted iron has been measured using FAAS. The solid phase extraction method developed has been applied successfully to the determination of iron in both natural water samples and sediment samples. The LOD was found to be 0.17 mg/L when no preconcentration was used. The recovery values for spiked samples were between 100 and 104 %. The results obtained from the method developed were compared statistically with those from the 1,10 phenanthroline method, used as a standard method for iron speciation in water systems. The results of the student t-test indicated no significant difference between the two methods. In addition, this method was applied successfully to the analysis of a certified sediment sample, LGC 6156. Generally, a 10-fold preconcentration factor was required for the analysis of water samples.

Key words: Solid phase extraction, silicagel, N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropane, iron(III), iron(II)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xv
1. GİRİŞ :	1
1.1Demir Türlemlendirmesi	1
1.2 Yeryüzünde Demir ve Önemi	2
1.3 Önderiştirme	3
1.3.1 Önderiştirme tekniklerinin kantitatif karakteristiği	6
1.3.2 Ayırma ve Önderiştirme Teknikleri	8
1.3.2.1 Ekstraksiyon	8
1.3.2.2 Ekstraksiyon Kromotografisi	9
1.3.2.3 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme	9
1.3.2.4 Sorpsiyon	10
1.3.2.5 Kontrollü Kristalizasyon	10
1.3.2.6 Elektrokimyasal Teknikler	12
1.3.2.7 Buharlaştırma tekniği	12
1.3.2.8 Süblimasyon	13
1.3.2.9 Flotasyon (Yüzdürme)	13
1.3.3 Selektif ve grup önderiştirilmesi	14
1.3.4 Önderiştirme Tekniklerinin AAS ile uygulanması	15
1.4 Silikajelin özellikleri	15
1.4.1 Silikanın Yüzeyi	16
1.5 Çevre Kirliliği ve Önemi	17

1.6 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan İstatiksel Teknikler	18
1.6.1 Ortalama	18
1.6.2 Standart Sapma	18
1.6.3 Bağlı Standart Sapma	19
1.6.4 Kesinlik	19
1.6.5 Doğruluk	19
1.6.6 Tayinin Duyarlılığı	19
1.6.7 Ölçüm Sınırı	20
1.6.8 Önerilen Bir Yöntemin Doğruluğunun Test Edilmesi	20
1.7 Çalışmanın Amacı	21
2. MATERYAL VE YÖNTEM	23
2.1 MATERYAL	23
2.1.1 Kullanılan Reaktifler	23
2.1.2 Kullanılan Metal Stok Çözeltileri	24
2.1.2.1 Metal Stok Çözeltileri	24
2.1.2.2 Tampon Çözeltiler	25
2.1.2.3 Kullanılan Aletler	26
2.1.2.4 Kullanılan Ligand Sentezi	26
2.2 YÖNTEM	27
2.2.1 Optimum Adsorpsiyon ve Sorpsiyon Şartları	27
2.2.1.1 pH' nın Etkisi	27
2.2.1.2 Ligand Derişiminin Etkisi	27
2.2.1.3 Eluent Hacminin Belirlenmesi	28
2.2.1.4 Demir İçeren Çözeltinin Akış Hızı	28
2.2.1.5 Elusyon Akış Hızı	28
2.2.2 FAAS için Uygun Optimizasyon Şartlarının Belirlenmesi	29
2.2.3 Yabancı İyon Etkisi	29

2.2.4 Demir (II) Türlerinin Demir (III) Türlerinin Kompleksleşmesi Üzerine Etkileri	29
2.2.5 Humik Asidin Fe (III) İyonunun Kompleksleşmesi Üzerine Etkisi	30
2.2.6 Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi	30
2.2.7 FAAS' ta Ölçülebilen Minimum Konsantrasyonun Tayini	30
2.2.8 Önderiştirme Deneyleleri	31
2.2.9 Örnek Analizleri	31
a) Doğal su örnek analizleri	31
b) LGC 6156 Referans Materyali ile Analizler	32
c) Doğal çamur örneği analizleri	32
3. BULGULAR	33
3.1 N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın Yapısının Aydınlatılması	33
3.2 Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi	35
3.2.1 pH' ın etkisi	35
3.2.2 Ligand Derişiminin Etkisi	37
3.2.3 Eluent Hacminin Belirlenmesi	38
3.2.4 Demir İçeren Çözeltinin Akış Hızı	39
3.2.5 Elusyon Akış Hızı	40
3.3 FAAS için Uygun Optimizasyon Şartlarının Belirlenmesi	41
3.4 Yabancı İyon Etkisi	43
3.5 Demir (II) Türlerinin Demir (III) Türlerinin Kompleksleşmesi Üzerine Etkileri	45
3.6 Humik Asidin Fe (III) İyonunun Kompleksleşmesi Üzerine Etkisi	46
3.7 Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi	47
3.8 FAAS' ta Ölçülebilen Minimum Konsantrasyonun Tayini	48
3.9 Önderiştirme Faktörlerinin Belirlenmesi	48
3.10 Örnek Analizleri	49
a) Doğal su örnek analizleri	49

b) LGC 6156 Referans Materyali ile Yöntemin Doğruluğunun Kontrolü	51
c) Doğal Çamur Örneği Analizleri	52
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	54
4.1 N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın Yapısının Aydınlatılması	54
4.2 Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi	55
4.2.1 pH' ın Etkisi	55
4.2.2 Ligand Değişiminin Etkisi	56
4.2.3 Eluent Hacminin Belirlenmesi	56
4.2.4. Demir içeren çözelt ve eluentin akış hızlarının belirlenmesi	57
4.2.5 Yabancı İyon Etkisi	57
4.2.6 Demir (II) Türlerinin Demir (III) Türlerinin Kompleşmesi Üzerine Etkileri	58
4.2.7 Humik Asidin Fe(III) İyonunun Kompleşmesi Üzerine Etkisi	59
4.2.8 Kolon Kapasitesinin İncelenmesi	60
4.2.9 Önderiştirme Faktörlerinin Belirlenmesi ve FAAS' ta Ölçülebilen Minimum Konsantrasyonun Tayini	60
4.2.10 Geliştirilen Yöntemin Örneklerde Uygulanması	61
4.2.10.1 Doğal Sularda Yöntemin Uygulanması	61
4.2.10.2 Referans Maddelerle Yapılan Analizler	62
4.3. SONUÇLAR	63
5. KAYNAKLAR	65
	60

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Adı	Sayfa
R	Geri Kazanım	6
q_s	Önderiştirmeden sonraki madde miktarı	6
q_c	Önderiştirmeden önceki madde miktarı	6
S	Ayırma katsayısı	7
K	Önderiştirme katsayısı	7
Q_c	Örnek içindeki matriks miktarı	7
Q_s	Önderiştirilmiş kısımdaki matriks miktarı	7
\bar{x}	Ortalama	18
s	Standart Sapma	18
C_{min}	Ölçüm Sınırı	20
$S_{birikmiş}$	Birikmiş Standart Sapma	61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Ayırma ve önderiştirme basamakları	5
Şekil 1.2	Silikanın Değişik Yüzey Yapısı	16
Şekil 3.1	N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın ¹³ C – NMR spektrumu	33
Şekil 3.2	N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın ¹ H – NMR spektrumu	34
Şekil 3.3	N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın IR spektrumu	34
Şekil 3.4	Fe (III) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi	36
Şekil 3.5	Ligand derişiminin kompleksleşme üzerine etkisi	38
Şekil 3.6	Eluent hacminin belirlenmesi	39
Şekil 3.7	Demir içeren çözeltinin kolondan geçiş hızının belirlenmesi	40
Şekil 3.8	Eluentin kolondan geçiş hızının belirlenmesi	41
Şekil 3.9	Alev yüksekliğinin etkisi	42
Şekil 3.10	FAAS' ta yakıt hızının etkisi	42
Şekil 3.11	AAS' de akımın etkisi	43
Şekil 3.12	Demir (II)' nin ligandla etkileşimi	45

Şekil 3.13	Kolon kapasitesi	47
Şekil 3.14	Metal iyonu içeren örneğin akış şeması	53
Şekil 3.15	Elusyon akış şeması	53
Şekil 4.1	N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi- 1,3-Diiminopropan' ın Yapısı	55
Şekil 4.2	Humik Asidin Yapısı	59



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 2.1	Analizlerde kullanılan metal tuzları	23
Çizelge 3.1	Fe (III) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH etkisi	36
Çizelge 3.2	Ligand derişiminin etkisi	37
Çizelge 3.3	Elusyon kapasitesi	38
Çizelge 3.4	Demir içeren çözeltilerin kolondan geçiş hızı	39
Çizelge 3.5	Eluent geçiş hızı	40
Çizelge 3.6	Alev yüksekliği	41
Çizelge 3.7	Yakıt hızı	42
Çizelge 3.8	Akımın etkisi	43
Çizelge 3.9	Yabancı iyon etkisi	44
Çizelge 3.10	Fe (II)' nin ligandla etkileşimi	45
Çizelge 3.11	Fe (II) türlerinin Fe (III) türlerinin kompleksleşmesi üzerine etkileri	46
Çizelge 3.12	Humik asidin Fe (III) – Ligand etkileşimi üzerine etkisi	46
Çizelge 3.13	Kolon kapasitesi	47
Çizelge 3.14	Önderiştirme faktörlerinin hesaplanması	48
Çizelge 3.15	Doğal su örneklerinde bulunan sonuçlar ve Fenantrolin Yöntemiyle kıyaslanması	50
Çizelge 3.16	LGC 6156 Referans sediment örneği içinde toplam Fe miktarının belirlenmesi	51
Çizelge 3.17	Bandırma Karaçay' dan alınan sediment örneği içindeki toplam Fe miktarının bulunması	52

Çizelge 4.1	Doğal su örneklerinde yöntemin uygulanması	61
Çizelge 4.2	Geliştirilen yöntemin referans materyale uygulanması	62



ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve her konuda destek olan, yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük ilgi, destek ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Hocam Sayın Doç. Dr. Derya KARA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Hülya KARA' ya, Andrew S. Fisher' a, Araştırma Görevlisi İbrahim Şahin ve Onur Turhan ile çalışmalarına katkıda bulunan diğer Araştırma Görevlileri ve Öğretim Üyelerine teşekkürlerimi sunarım. FAAS ile çalışmalarımız sırasında bize yardımcı olan Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezine ve oranın değerli personeline, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezine ve değerli çalışanlarına, çalışmalarımıza destek veren TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme ve verdiği emek ve sevgiyle bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi Canım Annem'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2005

Emre PEHLİVAN

1. GİRİŞ :

Geçmiş yıllarda inorganik analizlerin büyük kısmı elementlerin toplam konsantrasyonlarını saptama yönündeydi. Fakat yapılan hataların farkına varılmasıyla uygun tekniklerle analizi yapılan elementlerin kimyasal formlarının belirlenmesinin önemi ortaya çıktı. Ardından çalışmalar daha çok ayrıntılar üzerinde yoğunlaştı. Elementlerin toplam miktarlarını bulmaya yönelik bu tekniklerle elementlerin kimyasal formları hakkında yapısal bilgilerin tam olarak elde edilebildiği bu teknikler arasında türlendirme analizleri geliştirildi.

Daha sonra bu işlem elementlerin kimyasal formları hakkında her yönden çeşitli bilgilerin temin edilebildiği bir analitik prosedür olarak tanımlandı [1].

Günümüzde ise birçok özel element için yapılabilen ve birçok elementin özel formları göz önüne alınarak gerekli koşulların sağlanıp türlendirmelerinin yapılabilirdiği birçok teknik halen uygulanmaktadır [1].

Metal türlendirilmesi ve izlenilmesi çevresel kontrol ve koruma bakımından oldukça gereklidir. Çünkü sulu sistemlerdeki metal türlerinin hareketliliği ve bulunabilirliği, bu türlerin değişken fizikokimyasal formlarına ve reaktivliklerine bağlıdır [2].

1.1 Demir Türlendirmesi

Demir doğal sularda önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden reaktif ve reaktif olmayan demir türlerinin sulu sistemlerde karakterizasyonu çevresel ve biyolojik çalışmalarda büyük önem taşımaktadır [2].

Demire dikkat çekilmesinin bir diğer nedeni ise demirin birçok önemli biyolojik proseste anahtar besin ögesi olması ve hem açık denizlerde hem de kıyı

sularında büyük bir ekolojik öneme sahip olmasıdır [3]. Bu yüzden demirin zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi kıyı ve açık deniz ekolojisinde büyük öneme sahiptir.

Bazı humik ve fulvik asitler yüzey ve yeryüzü sularında Fe (III) için önemli ligandları oluşturur. Bu ligandlarla demirin oluşturduğu kompleksler atmosferde bulunan SO₂' nin otooksidasyonu için etkili katalizör görevi görürler. Bazı durumlarda Fe (III)' ün humik ve fulvik asitlerle oluşturduğu kompleksler indirgenen türler ve aerosol, sis, ve bulut içerisindeki karbonil bileşikleri için uç elektron alıcı olarak davranırlar [4].

Demirin doğal sulardaki (deniz suları, göl ve nehir suları ve atmosferik su vs.) oksidasyon basamaklarının tayini için genelde spesifik çelat oluşturuvcu ligandlar ve bunu takiben önderiştirmeli ya da önderiştirmesiz direkt spektroskopik veya voltammetrik tayinler yapılmaktadır. Son zamanlarda demir türlendirmesinde hızlandırıcılı MS [5], ICP–AES ve Polarografi [6], Katodik Sıyırma Voltammetrisi [7], Kapiler Elektroferez [8], Flow – Injection Kemilüminesans [9], İyon Kromatografisi [10], Kolorimetri [11], FAAS [12] gibi yöntemler sıkça kullanılmaktadır.

Demir, bahsettiğimiz özelliklerinden dolayı son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmaların büyük oranı demirin çelat oluşturuvcu ligandlarla kompleksleştirilmesi temeline dayanmaktadır. Silikajel üzerine immobilize edilmiş purpurogallin [13], Tiron(sodyum-1,2–dihidroksibenzen–3,5–disülfonat) [14], 2–tanyonilltrifloroaseton ve 1,10 fenantrolin–tetrafenilborat demir tayinlerinde kullanılan birkaç liganda örnek olarak gösterilebilir [15].

1.2 Yeryüzünde Demir ve Önemi

Demir yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında dördüncü sırada yer almaktadır. Dünyanın kara, deniz ve tatlı sularının yaşam içeren kısımlarında hayati önem taşır ve birçok proteinin aktif merkezinde görev almaktadır [4]. Yerkabuğundaki yüksek mevcudiyetine (% 5.6) ve canlı yaşamında hayati bir bileşen olmasına karşın

demir doğal sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu element fotosentez ve solunumda elektron taşıyıcı, nitrat indirgeyici, klorofil sentezi ve reaktif oksijen türlerinin detoksifikasyonunda zorunlu olmasından dolayı bitki metabolizmasında önemli bir role sahiptir [16]. Ayrıca demirin açık ve kıyı denizlerdeki fitoplankton ve suyosunları gibi global karbon ve sülfür çevrimlerinde ve dolayısıyla iklim değişikliklerinde önemli rol oynayan canlıların gelişimi ve çoğalmasında önemli etkileri vardır [16].

1.3 Önderiştirme

Analitik Kimyanın önemli çalışma alanlarından birisi çevresel örneklerdeki eser element derişimleri ve türlerinin belirlenmesi ve bu amaçla pratik ve güvenilir metotlar geliştirmektir. Eser element tayininde genellikle iki yaklaşım vardır; birincisi, örneklerin direkt olarak analizine olanak veren hassas ölçüm teknikleri kullanmak, diğeri ise bir önderiştirme işlemleri ile analit derişimini ölçüm cihazları ile ölçülebilecek bir seviyeye yükseltmektir [17].

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirmek için birçok önderiştirme yöntemi kullanılmıştır. Ayırma maddelerin birbirinden ayrılmasını sağlayan bir prosestir ve ayırma işleminde konsantrasyonun değişmesi önemli değildir. Önderiştirme, eser elementlerin konsantrasyonunun matrix konsantrasyonuna oranını artıran metotlardır. Matriks; analizi yapılacak metal yada elementin içinde bulunduğu maddeye denir. Hem ayırma hemde ön derişirme için aynı metotlar kullanılır. Bu metotlar,

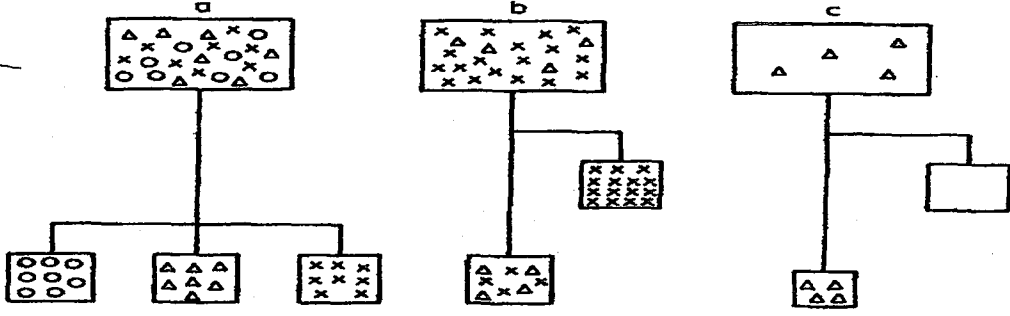
- a) Ekstraksiyon
- b) Çöktürme
- c) Birlikte çöktürme
- d) Sorpsiyon
- e) Kristallendirme
- f) Elektrokimyasal
- g) Buharlaştırma

- g) Buharlaştırma
- h) Süblimasyon
- ı) Flotasyon'dur.

Kağıt ve ince tabaka kromatografi teknikleri önderiştirme işlemindense ayırma işlemleri için daha uygundur. Her bir metodun başarılı uygulaması seçilen fazlar içine bileşenin kantitatif transferi sağlanırsa yapılabilir. Önderiştirme bağıl yada mutlak olabilir. Mutlak önderiştirmede eser bileşenlerin büyük miktarı küçük bir kütle içine transfer edilir buna örnek olarak su, organik çözücü, mineral asitlerin analizlerinde matriksin buharlaştırılarak önderiştirilmesi verilebilir. Eser maddenin örneğin ana bileşenindeki oranını artırır. Bağıl önderiştirme, ayırmanın özel bir durumudur. Burada ana amaç analizlerdeki girişimleri kaldırmak için uygun bir yöntem seçmektir. Örneğin galyum, arsenit analizinde matriks elementleri olan Cu ve Zn'nun ayrılmasında, brom içeren HCl içinde örnek çözüldükten sonra aktif oksijen içeren çözücülerle ekstrakte edilerek uzaklaştırılır [18].

Önderiştirme örneğin analize hazırlanması işlemlerinden birisidir. Diğer örneğe uygulanabilecek işlemler ;

- 1) Örneğin bozundurulması
- 2) Çözme
- 3) Maskeleyme
- 4) Ayırmadır.



(a) Bağlı Önd.veAyırma

(b) Mutlak Önd.

(c) Önd.(Ayırma yok)

(İki yada daha fazla basamak içerir)

Şekil 1.1 Ayırma ve önderiştirme basamakları

Örneğin ele alınmasındaki işlemlerin seçimi, çözümlenmesi gereken probleme bağlıdır. Ayrıca örneğin doğasına, tayin metoduna da bağlıdır. Kütle spektrometri, atomik absorpsiyon, nötron aktivasyon analizleri gibi diğer analiz metotları önderiştirme tekniklerinin önemini azaltmamıştır. Aksine aletlerdeki kombinasyonlar yeni uygulama alanları yaratmıştır. Önderiştirme tekniklerinin en önemli avantajı eser bileşenlerin bağlı belirleme sınırlarının daha düşük olmasına olanak sağlar. AAS' de önderiştirme tekniği olarak ekstraksiyonun kullanılması oldukça önemli avantaj sağlar. Alevde eser elementler içeren ekstraktın verilmesi hem sisleştirme hem de atomlaşma prosesinde çok iyi etki yaratır. Kalibrasyon yapmayı kolaylaştırır, matriksi ortadan kaldırarak farklı analitlerde aynı standart serinin kullanılmasını sağlar. Diğer avantajı örnekleme hatasını azaltır. Büyük miktarda örnek alınarak yapılan deney daha büyük örneği kapsar. Özellikle katı örneklerde örneğin her tarafında aynı miktar madde olmayabilir. Önderiştirme büyük tartılmış örnek içinden eser elementlerinin izolasyonunu sağlar.

Örneğin herhangi bir ön işlem uygulamadan direkt analizi her zaman daha çok tercih edilir. Bu sayede örneğe herhangi bir reaktif katımı olmadan veya kaptan kaba aktarım yapmadan örneğin kirlenmesi asgariye indirilebilir. Fakat çok düşük konsantrasyonlara inilmeyi gerektiren uygulamalarda kullanılabilinecek çok az enstrümental teknik bulunmaktadır. Birçok enstrümental teknik konsantrasyon ölçümünde aynı mantığa sahip olduğundan birçoğu analitin tayin sınırlarının altındaki ölçümlerde uygun çalışma aralığını yakalayabilmek için konsantrasyonu yükseltmek amacıyla önderiştirmeye başvururlar.

Önderiştirme teknikleri sadece analit konsantrasyonunun artırımını sağlamaz aynı zamanda analit içindeki potansiyel girişimcilerin de ortamdan uzaklaşmasını sağlar. Günümüzde kullanılan çok az teknik girişimci etkilerinden tamamen bağımsızdır. Bu yüzden önderiştirme tekniklerine endüstriyel kullanımda ve araştırmalarda sıkça yer verilmektedir [1]. Bu tekniğin dezavantajları [18],

- Tayin yöntemini daha karmaşık yapar
- Analiz zamanını artırır
- Eser elementin kaybına yada kirliliğe neden olabilir.
- Özel çalışma prosedürleri ve yüksek saflıkta kimyasallar gerektirir [18].

1.3.1 Önderiştirme Tekniklerinin Kantitatif Karakteristiği

Geri kazanımı R, aşağıdaki formülle verebiliriz.

$$R = \frac{q_c}{q_s} \quad (1-1)$$

q_c , önderiştirmeden sonraki madde miktarı q_s , örnek içindeki madde miktarını gösterir. Yüzde geri kazanım ise,

$$\%R = \frac{q_c}{q_s} \times 100 \quad (1-2)$$

eşitliği ile verilir.

R, standart referans maddelerin analizleriyle belirlenir yada bilinen miktarda madde içeren sentetik örneklerin analiziyle hesaplanır.

Önderiştirme katsayısı, K ise,

$$K = \frac{q_c / Q_c}{q_s / Q_s} = R \times \frac{Q_s}{Q_c} \quad (1-3)$$

eşitliği ile verilir.

K, önderiştirilmiş kısımdaki eser elementin ve matriksin bağıl miktarlarının oranının örnekteki orana bölümüyle bulunur. Q_c örnek içindeki ve Q_s önderiştirilmiş kısımdaki matriksin miktarını gösteriyor. Örneğin toplam kütlelerinin yanında q_s ve q_c çok küçük olduğundan dolayı $q_s \ll Q_s$, $q_c \ll Q_c$ örneğin toplam kütlesi matriks kütlesi olarak alınır.

$$\text{Eğer } R = \%100 \text{ ise } K = \frac{Q_s}{Q_c} \quad (q_c = q_s) \text{ dir.} \quad (1.4)$$

Önderiştirme katsayısına kalibrasyon eğrileri oluşturulurken dikkat edilmelidir. Büyük miktarda mutlak bir önderiştirme yapıldığında örneğin buharlaştırma işlemi ile sıvı kısmının tamamen uçurulması yani kuruluğa kadar buharlaştırma sonucunda matriksin değişen miktarını ölçmek zordur.

Ayırma faktörü S ile gösterilir ve K'nın tersidir,

$$S = \frac{Q_c / q_c}{Q_s / q_s} \quad (1-5)$$

eşitliği ile verilir.

1.3.2 Ayırma ve Önderiştirme Teknikleri

Eser element ya da iyonların farklı matrikslerden, özellikle su örneklerinde, ayrılması ve tayininde uygulanan ve yararlanılan birçok önderiştirme tekniği bulunmaktadır. Bunlardan bazıları sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, iyon değıştirciler ile çöktürücüler ve birlikte çöktürücülerdir. Önderiştirme teknikleri, özellikle sık kullanıma sahip ölçüm cihazlarının tayin sınırları göz önüne alındığında, çeşitli metal türlerinin analizlerinde ve hassas ölçümlerde çok önemli bir basamak oluşturmaktadır [13].

1.3.2.1 Ekstraksiyon

Çözücü ekstraksiyonu, bir çözeltinin (genellikle sulu) ikinci bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir yada daha çok çözünen maddenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır [18, 19]. Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelat yapıcı içermektedir. Gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok az miktardaki maddelere uygulanabileceği gibi, büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir [20]. Çözücü ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. N,N'-bis-(2-hidroksi-5-bromo-benzil)-1,2-diaminopropan ile farklı örneklerde Fe (II) iyonunun ayrılması ve önderiştirilmesiyle yapılan türlendirme çalışması örnek olarak gösterilebilir. [21] Ayrıca 4,7-difenil fenantrolin, 8-kinolinol, tiyosiyonat, dibenzoilmetan ve ditizon metotları sıkça kullanılan ekstraksiyon metotlarına iyi birer örnektir [22,23].

Solvent ekstraksiyonu tekniği basit ve direkt uygulamaya sahip bir ayırma ve önderiştirme tekniği olmasına karşın, klasik organik solventlerde ki çözünürlüğü az olan türlerde direkt uygulaması olmayan bir yöntemdir. Bu tür problemler normal ya da modifiye katı faz ekstraksiyonu gibi alternatif önderiştirme teknikleriyle çözülebilir. Ayrıca katı faz ekstraksiyonu tekniği birçok araştırma ve uygulama alanında karakteristiği ve diğer klasik solvent ekstraksiyonu ya da önderiştirme tekniğine göre avantajlarından dolayı rutin olarak kullanılmaktadır [13].

1.3.2.2 Ekstraksiyon Kromatografisi

Ekstraksiyon kromatografisi ayırma ve önderiştirmenin en etkili metotlarından biridir. Devamlı ekstraksiyon olarak tanımlanır. Ekstrakte edilecek bileşik iki sıvı faz arasında dağılır fakat bu fazlardan birisi kolon içinde katı bir inert taşıyıcı üzerine sabitleştirilir, diğeri ise kolon içerisinden hareket eder. Yöntemin kimyasal doğası ekstraksiyondur fakat yöntemi oluşturan teknik kromatografidir.

Ekstraksiyon kromatografisinin diğeri avantajı yüksek derecede mutlak önderiştirme sağlamasıdır. Ekstraksiyon kromatografisi grup yada selektif önderiştirme için kolaylıkla kontrol edilebilir.

1.3.2.3 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme işleminde analizi yapılacak olan madde az çözünen bir çökelek halinde çöktürülür. Bu çökelek daha sonra süzülür ve içerisinde bulunabilecek safsızlıklar yıkandıktan sonra uygun ısıl işlemlerle bileşimi belirli olan bir ürüne dönüştürülür. Bu ürün tartılarak madde tayin edilir.

Çöktürme yöntemleri ;

- a) Matriks çöktürülmesi
- b) Eser elementlerin çöktürülmesi şeklinde ikiye ayrılır.

Çöktürücü gruplar ise kuvvetli asitlerin tuzları, zayıf asitlerin tuzları, serbest asitler, element halindeki maddelerdir.

Birlikte çöktürme yöntemi ise madde verilen şartlar altında kendi katı fazını oluşturmuyorsa bazı çökelek oluşturan bileşenlerin çökeleklerinin içine yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme veya mekanik sürüklenme yoluyla girerek çöktürülmesi işlemidir [20].

Birlikte çöktürücülerde kendi arasında ikiye ayrılır ;

a)İnorganik birlikte çöktürücüler

b)Organik birlikte çöktürücüler

1.3.2.4 Sorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması yada bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır.

Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle absorpsiyondan ayrılır. Absorpsiyon ise, maddenin bir fazdan diğerine dağılarak transfer olmasıdır.

Bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır [18].

Kimyasal sorpsiyon (Kemisorpsiyon) işleminde ise sıvı yada katının yüzeyine maddenin kimyasal reaksiyon ile bağlanması gerçekleşir. İlk adımında önce adsorpsiyon gerçekleşir ve daha sonra kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Örneğin iyon değiştiriciler ve çelatlaştırıcı reçineler bu yolla elde edilir.

Diğer bir adsorpsiyon türü ise kapiler kondensasyondur. Katı sorbentin gözeneklerinde ve kapilerinde (kılcal, çok ince boşluklar) bir maddenin buharlarının sorpsiyonuyla sıvı fazın oluşması işlemidir [18].

Sentetik katı faz ekstraktant ve önderiştiricilerin temeli katı destek yüzeyin modifikasyonu ya da kimyasal immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyon yaklaşımlarına dayanır [13]. Bu yöntemlerle elde uygulanan katı faz ekstraksiyonunun temeli immobilizatör ya da kullanılan reçinenin özelliğini oluşturan N, O, S, P gibi aktif grupların metallere karşı seçiciliğine dayanır.

Son yıllarda çelatlattırıcı grupların silikajel üzerine immobilizasyonu ile yapılan çalışmalara bu fazların geçiş metalleri ve diğer metal türlerinin önderiştirilmesinde, ayrılması ve geniş uygulama alanlarından dolayı özel bir ilgi oluşmuştur [24]. Uygun çözücü seçimiyle arzu edilmeyen metal iyonları ayrılır ve istenen metalin seçici ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Bu tür karmaşık bileşikler özellikleri üzerlerindeki belirli tür metal iyonlarını kompleks formuna dönüştürebilen donör atomların varlığından ileri gelmektedir. Metal komplekslerinde en çok sık kullanılan donör atomlar ayrılmak istenen metal iyonlarıyla seçici ekstraksiyon yapmak üzere kuvvetli bağlar yapabilen oksijen, azot ve kükürt gibi atomlardır [24].

1.3.2.5 Kontrollü Kristalizasyon

Kristalizasyon bir çözelti, eriyik, bazı zamanlarda gaz fazından kristallerin büyümesini, oluşmasını içeren bir yöntemdir. Analitikçilerin en eski bildiği ayırma ve önderiştirme yöntemlerinden birisidir. Çözeltinin hacmine bileşiklerin istenilen saflığına ve özelliklerine bağlı olarak periyodik ve sürekli sistemlerde yapılabilir.

Kristalizasyon metotları özellikle zone-melting yüksek saflıkta maddeler elde etmek için kullanılır. Eser elementlerin önderiştirilmesinde kontrol edilmiş kristalizasyon kullanılır.

Bir sıvıyı soğuttuğunuzda belirli bir sıcaklıkta kristallenme başlar. Böyle bir işlem kontrolsüz kristallendirme olarak bilinir. Hacim kristallendirmesine benzemeyen kontrollü kristallendirme kristallenme hızının dış şartlarla kontrol edildiği bir katılaştırma işlemidir.

Kristallenmenin olduğu materyal arasında bir sıcaklık gradienti kurulur bu kristallenmenin başladığı bölgenin hareketini sağlar. Sıcaklığı değiştirerek bu bölge (sıvı ve katı fazlar arasındaki ara yüzey) hareket ettirilebilir.

Kontrol edilmiş kristalizasyon otomatikleştirilebilir. Proses ayraç gerektirmez ve kontrol edilmiş atmosferde yapılır [18].

1.3.2.6 Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal metotlar uygulanan tekniklere göre çeşitli dallara ayrılır.

- a) Elektrobiriktirme yöntemi
- b) Sementasyon
- c) Elektrodializ
- d) Elektroosmoz
- e) Elektroçözünme
- f) Elektrodifüzyon yöntemleri

Bu tekniklerle kimyasal potansiyel değiştirilerek ayırma ve önderiştirme işlemleri gerçekleştirilir. Bir elementin kimyasal potansiyeli, elementin doğasına, bileşimin kimyasal yapısına, birikmiş olan bileşimin konsantrasyonuna, elektrolizin genel yapısına, akıma, elektrot materyali ve dizaynına ve elektrokimyasal hücrenin imalat özelliklerine bağlıdır.

1.3.2.7 Buharlaştırma tekniği

Sıvı–buhar yada katı–buhar sistemlerinde makro ve eser elementlerin dağılma katsayılarındaki farklılığın kullanımına dayanan metotlardır. Bu metotlar farklı örneklerin analizlenmesine uygundur. Bu metotların basit olması ve hızlılığı en önemli avantajlarındandır. Basit destilasyon, refrikasyon (fraksiyonlu destilasyon) ve moleküler destilasyon olmak üzere üç tip buharlaştırma tekniği vardır.

Basit destilasyon su örneklerinde, asitler ve organik çözümler içerisinde önderiştirme için kullanılır.

Reftikasyon (fraksiyonlu destilasyon) molekül ağırlığı birbirine çok yakın maddeleri hatta izotopların birbirinden ayrılmasını sağlar .

Moleküler destilasyon ise 1.3 -1.8 kPa basınç ile yapılan destilasyondur.

1.3.2.8 Süblimasyon

Süblimasyon; katı ve gaz fazlar arasında moleküllerin termal hareketi ile bir denge oluşturma ve bu denge ile örneğin önderiştirilmesi esasına dayanır.

Buharlaşma metotlarına benzemeyen bu metotta, fazlar arasında dengeyi kurmak için moleküllerin termal hareketi gerçekleşir. Süblimasyonda denge kurulma derecesi parçacığın hacmindeki eser element dağılımının homojenliğine bağlıdır.

1.3.2.9 Flotasyon (Yüzdürme)

Bu yöntemde, katı-sıvı parçacıklar, çökelekler, kolloidal parçacıklar ve suda çözünen maddelerin sıvının yüzeyine getirildiği yöntemdir. Flotasyon yapılan madde hidrofobik olmalıdır, bu gaz kabarcıklarıyla onların teması için uygun şartlar yaratır. Özel ayıraçlar hidrofilik maddeleri izole etmek için ve onları hidrofobik yapmak için kullanılır. Flotasyon genellikle mineral kaynaklarını zenginleştirmek için kullanılır. Bunun için işlenmemiş materyalin bir süspansiyonu katyonik, anyonik yada iyonik olmayan yüzey aktif maddeler olan kollektörlerle muamele edilir. Flotasyonla önderiştirme iki şekilde yapılır;

a) Sulu çözeltide bulunan organik, inorganik çökelekler için zıt yüklü yada yüksüz yüzey aktif maddelerle flotasyon yapılır. Genellikle eser elementler flotasyon yapılacak taşıyıcının küçük bir miktarı ile birlikte çöktürülür.

b) İyonik flotasyonda ise sulu çözeltilerde mevcut iyonlar (kompleks iyonlar) zıt yüke sahip yüzey aktif maddelerle flote edilir. Bu yöntemde iyonlar ters yüklü yüzey aktif maddelerle etkileştirilerek aynı işlemlerle yüzeye çekilir.

1.3.3 Selektif ve grup önderiştirilmesi

Çevre örneklerindeki ağır metal kirlilikleri, toprak, bitki ve hayvan dokularında ağır metal analizleri ve endüstride alaşımlardaki istenmeyen metallerin selektif ve grup önderiştirilmesi gibi bir çok durumda multi element önderiştirilmesi yapmamız gerekir.

Bir eser elementin yada birkaç tane elementin ardı ardına önderiştirilmesine selektif önderiştirme denir. Bu teknik fotometre, flurometre ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan analizler için uygundur. Grup önderiştirilmesi birkaç tane eser elementin tek işlemlerle ayrılmasını sağlar, atomik emisyon, x-ray floresans, kütle spektrometri gibi yöntemler için uygundur. Önderiştirme yöntemi makro yada eser elementlerin çözünürlüğüne, sorpsiyonuna, elektrokimyasal karakteristiklerine, kaynama ve süblimasyon sıcaklıklarına, yükleri ve kütlelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklara dayanır.

Metot seçimi analiz edilecek maddenin doğasına bağlıdır. Eğer matriks basit ise yani bir yada iki element içeriyorsa (kompleks mineraller, alaşımlar ve toprak gibi) bu durumda en iyisi eser elementleri ayırmaktır.

En çok kullanılan önderiştirme teknikleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişirme, birlikte çöktürme, flotasyon ve adsorpsiyondur.

Katı faz ekstraksiyonu çoğu önderiştirme metoduna kıyasla çoklu element analizinde basitliği, hızlılığı, düşük konsantrasyonlarda bile verimli sonuçlar vermesinden dolayı en etkili önderiştirme tekniğidir. Katı faz ekstraksiyonunda, aktifleşmiş karbon [25], silikajel [26], modifiye edilmiş silikajel [27,28] ve polimerik destekler [29, 30, 31] kullanılır.

Kompleks yapma özelliğine sahip ligandlar silika yüzeyine kimyasal yolla immobilize edildiği zaman ağır metal iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesinde kullanılabilen modifiye destekler elde edilir [32]. Bu tip destekler katı faz ekstraksiyonunda kullanılabilirdiği gibi kromatografik çalışmalarda da kullanılır

1.3.4 Önderiştirme Tekniklerinin Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile Uygulanması

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) doğal sularda eser miktarda metallerin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan araçtır. Örnek analizlerinin ucuz ve basit olması nedeniyle metal iyonu konsantrasyonlarının tayininde Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) yaygın olarak kullanılır. Ancak FAAS ile eser seviyedeki metal iyonlarının direkt tayinleri düşük yoğunlaşma ve matrix karışımları nedeniyle kısıtlıdır. Bu nedenle eser analizde eser elementlerin ön deriştirilmesi yada matrixten ayrılması tayin sınırını artırarak FAAS yöntemlerinin seçiciliğini geliştirmek için genellikle gereklidir [33]. Aynı zamanda önderiştirme teknikleri tayin sınırlarını ve yöntemi kötü etkileyen matriks etkisini yok etmektedir, kalibrasyon yapmayı kolaylaştırır, matriksi ortadan kaldırarak analitlerde aynı standart serinin kullanımını sağlar. Bakır ve kurşunun N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin ile kompleksleştirme ve takibinde FAAS ile tayini [34] ve demir (III) iyonunun 5,5'-metilendisalisilohidroksomat-tribütilfosfat ile kompleksleştirilmesini takiben AAS ile tayini [35] Atomik Absorbsiyon Spektrometresi kullanılarak yapılan birkaç çalışmaya örnektir.

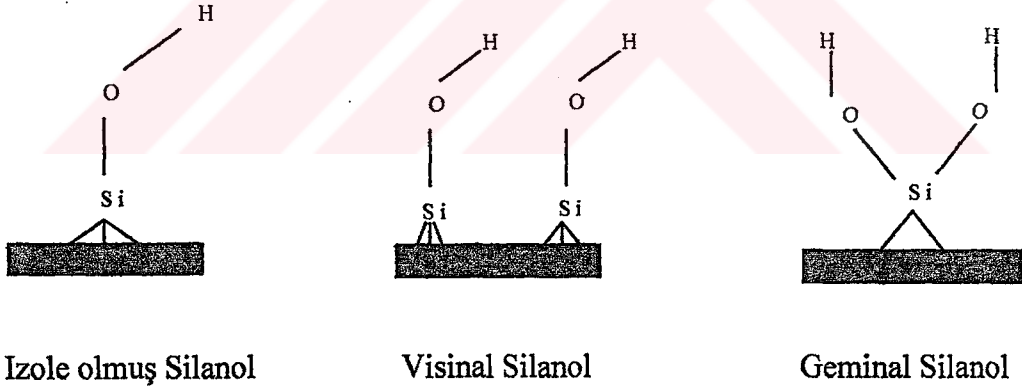
1.4 Silikajelin özellikleri

Silika-jel gözenekli oluşu (boşluk oranı), geniş yüzey alanı, hidrofilik özellikleri, asitlere direnci, farklı solventlerde şişkinliğinin olmayışı ve yüzeyinin kimyasal reaksiyonla modifiye edilebilme özelliğinden dolayı mükemmel bir destektir. Organik bileşiklerin silikajel yüzeyine fonksiyonel grupları sayesinde çapraz bağlama ve immobilizasyon yoluyla bağlanma özelliğinden dolayı silikajel farklı araştırma

alanlarında ve endüstriyel alanda büyük bir önem kazanmıştır. Crown eter türevleri gibi bazı katyonlara karşı yüksek seçici özelliklere sahip organik maddelerle yapılan alkali ve toprak alkali grubu metallerin seçici ekstarksiyon ve önderiştirme işlemleri iyi bir örnektir. Ayrıca tiyoanilin türevlerinin silikajel yüzeyine immobilizasyonu sayesinde büyük miktardaki Rh (II) ve Ir (II) içerisinden Pd (II) nin ayrılması ve önderiştirilmesi uygulamaları örnek olarak verilebilir [12].

1.4.1 Silikanın Yüzeyi

Büyük yüzey alanlı aktif silika, yüzey adsorbsiyonu ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Modifiye edilmiş silis veya silisin dış yüzeyinin direk ölçümü için tek yöntem, belli bir sonda ile yüzeyin tartılmasına dayandırılan atomik kuvvet mikroskopisidir (AFM). Silika yüzeyinin yapısal formları aşağıda verilmiştir (Şekil 1.2) [36].



Şekil 1.2 Silikanın değişik yüzey yapısı

1 . 5 Çevre Kirliliği ve Önemi

Çevre kirliliği, çevre koruma ve sürdürülebilir kalkınma, günümüzde sıralanan 21.yüzyılın öncelikli konuları arasında yerini almıştır. Çeşitli kategoriler içinde ele alınan çevre kirlenmesinin önemli bir kolu da su kirliliğidir. Su kirliliğinin başlıca nedenlerini denizlere karadan ve denizden verilen kirleticiler oluşturmaktadır [37].

II . Dünya savaşından sonra sanayi ve sentetik kimyasalların kullanımında büyük bir artış yaşanmıştır. Kimyasalların çoğu doğal su kaynaklarını kirletmiştir. Bitki ve hayvan öldürücü ilaçların tarımsal alanlarda toprağın üst kısmında emilmeden kalan kısımlarda birikmesi ve endüstriyel atıkların yüzey sularına boşaltılmasıyla oluşturulan kirlilik iyi birer örnektir. Doğal su kaynaklarını ilgilendiren diğer bir önemli tehlike ise yüzey su kaynaklarının kimyasal atıklarla doldurulması, lagün depolanması, göl ve gölcüklerin kimyasal tesire maruz bırakılmasıdır [38].

Su kirliliği her insanın dikkate alması gereken bir husustur. Kaynakların öneminin anlaşılması, etkileşimler ve su kirleticilerin etkilerinin bilinmesi doğal sularının korunmasında, kirlenmenin kontrolü ve ekonomik kabul edilir usuller açısından büyük öneme sahiptir. Bunların ötesinde su kirliliğinin anlaşılması ve kontrolü çevresel su bilimlerinin temellerine dayanır [38].

1.6 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan İstatiksel Teknikler

1.6.1 Ortalama

Ortalama ölçülen değerlerin toplamının, toplam değer sayısına (N) bölümüdür. Sınırlı sayıda verilerin ortalamasını alıyorsak [39],

$$\text{Ortalama} = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (1.6)$$

eşitliğiyle verilir. Sonsuz sayıda verinin ortalaması ise gerçek değeri verir ve şöyle ifade edilir [39]. Gerçek değer μ ile gösterilir.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad N \rightarrow \infty \quad (1.7)$$

1.6.2 Standart Sapma

Standart sapma (s), verilerin ortalama değer etrafında hangi yakınlıkta kümелendiğini belirtir. Standart sapma ne kadar küçük ise veriler ortalama etrafında o kadar merkezlenmiştir. Bu ise s' nin önemini göstermektedir. Standart sapma şöyle ifade edilir [40],

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (1.8)$$

Sonsuz sayıda veriye sahipsek standart sapma şöyle verilir,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (1.9)$$

1.6.3 Bağıl Standart Sapma

Standart sapmayı ortalamaya bölerek bağıl standart sapmayı elde edebiliriz. Genel olarak bağıl standart sapma yüzde olarak verilir [39],

$$\% \text{ Bağıl standart sapma} = \left(\frac{s}{x} \right) \cdot 100 \quad (1.10)$$

1.6.4 Kesinlik

Tamamıyla aynı deneysel çalışmalardan elde edilen iki yada daha çok ölçüm arasında uyumu anlatır. Standart sapma, bağıl standart sapma, varyans (s^2) olarak ifade edilir [39].

1.6.5 Doğruluk

Deneysel sonuçların gerçek değere ne kadar yakın olduğunu belirtmede kullanılan bir kavramdır. Tayinlerin kesinliğini her zaman için tayin etmemiz olası iken, doğruluğunu tespit etmek her zaman olası değildir. Bu durum için en uygun yöntem yapılan çok iyi bilinen karşılaştırma örneğini analiz etmek ve sonuçları kontrol etmektir [40].

1.6.6 Tayinin Duyarlılığı

Okunan sinyaldeki değişime karşı tayin edilen bileşenin derişiminde küçük bir değişme olarak tanımlanır.

$$m = \frac{dx}{dc} \quad (1.11)$$

Y eksenini kesen ve orjinden geçmeyen doğrusal analitik eğriler için duyarlık analitik eğrinin eğimine eşit olup derişime karşı bağımlılık göstermez. Doğrusal olmayan analitik eğrinin duyarlılığı ise derişime bağılıdır [19].

1.6.7 Ölçüm Sınırı

Tespit edilebilen bileşenin en küçük derişimini veya en küçük miktarını gösteren bir kavramdır. Ölçüm sınırına yaklaşan küçük derişim değerlerinde küçük sinyallerin gözleneceği açıktır. Bu nedenle bu tür sinyalleri zemin sapmasının gürültüsü ile oluşan sinyallerden ayırt edebilmek için bir kriter gerekmektedir. İstatiksel olarak ölçüm sınırı şöyle verilir [41],

$$X_{\min} = X_b + 3 S_b \quad (1.12)$$

Eşit veya daha büyük olması halinde ki değerler ölçümler için yeterli olarak kabul edilebilir. Burada X_b kör örnek için saptanan sinyal ortalaması ve S_b standart sapmasıdır. Şimdi ölçüm sınırını X_{\min} sinyaline karşı gelen derişim değeri olarak tanımlayabiliriz. Kör örnek sıfır derişimine karşı geldiği için ölçüm sınırı için

$$C_{\min} = \frac{X_{\min} - X_b}{m} = \frac{3S_b}{m} \quad (1.13)$$

eşitliğini yazabiliriz [39].

1.6.8 Önerilen Bir Yöntemin Doğruluğunun Test Edilmesi

Yeni önerilen bir yöntemin doğruluğunu test etmek için iki yöntem vardır. Yeni önerilen yöntem ;

a) Doğruluğu kesin olarak bilinen bir standart yöntemle karşılaştırılır. Elde edilen sonuçlar istatiksel olarak aşağıdaki gibi değerlendirilir [42].

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 \quad \text{ve} \quad ts \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad \text{değerleri hesaplanır.} \quad (1.14)$$

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 > ts \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \text{ ise yöntem uygulanamaz.}$$

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = ts \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \text{ ise yöntem uygulanır.}$$

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 < ts \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \text{ ise yöntem uygulanır.}$$

b) Standart referans materyale uygulanır. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak aşağıdaki gibi değerlendirilir [38].

$$|\bar{x} - \mu| \text{ ve } \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ değerleri hesaplanır.} \quad (1.15)$$

$$|\bar{x} - \mu| > \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ ise yöntem uygulanamaz.}$$

$$|\bar{x} - \mu| = \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ ise yöntem uygulanır.}$$

$$|\bar{x} - \mu| < \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ ise yöntem uygulanır.}$$

1.7 Çalışmanın Amacı :

Demir yeryüzünde en çok bulunan elementler sırasında dördüncü sırada olmasına karşın doğal sularda oldukça eser miktarlarda bulunan bir elementtir. Demirin canlı yaşamındaki önemi ile çevresel ve iklimsel olaylardaki rolü göz önüne alındığında bu metalin doğal sulardaki tayini oldukça önem kazanmaktadır. Günümüzde bilinen çok az ölçüm tekniği eser element analizine olanak vermektedir. Ayrıca analizi yapılan örneğe girişimcilerin etkileri de gözönünde bulundurulduğunda analitin önderiştirilmesi oldukça önem kazanmaktadır.

Demirin doğal su örneklerindeki eser miktarlarının sık kullanıma sahip tayin cihazlarının ölçme sınırına getirme ve aynı zamanda girişim etkilerinden kurtarmak için kompleksleştirici ligandlar kullanılabilir.

Bu çalışmada içme suları, nehir suları, deniz suları ve sediment örneklerindeki çözülmüş demir iyonlarının önderiştirilmesi ve türlendirilmesi için bir önderiştirme ve Alevli Atomik Absorbsiyon metodu ile tayini için yöntemi geliştirildi.

Demirin doğal sularda eser miktarlarının önderiştirilmesi ve ayrılması için N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan Schiff bazı sentezlendi. Değişik metal ve anyonların varlığında sentetik karışımlardan demirin ayrılması ve saflaştırılması çalışmaları yapıldı ve bu bulguların analitik amaçlı kullanılabilirliği incelendi.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalar boyunca analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Metal stok çözeltileri Çizelge 2.1 ile verilen tuzlardan hazırlandı.

Çizelge 2.1 Analizlerde kullanılan metal tuzları ve markaları

Metal ve iyon	Metal Tuzu	Marka
Mn (II)	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	Fluka
Al (III)	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Fluka
Ni (II)	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	Merck
Pb (II)	$Pb(NO_3)_2$	Riedel de Hain
Cd (II)	$CdCl_2 \cdot 2 H_2O$	Fluka
Cu (II)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$	Merck
Co (II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Fluka
Cr (III)	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Fluka
Zn (II)	$ZnCl_2$	Merck
Ca (II)	$CaCl_2$	Fluka
Ba (II)	$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$	Fluka
EDTA	Na-EDTA	Fluka
Tartarat	Na-Tartarat	Fluka
Sitrat	Na-Sitrat	Fluka
Br^-	NaBr	Fluka
SCN^-	NaSCN	Fluka
PO_4^-	NaH_2PO_4	Fluka
I^-	KI	Fluka

Çizelge 2.1' in devamı

NH_4^+	NH_4Cl	Fluka
NO_2^-	Na NO_2	Fluka
Cl^-	NaCl	Fluka
NO_3^-	NaNO_3	Fluka
SO_4^{-2}	$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	Fluka
CO_3^{-2}	$\text{Na}_2 \text{CO}_3$	Fluka

1,3-Diamino-2-propan (Fluka)

5-Brom-2-Hidroksibenzaldehit (Fluka)

LGC 6150 Refence Material Harbour Sediment

Triton X-100 (Polietilenglikol tert-oktafenil eter) $d = 1,065 \text{ g / ml}$

Aseton (Riedel-de Haen)

Etanol (Riedel-de Haen)

Nitrik Asit (HNO_3) % 65 $d = 1,40 \text{ g / ml}$ (Merck)

Hidroklorik Asit (HCl) % 37 $d = 1,30 \text{ g / ml}$ (Merck)

Sodyum Hidroksit (Merck)

Asetik Asit (Fluka) $d = 1,050 \text{ g / ml}$

HidroksilaminHidroklorür (HONH_2HCl) (Fluka)

Silikajel 60 (Fluka)

2.1.2 Kullanılan Metal Stok Çözeltileri

Demir (II) Perklorat . Hidrat (% 98) (Aldrich)

$\text{Fe} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

2.1.2.1 Metal Stok Çözeltileri

Metal stok çözeltileri yukarıda verilen tuzlarından 1000 mg / L derişiminde hazırlandı.

2.1.2.2 Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH' ının ayarlanması için tampon çözeltiler kullanıldı. pH 3 tamponu $H_3 PO_4$ ve K_2HPO_4 dan; pH 3,5 – 4 – 4,5 - 5 tamponları asetik asit ve sodyum asetat, pH 6-7 tamponu KH_2PO_4 ve K_2HPO_4 'den hazırlandı ve bu çözeltilerin pH' ları pH metre ile ayarlandı.

a) pH 3 tamponu

34 g $KH_2 PO_4$ ve 0.2 ml $H_3 PO_4$ alınıp 100 ml' ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

b) pH 3,5 tamponu

3,1 ml asetik asit ve 7,8 g sodyum asetat alınıp 100 ml' ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

c) pH 4 tamponu

2,8 ml asetik asit ve 2,4 g sodyum asetat alınıp 100 ml' ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

d) pH 5 tamponu

1,7 ml asetik asit ve 8 g sodyum asetat alınıp 100 ml' ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

e) pH 6 tamponu

13,6 g KH_2PO_4 ve 4,24 g $K_2 HPO_4$ alınıp 100 ml' ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

f) pH 7 tamponu

12.3 g KH_2PO_4 ve 4.24 g K_2HPO_4 alınıp 100 ml'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

2.1.2.3 Kullanılan Aletler

AAS ölçümleri için hava – asetilen alevli AA 929 Unicam spektrometre kullanıldı. Analizler için demir metaline ait oyuk katot lambası kullanıldı. Zemin düzeltilmesi için döteryum lambası kullanıldı. Demirin analizleri 248,3 nm dalga boyunda yapıldı.

pH ölçümleri için Metrohm 691 pH metre, mini kolon olarak kapalı sistem oluşturabilen Aldrich (07x10 cm C-3669) kolonu kullanıldı.

Watson Marlow SCI 323 peristaltik pompası kolondan çözeltiyi geçirmek için kullanıldı.

Örneği 0.45 μm 'lik selüloz asetat membrandan süzmek için Sartorius 16307 süzme seti kullanıldı.

2.1.2.4 Kullanılan Ligand Sentezi :

1 gr 1,3 diamino-2-hidroksiopropan bir behere alınıp 10 - 20 ml etil alkol yavaş yavaş katılarak karıştırılarak çözüldü. Aynı şekilde 4,2 gr 5-brom-2-hidroksibenzaldehit 10-20 ml etil alkol içinde ısıtılarak çözüldü. Her iki karışımda hazırlandıktan sonra reflaks balonunda karıştırıldı ve 2 saat reflaks edildi. Parlak sarıya dönen çözelti soğuduğunda sarı Schiff baz katısı çöktü. Daha sonra reflaks balonundaki karışım adi süzgeç kağıdıyla süzülme ve etil alkol ile çökelek birkaç defa yıkandı. Elde edilen çökelek kurutuldu ve kullanıma hazır hale getirildi. En son kalan süzüntü ise oda sıcaklığında bekletildi ve alkolün uçmasıyla geriye kalan çökelekte aynı şekilde toplandı.

2.2 YÖNTEM

2.2.1 Optimum Adsorpsiyon ve Sorpsiyon Şartları

Bütün çalışmalar aksi belirtilmedikçe kolon tekniği ile çalışıldı.

Kolon ile çalışılırken 1 gr silikajel kolona yüklendi. Yüklenen silikajel her çalışmadan önce derişik nitrik asitle temizlenip su ile nötral oluncaya kadar yıkandı.

2.2.1.1 pH' nın Etkisi

Demir (III)' ün N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan ile yaptığı kompleksin silikajel üzerine adsorpsiyonuna pH' ın etkisini incelemek üzere pH 3 – 7 aralığında tamponlar hazırlanıp kullanıldı. 10 mg / L demir (III) içeren çözeltilere 2 ml 10^{-3} M ligand çözeltilisinden 2 ml ve suda kompleksin çözünürlüğünü arttırmak için TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltilisinden 2 ml eklendi. Elde edilen çözeltiler 1,15 ml/dk akış hızıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan kompleks 10 ml % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile 1,15 ml/dk akış hızı ile elue edildi ve FAAS ile Fe (III) iyonlarına ait absorbans değerleri ölçüldü. Absorbans sinyalinin en büyük olduğu pH değeri optimum olarak seçildi.

2.2.1.2 Ligand Derişiminin Etkisi

Kullanılan ligandın miktarına bağlı olarak kompleksleşmenin veriminin incelenmesi üç farklı pH' ta (3; 3,5; 4) farklı ligand miktarları ilave edilerek yapıldı. 10 mg / L demir (III), 2 ml % 8 Triton X-100, 1 ml tampon çözeltili içeren 10 ml' lik çözeltilere 0,25 -2,5 ml arasında değişen farklı miktarlarda 10^{-2} M ligand eklenerek en iyi kompleksleşme ve tutunmanın gerçekleştiği ligand derişimi saptandı. Bu çözeltili kolondan 1,15 ml/dk hızla geçirildi ve 10 ml % 2,5 nitrik asit içeren asetonla aynı

hızda elue edildi. FAAS ile demire ait absorbands değerleri ölçüldü. Absorbans sinyalinin en büyük olduğu ligand konsantrasyonu optimum olarak seçildi.

2.2.1.3 Eluent Hacminin Belirlenmesi

Kolonda tutunan kompleksin tam olarak kolondan ayrılması için gerekli elusyon çözelti hacmini tayin etmek üzere 10 mg / L demir (III), 2 ml % 8 Triton X-100, 1 ml tampon çözelti içeren 10 ml' lik çözelti kolona yüklendi ve 20 ml elusyon çözeltisinin kolondan geçen her 2. ml' si farklı tüplere toplandı. Çalışma pH 3,5' ta gerçekleştirildi. Çözelti ve elusyon hızı 1,15 ml/dk olarak ayarlandı. Eluat çözeltilerinin absorbands sinyali FAAS ile okundu.

2.2.1.4 Demir İçeren Çözeltinin Akış Hızı

10 mg / L Fe (III), 2 ml 10^{-3} M ligand, 1 ml pH 3,5 tampon, 3 ml % 8 Triton X – 100 içeren 10' ar ml' lik çözeltiler çözeltiler 1,15 – 11,5 ml/dk arasında farklı akış hızlarında kolondan geçirildi ve 0,35 ml/dk sabit elusyon hızıyla elue edildi. Eluat çözeltisinin demir sinyali FAAS ile ölçüldü. Absorbansın en yüksek olduğu akış hızı optimum olarak alındı.

2.2.1.5 Elusyon Akış Hızı

10 mg / L Fe (III), 2 ml 10^{-3} M ligand, 1 ml pH 3,5 tampon, 3 ml % 8 Triton X – 100 içeren 10' ar ml' lik çözeltiler 1,15 ml/dk sabit akış hızıyla kolondan geçirildikten sonra 10 ar ml' lik elusyon çözeltileri 1,15 – 11,5 dk/ml arasında farklı akış hızlarında geçirildi. Eluat çözeltisindeki demir sinyali FAAS ile ölçüldü. Absorbansın en yüksek olduğu akış hızı optimum olarak alındı.

2.2.2 FAAS için Uygun Optimizasyon Şartlarının Belirlenmesi

FAAS ile yapılan çalışmalarda kullanılacak akım şiddeti, alev yüksekliği, akış hızı için cihazdan optimum değerler belirlendi.

10 mg / L demir (III) içeren eluentler kullanılarak alev yüksekliği, akım şiddeti ve yakıt akış hızı değiştirilerek maksimum absorbansın elde edildiği optimum şartlar belirlendi.

2.2.3 Yabancı İyon Etkisi

0,6 mg / L Fe (III), 2 ml ligand, 3 ml % 8' lik Triton X – 100, 1 ml pH 3,5 tampon içeren çözeltilere maksimum 1000 kat minimum 125 kat yabancı katyon (Mn^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Ni^{+2}) maksimum 1000 kat minimum 250 kat yabancı anyon (NO_2^- , NO_3^- , Sitrat, Br^- , EDTA, Tartarat, SO_4^{2-} , NH_4^+ , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , I^- , SCN^- , Cl^-) eklenerek yabancı anyon ve katyonların demirin ligandla yaptığı komplekse etkileri incelendi. Çalışmalar optimize edilen şartlarda yapıldı.

2.2.4 Demir (II) Türlerinin Demir (III) Türlerinin Kompleksleşmesi Üzerine Etkileri

Demir (II) türlerinin çalışma pH' ında demir (III) türlerinin kompleksleşmesi üzerine etkileri saptandı. Önce pH 3,5 – 7 aralığında demir (II) türlerinin ligandla etkileşmesinde pH' ın etkisi incelendi. Fe (III) iyonlarının ligandla etkileşmediği nokta tayin edildikten sonra demir (II) ve demir (III) karışımı içeren çözeltiler kolondan geçirildi ve elusyon çözeltisi FAAS ile analiz edildi. Bu çalışmada demir (III)' ün 5 mg / L derişimindeki 4 farklı çözeltilerine sırasıyla 0 , 2 , 4 , 6 mg / L derişiminde demir (II) eklendi ve demir (II)' nin demir (III)' ün çalışma pH' ında kompleksleşmesi üzerine etkileri incelendi.

2.2.5 Humik Asidin Fe (III) İyonunun Kompleksleşmesi Üzerine Etkisi

Humik asit doğal su ve sediment örneklerinde metal iyonları ile yüksek kompleksleşme yeteneğine sahip bir bileşik olduğundan geliştirdiğimiz yöntemde humik asidin etkileri incelendi. Humik asidin Fe (III) iyonunun ligandla etkileşimi üzerine etkisini incelemek üzere humik asidin $4 \cdot 10^{-3}$ M NaOH içerisinde hazırlanmış 1000 mg / L' lik çözeltisinden 0,5; 1,5; 10; 25 mg / L derişiminde humik asit olacak şekilde alındı ve 0,2 mg / L Fe (III) içeren 100 ml çözeltilere 2 ml 10^{-2} M ligand, 3 ml % 8' lik Triton X – 100 ve 1 ml pH 3,5 tampon çözelti eklenip 2,9 ml / dk hızla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan kompleksin desorbsiyonu yine 2,9 ml / dk hızla % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile gerçekleştirildi. Eluat içerisindeki demir (III) miktarı FAAS ile tayin edildi.

2.2.6 Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi

Fe (III)' ün ligand ile yaptığı kompleksin silikajel yüklü kolona yüklenebilecek maksimum miktarının toplam kapasitesi belirlendi. 5 mg/L demir içeren 100 ml çözelti kolondan geçirildi ve kolondan geçen kısımlar 10' ar ml' lik kısımlar halinde toplandı ve herbir tüpteki demir miktarı FAAS ile ölçüldü.

2.2.7 FAAS' ta Ölçülebilen Minimum Konsantrasyonun Tayini

Geliştirilen teknik ile FAAS' ta ölçülebilen minimum demir iyonu konsantrasyonu tayin edildi. Kolondan geçirilmiş 20 ml kör çözeltisi yine 20 ml % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi. Kör çözeltisinin 10 kez ölçümünden bulunan standart sapma ve kalibrasyon eğrisinin eğim noktası değerinden $C_{min}=3S_b/m$ formülüne göre FAAS' ta demir iyonu için tayin sınırı saptandı. Aynı zamanda 15 paralel örnekle yöntem için geri kazanım değerleri bulundu.

2.2.8 Önderiştirme Deneyleri

Herbiri 3 paralel hazırlanmış 50 ml 0,3 µg /ml, 100 ml 0,15 µg /ml, 250 ml 0,06 µg /ml, 500 ml 0,03 µg /ml' lik örneklerle optimum şartlarda önderiştirme denemeleri yapıldı ve geri kazanımlar hesaplanıp önderiştirme faktörleri hesaplandı.

2.2.9 Örnek Analizleri

a) Doğal su örneklerinin analizleri

Değişik su örneklerinde çözünmemiş maddelerin uzaklaştırılması için örnekler 0.45 µm' lik yarıçapa sahip selüloz asetat membran filtre kağıdından süzüldü. Bu süzüntüye litre başına 1 ml derişik HCl eklendi ve polietilen kaplarda saklandı.

Örneklerden alınan 100 ml' lik kısımlar pH 3,5 olarak ayarlanıp 2 ml ligand ve TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltisinden 3 ml eklenip kolondan geçirildi. Kolondan geçirme ve elusyon işlemleri 2,9 ml/dk hızla gerçekleştirildi.

Örneklerde Fe (II) ve Fe (III) türleştirmesi için Fe (III) ve toplam Fe tayini yapıldı. Toplam Fe tayini için örneklerden alınan 100 ml' lik kısımlara 10 ml nitrik asit eklenip kaynatıldı. Daha sonra 2 ml ligand ve TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltisinden 3 ml eklenip kolondan geçirildi ve 10 ml % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi. Fe (III) tayini için örneklerden alınan su örneklerine 2 ml ligand ve TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltisinden 3 ml eklenip kolondan geçirildi ve 10 ml % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi. Elusyon çözeltilerindeki demir miktarı FAAS ile tayin edilmiştir. Fe (II) miktarı toplam Fe miktarından Fe (III) miktarı çıkarılarak bulundu.

Su örneklerinde elde edilen sonuçların belirli güven düzeylerinde güvenirliliklerinin kıyaslanması için aynı örnekler içindeki Fe (II) ve Fe (III) iyonlarının miktarı standart metot olan 1,10 fenantrolin yöntemi ile belirlendi.

Geliştirilen yöntemle elde edilen sonuçları fenantrolin metodu ile elde ettiğimiz sonuçlarla t-testi kullanarak % 95 güven seviyesinde kıyaslandı.

b) LGC 6156 Referans Materyali ile Analizler

Referans maddesi olarak çalışılan LGC 6156 (Harbour Sedimenti) referans maddesinden 0,2763 gr madde alınıp 15 ml kral suyunda (3 HCl:1 HNO₃) 1,5 saat kaynatılarak bozunduruldu. Kuruluğa kadar ısıtılan örneğe 50 ml saf su eklenerek Whatman No: 41 lik bir filtre kağıdı ile süzülerek süzüntü saf su ile 100 ml'ye seyreltildi. Hazırlanan çözelti 10 kat daha seyreltilip içerisinde 1,5 ml alındı ve 2 ml 10⁻² M ligand ve TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltisinden 3 ml eklenip pH 3,5' e getirildi. Hazırlanan çözelti kolondan 2,9 ml / dk hızla geçirilip yine aynı hızla % 2,5 Nitrik asit içeren aseton ile elue edildi ve FAAS ile demir miktarı tayin edildi.

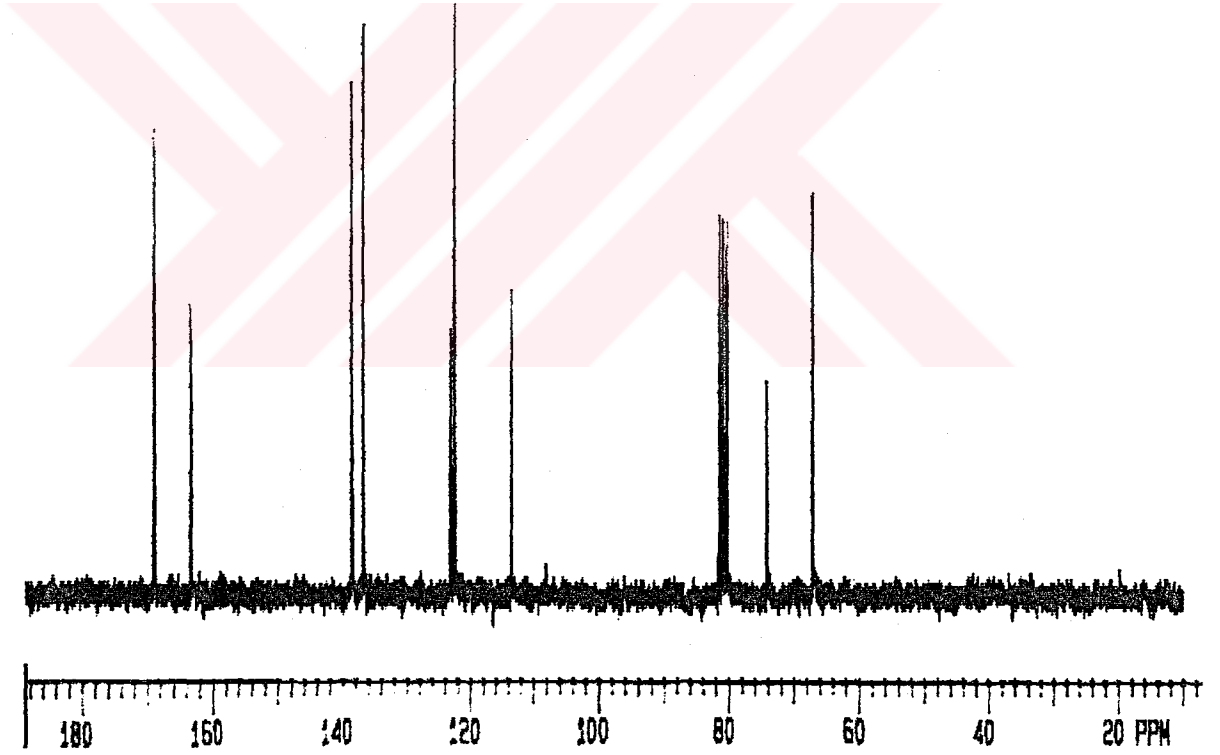
c) Doğal çamur örneği analizleri

Bandırma Karaçay' dan alınan çamur örneği 60 ° C de 24 saat etüvde bekletilerek kurutuldu. Kurutulan çamur örneği toz haline getirilerek karıştırıldı. Karışımdan alınan 2 gr örnek yine 15 ml kral suyunda 1,5 saat kaynatılarak bozunduruldu ve bozundurma sonrası kuruluğa kadar ısıtılıp üzerine saf su eklendi. Whatman No : 41 lik filtre kağıdıyla süzülerek süzüntünün 250 ml' lik çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,5 ml alınıp 200 ml' ye seyreltildi ve 2 ml ligand ve TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltisinden 3 ml eklenip pH 3,5' a ayarlandı. Hazırlanan çözelti kolondan 2,9 ml/dk hızla geçirilip yine aynı hızla % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi ve FAAS ile demir miktarı tayin edildi.

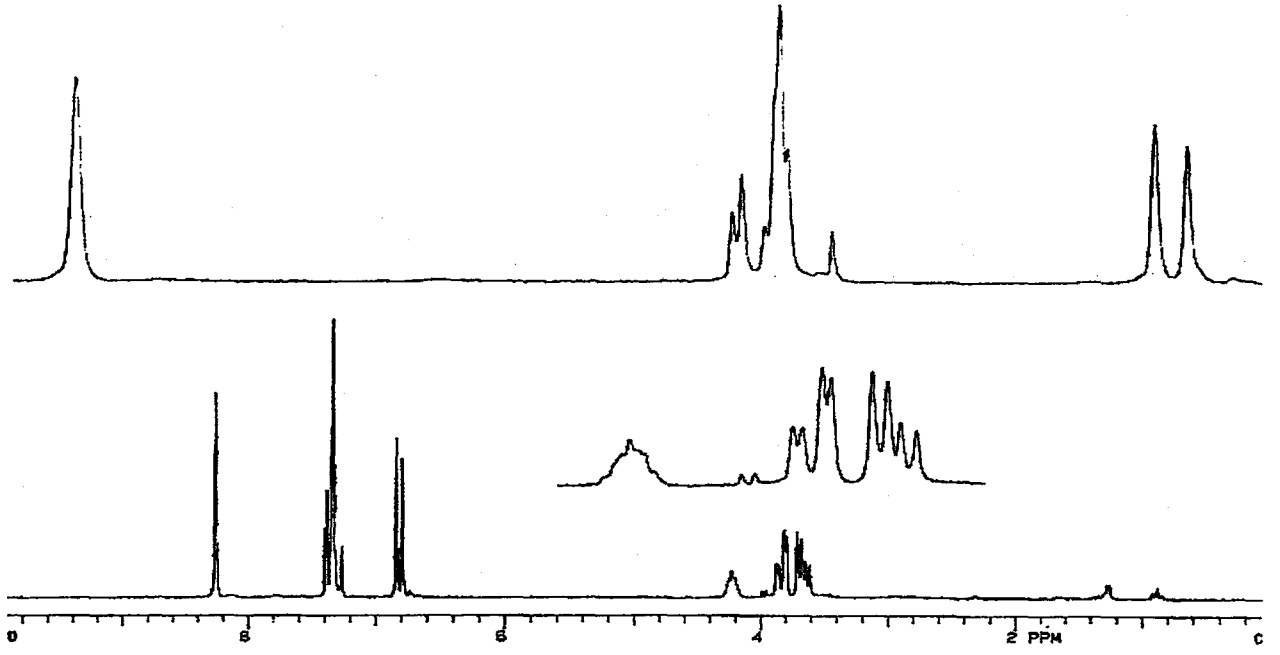
3. BULGULAR

3.1 N,N' bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan'ın Yapısının Aydınlatılması

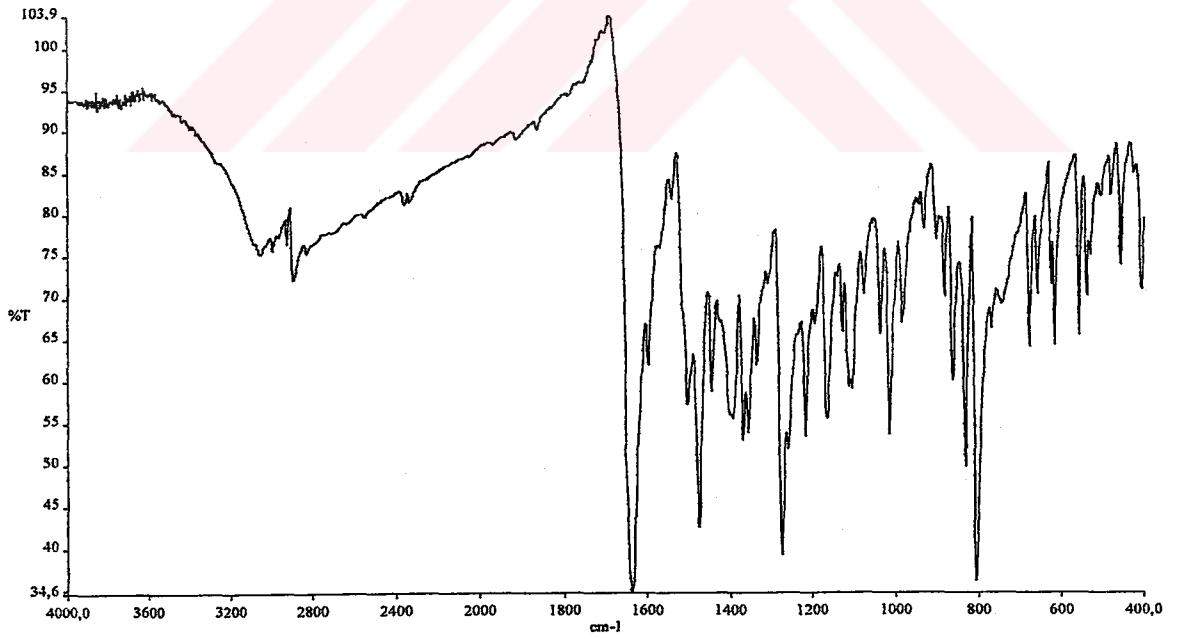
2.1.2.4' de verilen yöntemle sentezlenen N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan ligandının yapısının aydınlatılması için ^{13}C - NMR, ^1H - NMR ve IR spektrumları alındı (Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).



Şekil 3.1 N, N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3- Diiminopropan'ın ^{13}C -NMR Sepktrumu



Şekil 3.2 N, N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın ¹H - NMR spektrumu



Şekil 3.3 N, N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan' ın IR spektrumu

3.2 Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

N, N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan ile Fe (III) iyonlarının yaptığı komplekslerin silikajel üzerine adsorpsiyon çalışmaları üzerine pH, eluent hacmi, eluent akış hızı, çözelti akış hızı, ligand miktarının etkileri ve yabancı iyon etkileri araştırıldı.

3.2.1 pH' in etkisi

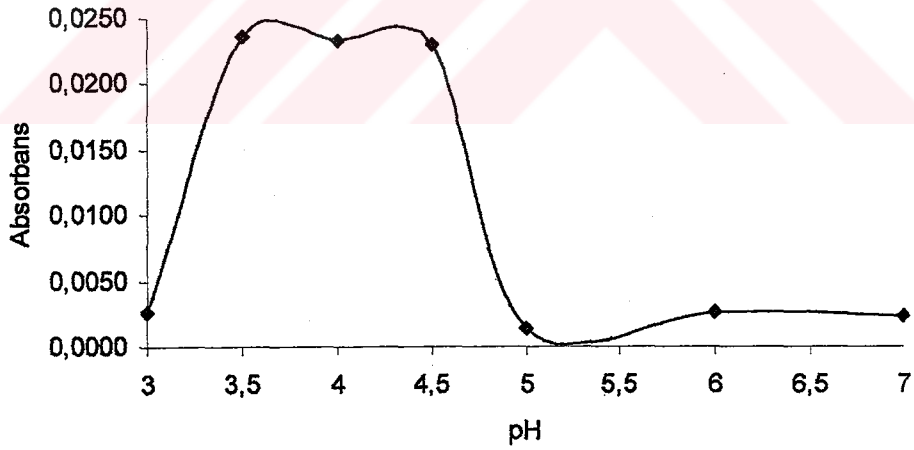
N,N'-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan ile Fe (III) iyonlarının yaptığı komplekslerin silikajel üzerine adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek üzere pH 3,5 - 7 aralığında değiştirilerek çalışmalar yapıldı. Ortamın pH'ını çalışma süresince sabit tutabilmek için tampon çözeltiler kullanıldı.

1 gr silikajel yüklü kolondan 3 mg / L Fe (III), 2 ml ligand, 3 ml % 8' lik Triton X-100 içeren belirli pH' da tamponlanmış çözelti kolondan geçirildi. Kolonda tutunan kompleks 10 ml % 2,5' lik nitrik asit içeren aseton ile elue edildi. Eluat çözeltisinin FAAS ile Fe (III) iyonuna ait absorbans değeri belirlendi. Absorbans değerinin en yüksek olduğu pH değeri optimum olarak kabul edildi. Maksimum absorbans değerleri pH 3,5 ile 4,5 civarında elde edildi. Bu sonuçlara göre Fe (III)' ün ligand ile etkileşimine pH'ın etkisi Çizelge 3.1 ile Şekil 3.4 de gösterilmiştir.

Çalışmalar aksi belirtilmedikçe pH 3,5' ta yapıldı.

Çizelge 3.1 Fe (III) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi

pH	Absorbans	% Hata
3	0,0027	0,0333
3,5	0,0247	0,0333
4	0,0237	0,0333
4,5	0,0240	0,0577
5	0,0013	0,0333
6	0,0027	0,0333
7	0,0023	0,0667



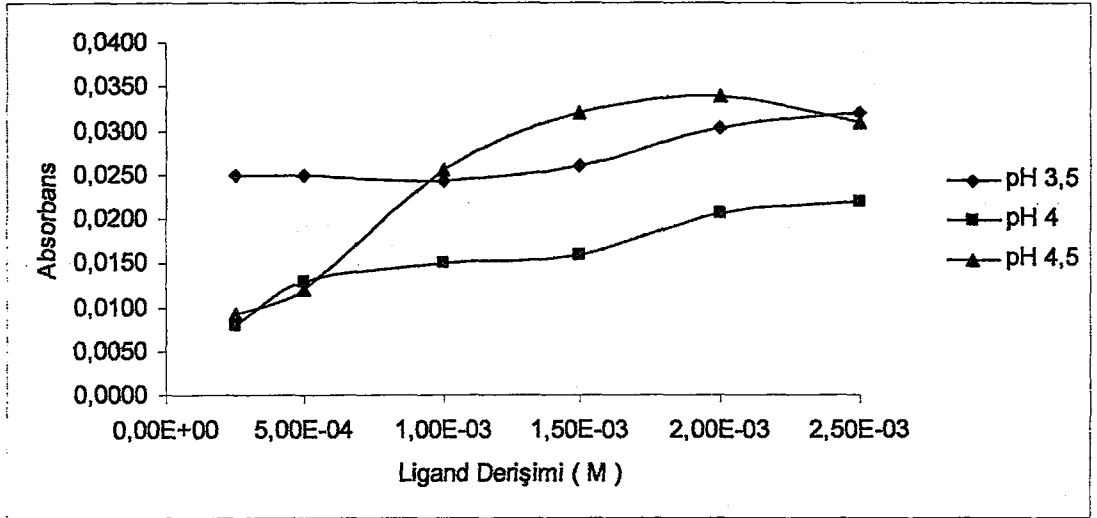
Şekil 3.4 Fe (III) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi

3.2.2 Ligand Derişiminin Etkisi

Demir (III)' ün maksimum verimle kompleksleşebileceği ligand derişimini belirlemek amacıyla farklı ligand derişimleri ve 3 mg / L Fe (III) içeren çözeltiler hazırlanarak kolonda tutunmanın maksimum olduğu ligand derişimi saptandı. İşlemler ligandın $2,5 \cdot 10^{-4}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ M arasında değişen farklı derişimleriyle gerçekleştirildi. Farklı ligand derişimlerinin etkisi pH 3,5; 4 ve 4,5 te incelendi. Ligandın farklı konsantrasyonlarını içeren çözeltiler kolondan 2,9 ml/dk hızla geçirildikten sonra yine aynı hızla % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi ve FAAS ile Fe (III) iyonlarına ait absorbands değerleri ölçüldü. Absorbans değerlerinin maksimum olduğu ligand derişimi optimum olarak belirlendi. Sonuçlar Çizelge 3.2 ve Şekil 3.5 ile gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Ligand derişiminin etkisi

Ligand Derişimi	Absorbans		
	pH 3,5	pH 4	pH 4,5
2,50E-04 M	0,0250	0,0080	0,0092
5,00E-04 M	0,0250	0,0130	0,0120
1,00E-03 M	0,0243	0,0150	0,0257
1,50E-03 M	0,0260	0,0160	0,0320
2,00E-03 M	0,0303	0,0207	0,0340
2,50E-03 M	0,0320	0,0220	0,0310



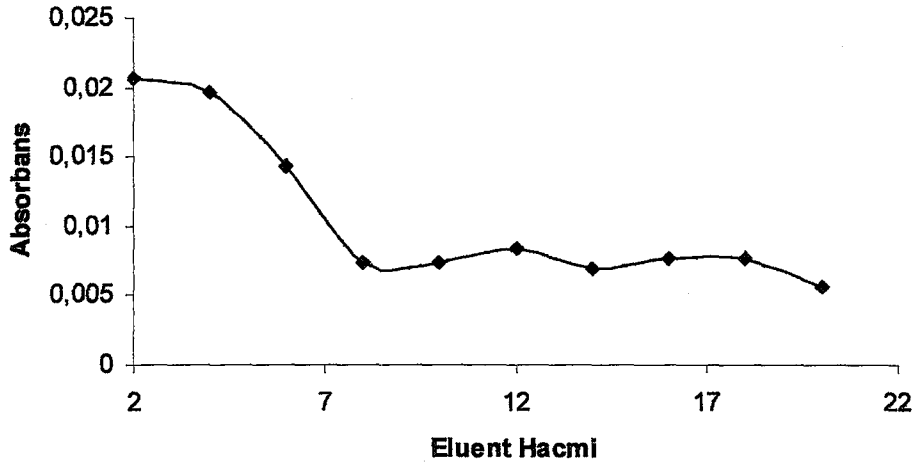
Şekil 3.5 Ligand derişiminin kompleksleşme üzerine etkisi

3.2.3 Eluent Hacminin Belirlenmesi

Demir (III) iyonunun ligand ile yaptığı kompleksin silikajel üzerinde desorbsiyonu için gerekli olan eluent hacmini saptamak amacıyla 3 mg / L Fe (III) içeren çözelti kolondan geçirildi ve 20 ml % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi. Elusyon sırasında kolondan geçirilen elusyon çözeltisi 2' şer ml' lik kısımlar halinde farklı tüplere toplandı ve her bir tüpteki Fe (III) iyonuna ait absorbans değerleri FAAS ile ölçüldü. Kolondan geçen eluentin kaç ml' de kompleksi desorbe edebildiği saptandı ve yeterli elusyon hacmi tespit edildi.

Çizelge 3.3 Elusyon Kapasitesi

Eluent hacmi (ml)	2	4	6	8	10	12	16	18	20
Absorbans	0,021	0,019	0,014	0,007	0,007	0,008	0,007	0,007	0,006



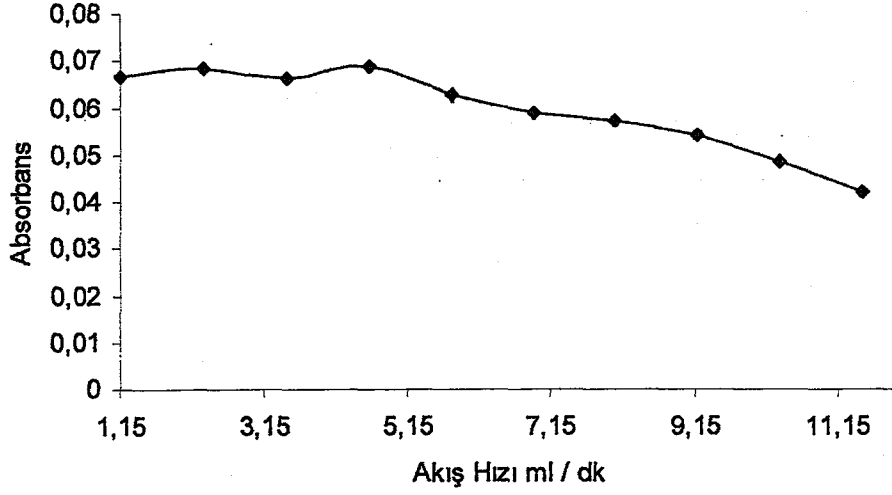
Şekil 3.6 Eluent hacminin belirlenmesi

3.2.4 Fe (III) İçeren Çözeltinin Akış Hızı

Fe (III) içeren çözeltinin akış hızını saptamak amacıyla paralel hazırlanmış 10 ml 5 mg / L derişiminde 10 örnek 1,15 – 11,5 ml / dk arasında değişen hızlarda ayrı ayrı kolondan geçirildi . Kolondan geçirilen her çözelti 2,9 ml / dk sabit akış hızıyla 10 ml' ye elue edildi . Eluentlerdeki Fe (III) iyonuna ait absorbans değerleri yine FAAS ile ölçüldükten sonra Fe (III)' ün ligand ile yaptığı kompleksin silikajel yüzeyine tutunabildiği en iyi akış hızı optimize edildi. Sonuçlar Çizelge 3.4 ve Şekil 3.7 ile verildi.

Çizelge 3.4 Demir içeren çözeltinin kolondan geçiş hızının belirlenmesi

Akış Hızı (ml / dk)	1,15	2,3	3,45	4,6	5,75	6,9	8,05	9,2	10,35	11,5
Absorbans	0,067	0,068	0,066	0,067	0,063	0,059	0,053	0,054	0,049	0,042



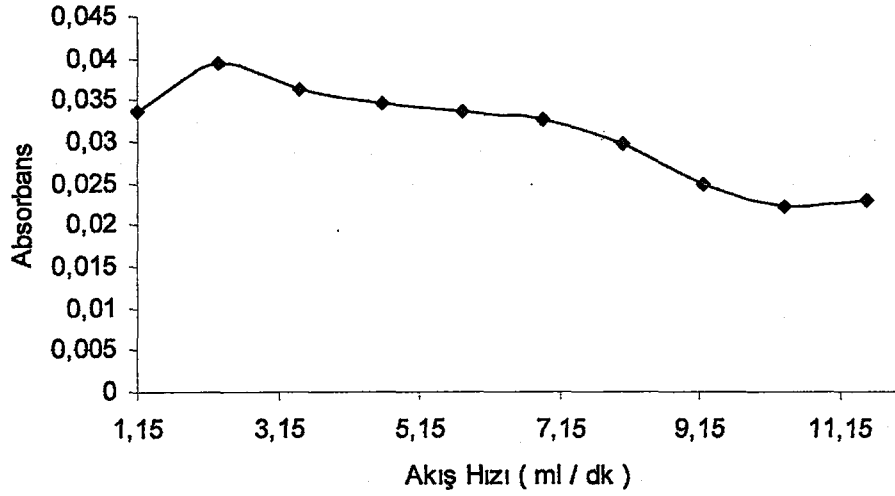
Şekil 3.7 Demir içeren çözeltinin kolondan geçiş hızının belirlenmesi

3.2.5 Elusyon Akış Hızı

Fe (III)' ün ligand ile yaptığı kompleksin eluent ile desorbsiyonu üzerine elusyon akış hızını tespit etmek amacıyla 10' ar ml' lik 10 mg / L Fe (III) içeren çözeltiler 1,15 ml / dk sabit devir hızıyla geçirildikten sonra herbiri 1,15 – 11,5 ml / dk arasında devir hızlarıyla 10' ar ml % 2,5 nitrik asit içeren aseton çözeltileriyle elue edildi. Elusyon çözeltilerindeki Fe (III) iyonuna ait absorbans değerleri FAAS ile ölçüldü ve elusyon hızı için optimum değer saptandı. Sonuçlar Çizelge 3.5 ve Şekil 3.8 ile verildi.

Çizelge 3.5 Eluent geçiş hızı

Akış Hızı (ml / dk)	1,15	2,3	3,45	4,6	5,75	6,9	8,05	9,2	10,35	11,5
Absorbans	0,034	0,039	0,036	0,035	0,034	0,033	0,030	0,025	0,022	0,023



Şekil 3.8 Eluentin kolondan geçiş hızının belirlenmesi

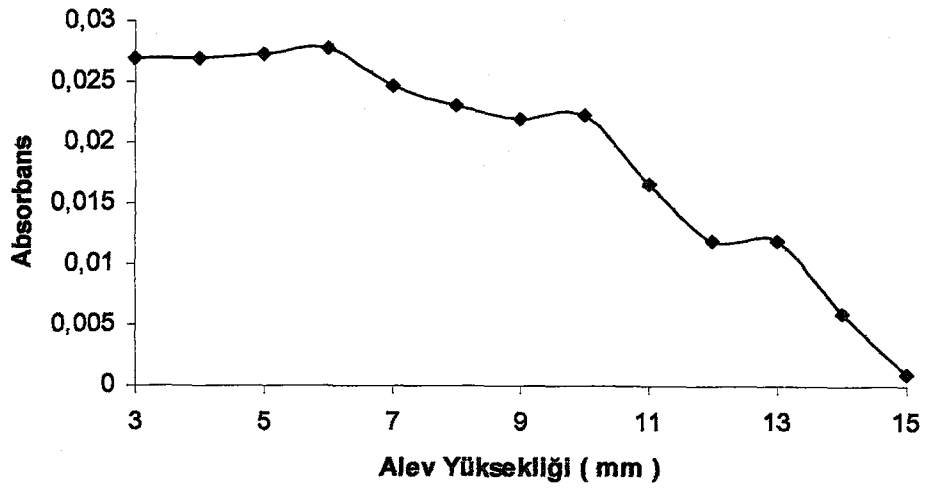
3.3 FAAS için Uygun Optimizasyon Şartlarının Belirlenmesi

FAAS ile yapılan çalışmalarda kullanılacak akım şiddeti, alev yüksekliği, akış hızı için cihazdan optimum değerler belirlendi.

10 mg / L Fe (III) içeren eluentler kullanılarak alev yüksekliği, akım şiddeti ve yakıt akış hızı değiştirilerek maksimum absorbansın elde edildiği optimum şartlar belirlendi. Fe (III) içeren çözeltilerin elusyonu yine % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile gerçekleştirildi ve elusyon hızı 1,15 ml / dk' da sabit tutuldu. Sonuçlar Çizelge 3.6, Çizelge 3.7, Çizelge 3.8 ve Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11 ile verildi.

Çizelge 3.6 Alev yüksekliği

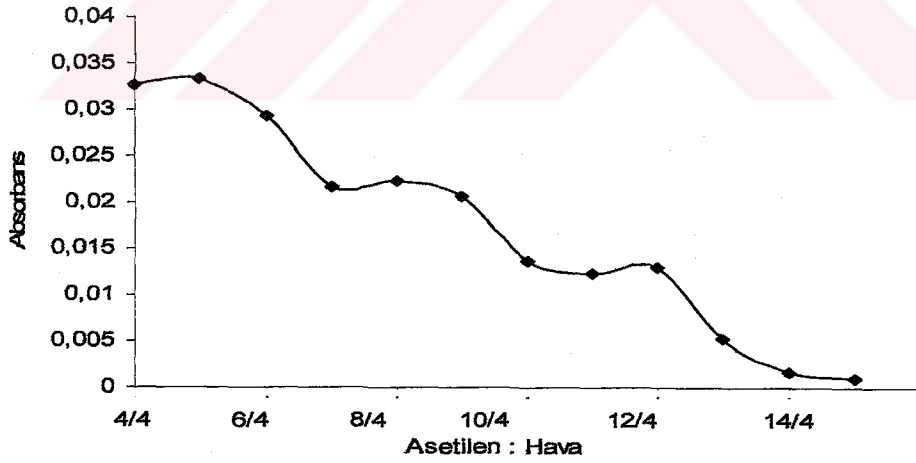
Alev Yüksekliği (mm)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Absorbans	0,027	0,027	0,027	0,028	0,025	0,023	0,022	0,022	0,017	0,012	0,012	0,006	0,001



Şekil 3.9 Alev yüksekliğinin etkisi

Çizelge 3.7 Yakıt Hızı

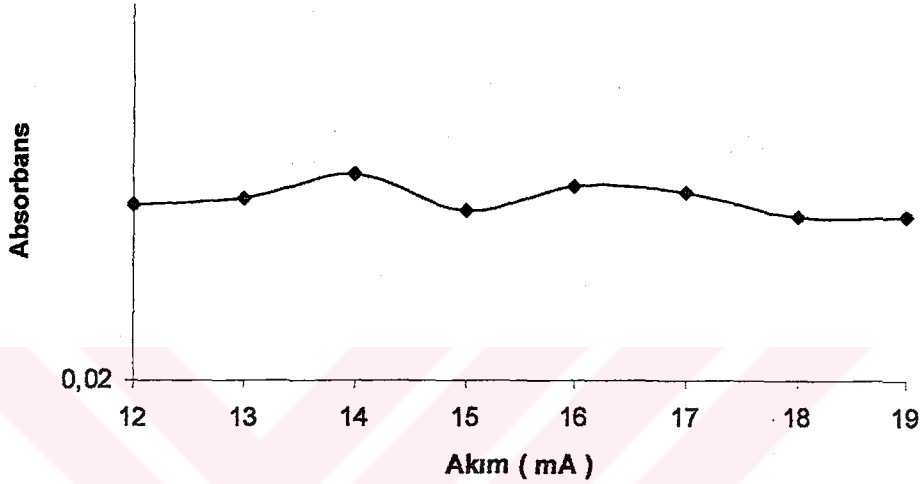
Asetilen:Hava Oranı	4/4	5/4	6/4	7/4	8/4	9/4	10/4	11/4	12/4	13/4	14/4	15/4
Absorbans	0,033	0,033	0,029	0,022	0,022	0,021	0,014	0,013	0,013	0,005	0,002	0,001



Şekil 3.10 FAAS' ta yakıt hızının etkisi

Çizelge 3.8 Akımın etkisi

Akım (mA)	12	13	14	15	16	17	18	19
Absorbans	0,029	0,029	0,031	0,029	0,031	0,030	0,029	0,029



Şekil 3.11 AAS 'de akımın etkisi

3.4 Yabancı İyon Etkisi

Analit içerisindeki muhtemel girişimcilerin varsa etkilerini saptamak amacıyla doğal örneklerde sıkça rastlanan iyon türlerinin demir (III)' ün ligandla yaptığı komplekse ve FAAS ' ta demir ölçümlerine etkileri incelendi. Demir (III) içeren çözeltilere maksimum 1000 kat minimum 125 kat yabancı katyon (Mn^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Ni^{+2}) maksimum 1000 kat minimum 250 kat yabancı anyon (NO_2^- , NO_3^- , Sitrata, Br^- , EDTA, Tartarata, SO_4^{-2} , NH_4^+ , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , I^- , SCN^- , Cl^-) eklenerek yabancı anyon ve katyonların demir (III)' ün ligandla yaptığı komplekse etkileri incelendi.

Çalışmalarda 0,6 mg / L 20 ml demir (III) ve yabancı iyon içeren çözeltiler kolondan geçirildi ve 5 ml eluent ile elue edildi. Tüm denemeler optimize edilen şartlarda çalışıldı. Sonuçlar Çizelge 3.9 ile verilmiştir .

Çizelge 3.9 Yabancı iyon etkisi

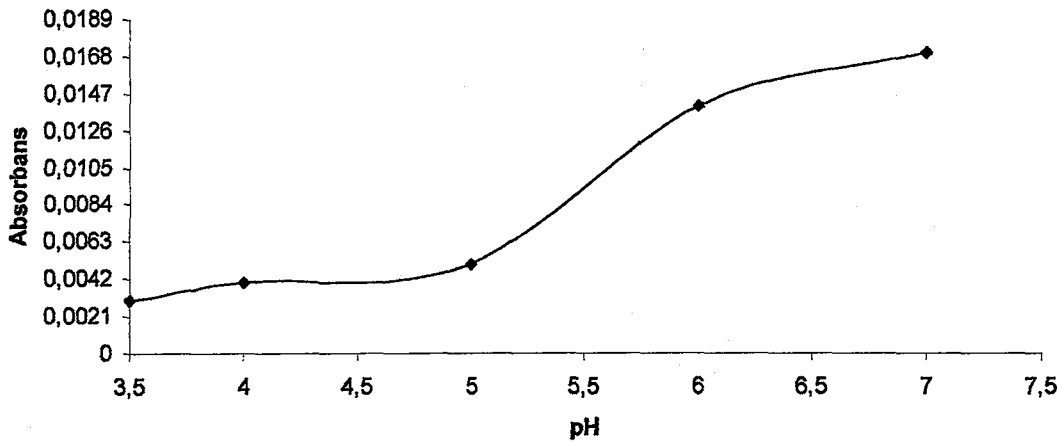
İyon	İlave edilmiş miktar (mg / L)	Eluat içinde bulunan Fe miktarı (mg / L)	% Hata
Yok	-	2,38	-0,79
Mn ⁺²	600	2,30	-4,1
Al ⁺³	600	2,30	-4,1
Ni ⁺²	600	2,38	-0,79
Pb ⁺²	600	2,38	-4,1
Cd ⁺²	600	2,46	2,52
Cu ⁺²	600	2,53	5,82
EDTA	600	2,41	0,57
Tartarat	600	2,33	-2,7
Sitrat	600	2,39	-0,06
Br ⁻	600	2,25	6,1
Co ⁺²	300	2,53	5,8
Cr ⁺³	300	2,46	2,51
SCN ⁻	300	2,39	-0,36
PO ₄ ⁻³	300	2,53	5,67
I ⁻	300	2,46	2,65
CO ₃ ⁻²	300	2,47	2,95
NH ₄ ⁺	300	2,46	2,65
NO ₂ ⁻	300	2,5	4,16
Cl ⁻	300	2,39	-0,36
NO ₃ ⁻	300	2,54	5,97
SO ₄ ⁻²	150	2,53	5,67
Zn ⁺²	150	2,45	2,18
Ca ⁺²	150	2,5	4,16
Ba ⁺²	37,5	2,3	-4,01

3.5 Demir (II) İyonunun Demir (III) İyonunun Komplekşemesi Üzerine Etkisi

Demir (II) iyonunun, çalışma pH' ında demir (III) iyonunun ligandla kompleksleşmesi üzerine etkileri saptandı Önce pH 3,5 – 7 aralığında demir (II) türlerinin ligandla kompleksleşebildiği değerler saptandı . Sonuçlar Şekil 3.12 ve Çizelge 3.10 ile verildi. Fe (II)' nin sinyal vermediği pH değeri saptandı. Bu nokta tayin edildikten sonra demir (II) ve demir (III) karışımı içeren çözeltiler kolondan geçirildi ve elusyon çözeltisi FAAS ile analiz edildi. Bu çalışmada demir (III)' ün 5 mg / L 10 ml sabit derişimdeki 4 farklı çözeltilerine sırasıyla 0, 2, 4, 6 mg / L derişiminde demir (II) eklendi ve demir (II)' nin demir (III)' ün çalışma pH' ında kompleksleşmesi üzerine etkileri incelendi. Demir (III) – Demir (II) karışımında Demir (II)' nin Demir (III)' ün kompleksleşmesi üzerine etkisi Çizelge 3.11 ile verildi.

Çizelge 3.10 Fe (II)' nin ligandla etkileşimi

pH	3,5	4	5	6	7
Absorbans	0,003	0,004	0,005	0,014	0,017



Şekil 3.12 Demir (II)' nin ligandla etkileşimi

Çizelge 3.11 Demir (II) türlerinin Demir (III) türlerinin kompleksleşmesi üzerine etkileri

Demir (III)	Demir (II)	Absorbans	Standart Sapma
5 mg / L	-	0,0187	± 0,0015
5 mg / L	2 mg / L	0,0193	± 0,0006
5 mg / L	4 mg / L	0,0190	± 0,0010
5 mg / L	6 mg / L	0,0177	± 0,0021

3.6 Humik Asidin Fe (III) iyonunun Kompleksleşmesi Üzerine Etkisi

Humik asidin Fe (III) iyonunun ligandla etkileşimi üzerine etkisini incelemek üzere humik asidin 410^{-3} M NaOH içerisinde hazırlanmış 1000 mg / L' lik çözeltisinden 0,5; 1,5; 10; 25 mg / L derişiminde humik asit olacak şekilde alındı ve 0,2 mg / L Fe (III) içeren 100 ml çözeltilere 2 ml 10^{-2} M ligand , 3 ml % 8' lik Triton X – 100 ve 1 ml pH 3,5 tampon çözelti eklenip 2,9 ml / dk hızla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan kompleksin desorbsiyonu yine 2,9 ml / dk hızla % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile gerçekleştirildi. Eluat içerisindeki demir (III) miktarı FAAS ile tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 3.12 ile verildi.

Çizelge 3.12 Humik asidin Fe (III) – ligand etkileşimi üzerine etkisi

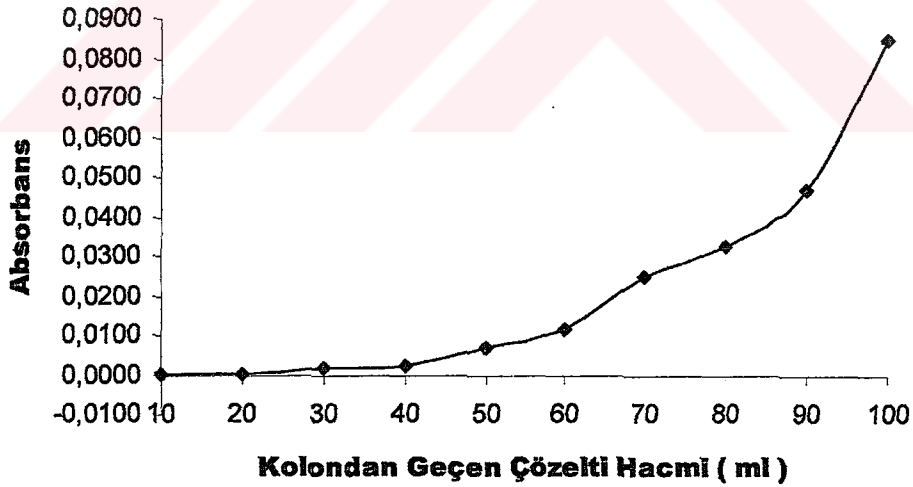
Humik Asit (mg / L)	0,5	1	5	10	25
Bulunan Fe miktarı (mg / L)	2,06	2,1	2,1	2,0	1,1
Geri Kazanım (%)	102,8	104,9	105,7	101,2	56,4

3.7 Kolon Kapasitesinin Belirlenmesi

Kolona yüklenen 1 gr. silikajelin demir (III)' ün ligand ile oluşturduğu kompleksi tutabildiği maksimum derişimi saptamak amacıyla hazırlanan 100 ml 5 mg / L derişimde demir içeren çözelti 2,875 ml / dk hızla kolondan geçirildi ve 10' ar ml' lik kısımlar halinde tüplere toplandı. Herbir tüpteki demir iyonuna ait absorbands değerleri FAAS ile ölçüldü ve silikajelin demir ligand kompleksini tutabildiği maksimum derişim saptandı. Sonuçlar Çizelge 3.13 ve Şekil 3.13 ile verildi .

Çizelge 3.13 Kolon kapasitesi

Çözelti Hacmi (ml)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Absorbans	0	0	0,0017	0,0023	0,007	0,012	0,025	0,033	0,047	0,085



Şekil 3.13 Kolon kapasitesi

3.8 FAAS ile Ölçülebilen Minimum Konsantrasyonun Tayini

Oluşturulan yöntem ile FAAS ile ölçülebilen minimum konsantrasyon değerini saptayabilmek amacıyla demir içermeyen 10 ayrı kör çözelti optimize edilen şartlarda kolondan geçirildi ve yine optimize edilen şartlarda ayrı ayrı elue edildikten sonra elusyon çözeltisi FAAS ile okutuldu. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda Fe (III) içeren çözeltiler hazırlandı ve elue edildi. Eluatın absorbans değerleri FAAS ile okutularak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. FAAS ile ölçülebilen minimum konsantrasyonu hesaplayabilmek için $C_{min} = 3xS_b / m$ (1.13) formülü kullanılarak kör çözeltinin standart sapmasının 3 katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölündü.

$$C_{min} = 3 \times S_b / m \rightarrow C_{min} = 3 \times 0,000483046 / 0,0084 = 0,1725\text{ppm}$$

3.9 Önderiştirme Faktörlerinin Belirlenmesi

Önderiştirme faktörlerinin belirlenmesi amacıyla herbiri 3 paralel hazırlanmış 15 µg demir (III) içeren 50, 100, 250 ve 500' er ml' lik örnekler optimize edilen şartlarda kolondan geçirildi ve yine elusyonları optimize edilen şartlarda gerçekleştirilip her bir eluentteki demir (III) miktarları FAAS ile ölçüldü. Elde edilen geri kazanımlar ve önderiştirme faktörleri hesaplanıp Çizelge 3.14 ile verilmiştir.

Çizelge 3.14 Önderiştirme Faktörünün hesaplanması

Hacim (ml)	Konsantrasyon (µg /ml)	ElusyonHacmi (ml)	Geri Kazanım %	Önderiştirme Faktörü
50	0,3 (µg /ml)	5	104	10
100	0,15 (µg /ml)	5	102	20
250	0,06 (µg /ml)	5	102	50
500	0,03 (µg /ml)	5	100	100

3.10 Örnek Analizleri

a) Doğal su örnek analizleri

Geliştirilen yöntemle doğal su örneklerinde demir tayini yapılmıştır. Susurluk çayı suyu, Bandırma deniz suyu ve çeşme suyu örneklerindeki Fe (III) ve Fe (II) iyonlarının miktarları geliştirilen yöntemle saptandı ve sonuçların % 95 güven düzeyinde güvenilirlikleri fenantrolin metodu ile kıyaslanarak belirlendi.

Fenantrolin metodu demir tayini için oluşturulan yöntemlerin güvenilirliklerini kıyaslama amacıyla kullanılan bir standart metottur. [43]

Değişik su örneklerinde çözünmemiş maddelerin uzaklaştırılması için örnekler 0.45 μm ' lik yarıçapa sahip selüloz asetat membran filtre kağıdından süzüldü. Bu süzüntüye litre başına 1 ml derişik HCl eklendi ve polietilen kaplarda saklandı.

Örneklerden alınan 100 ml' lik kısımlar pH 3,5' a ayarlanıp 2 ml ligand ve 3 ml % 8' lik TritonX – 100 çözeltisinden eklenip kolondan geçirildi. Kolondan geçirme ve elusyon işlemleri 2.9 ml / dk hızla gerçekleştirildi. Kolonda tutulan miktarlar % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi ve FAAS ile demir miktarı tayin edildi.

Çalışmalarda demir türleştirmesi için Fe (III) ve toplam demir miktarları saptandı. Toplam Fe tayini için örneklerden alınan 100 ml' lik kısımlara 10 ml nitrik asit eklenerek kaynatıldı. Bu işlemle örnek içerisindeki tüm demir türleri Fe (III)' e dönüştürüldü ve 2 ml 10^{-2} M ligand, 3 ml % 8 Triton X-100 ve 1 ml pH 3,5 tampon çözelti eklenerek 2,9 ml / dk hızla kolondan geçirildi. Daha sonra kolonda tutunan kompleks % 2,5 nitrik asit içeren elusyon çözeltisiyle desorbe edildi. Eluent içerisindeki toplam demir miktarı FAAS ile tayin edildi. Fe (III) tayini için alınan örneklere 2 ml 10^{-2} M ligand, 3 ml % 8 Triton X-100 ve 1 ml pH 3,5 tampon çözelti eklenerek 2,9 ml / dk hızla kolondan geçirildi. Daha sonra kolonda tutunan kompleks % 2,5 nitrik asit içeren elusyon çözeltisiyle desorbe edildi. Eluent içerisindeki Fe (III) miktarı FAAS ile tayin edildi. Toplam demir miktarından Fe (III) miktarının çıkarılmasıyla örnekler içerisindeki Fe (II) miktarları saptandı.

Su örneklerinde elde edilen sonuçların belirli güven düzeylerinde güvenilirliklerinin kıyaslanması için oluşturulan yöntemle elde ettiğimiz sonuçları fenantrolin metodu ile kıyaslayarak % 95 güven düzeyinde sonuçların güvenilirlikleri saptandı .

Doğal su örneklerinde saptanan Demir (II) ve Demir (III) miktarları Çizelge 3.15 ile verilmiştir .

Çizelge 3.15 Doğal su örneklerinde bulunan sonuçlar ve Fenantrolin Yöntemiyle kıyaslanması

Örnek	Demir (II)		Demir (III)	
	Geliştirilen Yöntem	1,10 Fenantrolin Yöntemi	Geliştirilen Yöntem	1,10 Fenantrolin Yöntemi
Deniz Suyu	15,26 ± 5,84 (µg / L)	13,98 ± 2,06 (µg / L)	40,65 ± 4,35 (µg / L)	38,04 ± 3,66 (µg / L)
Nehir Suyu	82,61 ± 9,45 (µg/L)	84,75 ± 14,92 (µg / L)	237,25 ± 12,18 (µg / L)	233,92 ± 18,57 (µg / L)
Çeşme Suyu	8,17 ± 5,93 (µg / L)	6,52 ± 3,50 (µg / L)	22,58 ± 3,79 (µg L)	20,70 ± 3,56 (µg / L)

b) LGC 6156 Referans Materyali ile Yöntemin Doğruluğunun Kontrolü

Geliştirilen yöntemin doğruluğunun kontrol edilmesi için bir de standart sediment örneğinde geliştirilen yöntem ile demir tayini yapılmıştır.

Referans maddesi olarak çalışılan LGC 6156 (Harbour Sedimenti) referans maddesinden 0,2763 gr madde alınıp 15 ml kral suyunda (3 HCl : 1 HNO₃) 1,5 saat kaynatılarak bozunduruldu. Kuruluğa kadar ısıtılan örneğe 50 ml saf su eklenerek Whatman No: 41 lik bir filtre kağıdı ile süzülerek süzüntü saf su ile 100 ml'ye seyreltildi. Hazırlanan çözelti 10 kat daha seyreltilip içerisinde 3 paralel olacak şekilde 1,5 ml alındı ve 2 ml ligand ve TritonX – 100' ün % 8'lik çözeltisinden 3 ml eklenip pH 3,5' e getirildi. Hazırlanan çözelti kolondan 2,9 ml / dk hızla geçirilip yine aynı hızla % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi ve FAAS ile toplam Fe iyonlarının miktarı tayin edildi . Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.16 ile verildi.

Çizelge 3.16 LGC 6156 Referans sediment örneği içinde toplam Fe miktarının belirlenmesi

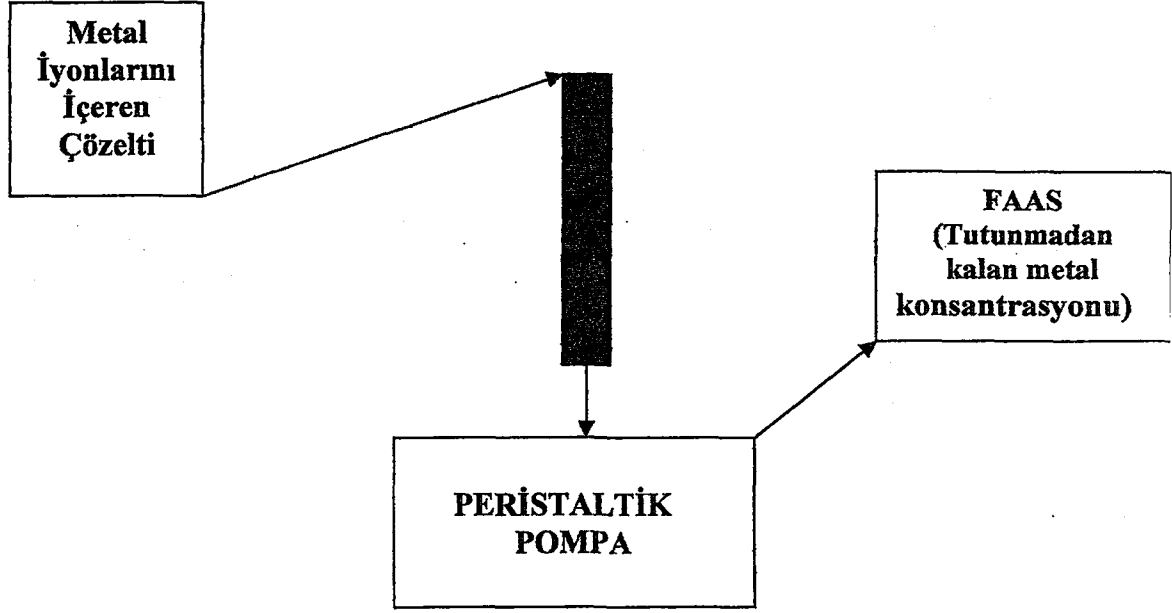
LGC 6156			
Metal Konsantrasyon (mg / kg)			
Bilinen değer ($\bar{X} \pm S$) (mg / kg)	Bulunan Değer ($\bar{X} \pm S$) (mg / kg)	Geri Kazanım (%)	% RSD
72000 ± 5200	73388,2 ± 3930,8	102	5,19

c) Doğal Çamur Örneği Analizleri

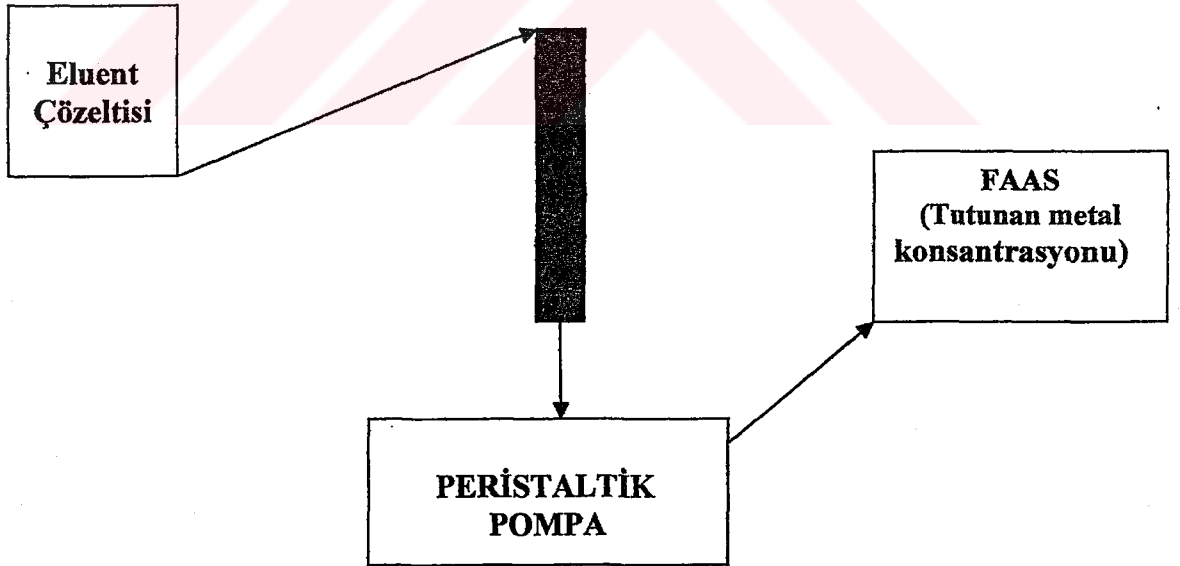
Geliştirilen yöntem doğal sularda demir tayini çalışmalarından sonra yöntemin doğal sulardaki sediment örneklerine uygulandı. Bandırma Karaçay' dan alınan sediment örneği 60 ° C de 24 saat etüvde bekletilerek kurutuldu. Kurutulan çamur örneği toz haline getirilerek karıştırıldı. Karışımdan alınan 2 gr örnek 15 ml kral suyunda 1,5 saat kaynatılarak bozunduruldu ve bozundurma sonrası kuruluğa kadar ısıtılıp üzerine saf su eklendi. Whatman No: 41 lik filtre kağıdıyla süzülerek süzüntünün 250 ml' lik çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiden 3 paralel olacak şekilde 0,5' er ml alınıp 200 ml' ye seyreltildi ve 2 ml ligand ve TritonX – 100' ün % 8' lik çözeltisinden 3 ml eklenip pH 3,5' e getirildi. Hazırlanan çözelti kolondan 2,9 ml / dk hızla geçirilip yine aynı hızla % 2,5 nitrik asit içeren aseton ile elue edildi ve FAAS ile toplam demir iyonlarının miktarı tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 3.17 ile verilmiştir.

Çizelge 3.17 Bandırma Karaçay' dan alınan sediment örneği içindeki toplam Fe miktarının bulunması

Sediment Örneği	
Bulunan Değer ($\bar{X} \pm S$) (mg / kg)	% RSD
44934,72 ± 319,76	0,71



Şekil 3.14 Metal iyonu içeren örneğin akış şeması



Şekil 3.15 Elusyon Akış Şeması

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

4.1 N,N' bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan'ın Yapısının Aydınlatılması

2.1.2.4' de verilen yöntemle sentezlenen N,N' bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan ligandının yapısının aydınlatılması için ^{13}C - NMR, ^1H - NMR ve IR spektrumları alındı (Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).

^1H - NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1) N komşuluğundan dolayı sırasıyla 3,799 ppm, 3,815 ppm ve 3,859 ppm' de CH_2 - CH yarılmasının olduğu görülmektedir. 4,200 ppm' den başlayıp 4,254 ppm' e kadar uzanan pikin fenolik hidroksile ait olduğu görülmektedir. Yapı simetrik özellikte olduğundan yapının tam ortasındaki metil grubuna bağlı hidroksil grubu hem metil hem de fenolik hidroksitlerle etkileşiminden dolayı 1,259 ppm ve 1,275 ppm' ler arası yayvan bir pik oluşturmuştur. 8,26 ppm' de imin protonunun N ve halkadan etkilenmesi ile singlet verdiği gözlenmektedir. 7,38 ppm' de ise aromatik halka protonlarının Br ve OH etkileşimiyle multipler verdiği gözlenmektedir.

^{13}C - NMR incelendiğinde ise ; molekülün simetrik olmasından dolayı ^{13}C - NMR' da 9 farklı karbon gözlenmektedir. 64,8 ppm' de karbon azota bağlı CH_2 (metil karbonu)'nin ve 72,172 ppm' de de imin grubuna bağlı CH- (metin karbonu)'ın pik verdikleri gözlenmektedir. 78,394 ppm' de hidroksil grubuna bağlı CH- (metin karbonu)' a ait pik gözlenmektedir. Sırasıyla (168,154), (162,394), (137,387), (135,697), (121,871), (121,161) ppm' deki pikler aromatik yapıya ait karbon pikleridir.

nedenlerinden biri de demir türlerinin yüksek pH' larda çökme eğilimi göstermesi ve bunun da kompleksleşmeyi büyük oranda etkileyebilecek olmasıdır.

4.2.2 Ligand Değişiminin Etkisi

Ligand ve demir (III) iyonlarının etkileşiminde ligand değişiminin etkisi 2.2.1.2' de belirtilen şartlarda çalışıldı. Çalışmalar pH 3,5 , 4 ve 4,5 olmak üzere 3 farklı pH 'ta gerçekleştirildi . Sabit demir (III) miktarına katılan ligandın değişiminin artmasıyla oluşan kompleksin veriminin arttığı Çizelge 3.2' den görülmektedir. Ayrıca belli bir ligand değişiminden ($2 \cdot 10^{-3}$ M) sonra oluşan kompleksin veriminde herhangi bir artış olmadığı gözlenmiştir. Bu bulgular ışığında tüm çalışmalarda optimum ligand miktarı $2 \cdot 10^{-3}$ M ligand olarak seçilmiştir.

4.2.3 Eluent Hacminin Belirlenmesi

Eluent hacminin silikajel üzerinde tutunan ligandın sıyırılması 2.2.1.3' te gösterilen şartlarda çalışıldı. Sentezlenen ligandın organik bir molekül olması nedeniyle seçtiğimiz eluent olarak organik bir madde olan aseton olarak seçildi. Sıyırmanın aseton ile tam verimle gerçekleşmemesinden dolayı eluente nitrik asit ilavesiyle etkin bir eluent oluşturuldu. Oluşturulan eluentin etkinliği Çizelge 3.3 ile de görülmektedir ki 8 ml ve sonrasındaki hacimlerle yüksek verimli elusyon işlemi sağlanabilmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak yöntemin düşük hacimlerle elusyona olanak sağladığı görülmektedir.

4.2.4. Demir içeren çözelti ve eluentin akış hızlarının belirlenmesi

Yöntemin uygulama kolaylığı ve uygulama hızı analiz süresini azalttığı gibi yöntemin basit olmasını sağlayan parametrelerdendir.

Demir içeren çözeltinin ve eluentin akış hızlarının belirlenmesi için 2.2.1.4 ve 2.2.1.5 'te gösterilen şartlarda çalışıldı. Çalışmalar 1,15 ile 11,5 ml / dk arasındaki hızlarda yapılmıştı ve Çizelge 3.4' den 5,75 ml / dk' a kadar ligandın demirle yaptığı kompleksin silikajel yüzeyine tutunmasının kantitatif olduğu yalnız bundan sonraki hızlarda düşüşün olduğu gözlemlendi.

Çalışmalar sırasında yalnızca çok yüksek hızlarda kolonun tutma kapasitesinde düşüş gözlenmektedir. Yüksek akış hızlarında demirin ligandla yaptığı kompleksin silikajel ile etkileşmesi düşük akış hızlarına göre daha az gerçekleşir. Etkileşme tamamlanmadan elüsyon çözeltisinin akışı gerçekleşeceğinden verim düşer. Bu çalışmada çözelti akış hızının artması sonucu fazla etkilememesi yöntemin yüksek akış hızlarında uygulanabileceğini gösterir ve analiz süresinin kısalmasını sağlar. Özellikle geçirilen çözeltinin hacmi artıkça akış hızı daha önemli hale gelir. Yüksek akış hızlarında kolonun verimli çalışması çok seyreltik çözeltilerin önderiştirilmesinde büyük hacimler kullanılacağından bu adımın hızlı olmasını sağlar.

Ayrıca çizelge 3.5 ile elüsyon hızındaki artışın sıyırma verimi üzerinde çok büyük etkileri olmadığı saptandı. Bu sonuçlarla geliştirilen yöntemin pratik ve hızlı uygulamaya sahip bir yöntem olduğu gösterildi.

4.2.5 Yabancı İyon Etkisi

Doğal su ve sediment örneklerinde yapılan çalışmalar için yabancı iyonların girişim etkilerini incelemek oldukça önemlidir. Yabancı iyonların kompleksleşme üzerine ya da FAAS ile ölçümlere yapabileceği herhangi bir girişim sonucu negatif ya da pozitif yönde etkileyeceğinden yabancı iyon etkisinin ne derece olduğu yöntemin geniş uygulanabilirliğinin ve uygulamasının pratikliği açısından önemli bir kriterdir.

Doğal örneklerde sıkça karşılaşılan iyon türlerinin geliştirilen yöntem üzerine etkilerinin incelenmesi sırasında 2.2.3 te belirtilen şartlarda çalışıldı .

Doğal örneklerde sıkça karşılaşılan Mn^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Ni^{+2} , NO_2^- , NO_3^- , Sitrat, Br^- , EDTA, Tartarat, SO_4^{-2} , NH_4^+ , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , I^- , SCN^- , Cl^- türlerinin demir (III) ile ligandın kompleksleşmesi üzerine etkileri araştırıldı. Çalışmalarda Çizelge 3.9 ile de gösterildiği gibi birçok türün 600 mg / L derişiminde dahi demir (III) iyonlarının kompleksleşmesi ve FAAS ile ölçümünde girişim etkisi yapmadığı görülmüştür. Yalnızca Ba^{+2} nin 37,5 mg / L derişimde ve SO_4^{-2} ile Ca^{+2} türlerinin 150 mg/L' de girişim yaptığı gözlenmiştir.

Çalışmada bu kadar çok girişim yapabilecek türün girişim özelliklerinin çalışılması ve bu türlerin Çizelge 3.9 ile de görüldüğü gibi demir tayininde çok büyük hatalara sebep olmaması yöntemin demir analizlerinde geniş bir örnek yelpazesinde uygulanabilirliğini gösterir. Bu da yöntemin sunduğu önemli avantajlardan biridir.

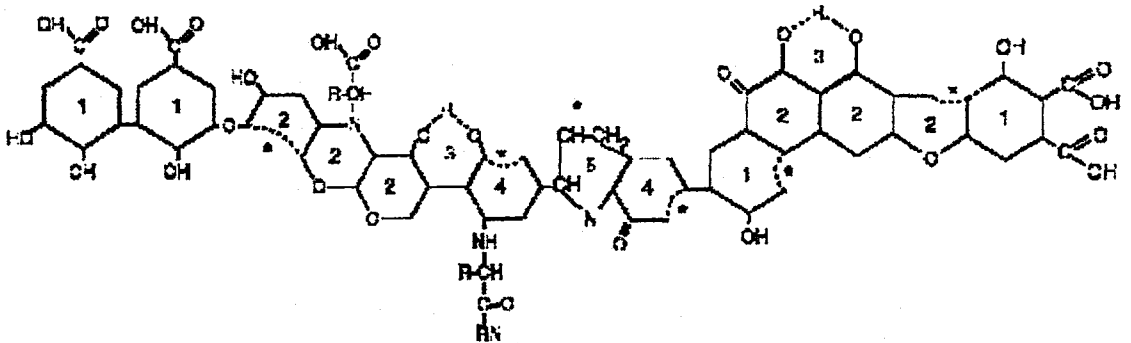
4.2.6 Demir (II) Türlerinin Demir (III) Türlerinin Kompleksleşmesi Üzerine Etkileri

Bilindiği gibi demir doğada 2 farklı türde bulunur . Çalışmamızda da bu türlerin miktarlarının ayrı ayrı saptanabildiği türlendirme çalışmaları yapıldı. Çalışmada sağlıklı sonuçlar elde etmek için Demir (III) ve Demir (II) türlerinin birbirlerine girişim yapmaması çok önemlidir. Bu nedenle çalışma pH' ında Demir (II) türlerinin Demir (III) türlerinin kompleksleşmesi üzerine etkileri araştırıldı. Demir türlerinin çalışma pH' ında birbirlerine etkileri 2.2.4' de belirtilen şartlarda çalışıldı.

Yapılan çalışmalarda öncelikle demir (II) türlerinin çalışma pH' ında demir (III)' ün ligand ile yaptığı komplekse etkileri incelendi. Türleştirme çalışmasının temeli Fe (III) türlerinin ve toplam demirin ölçülmesine dayandığından Fe (II) türlerinin çalışma pH' ında girişimi istenmeyen bir durumdur. Çizelge 3.10 ile gösterildiği Fe (II) türleri çalışma pH' ı 3,5' te ligand ile komplekslememektedir. Ayrıca Çizelge 3.11 ile de görülmektedir ki ; Fe (III)' ün sabit miktarları ile Fe (II)' nin artan miktarlarının bulunduğu ortamda ligand ile etkileşebilmektedir ve Fe (II) miktarındaki artışın Fe (III) sinyalinde herhangi bir etkisinin olmadığı gözlemlendi. Bu bilgiler ışığında yapılan türleştirme çalışmasında Fe (II) türlerinin çalışma pH' ında Fe (III) türlerinin analizine girişim yapmadığı sonucuna varıldı.

4.2.7 Humik Asidin Fe (III) iyonunun Kompleksleşmesi Üzerine Etkisi

Humik asit organik maddelerin çürümesiyle oluşan bir maddedir. Canlı hayat formları için çok önemli öğelerden biridir. Moleküler yapısından dolayı birçok ekin ürünü için yararlı katkıları vardır. Humik asit balçık çamur ve sıkışık toprak parçalarının parçalanmasını sağlar ve bitki yaşamındaki temel besin öğelerinin topraktan bitkilere transferine yardımcı bulunur, bitkilerin suyu alıkoyma zamanını uzatır, tohum gelişim oranını artırır, tohum gelişimini uyarıcı ve topraktaki mikroflora popülasyonunun gelişimini artırır. Humik asit başta gübre olmak üzere çürümüş bitki yakacaklarında ve linyit kömüründe bulunur. Humik asidin bitki yaşamı için hayati önem taşıyan mikrobeyinleri ve bazı birçok metal iyonunu absorbe etme özelliği bulunmaktadır.



Şekil 4.2 Humik Asidin Yapısı

Yapılan çalışmalarda humik asidin bulunduğu ortamda Fe (III) iyonu ile ligandın etkileşimi incelendi. Çalışmalar 2.2.5' te belirtilen şartlarda gerçekleştirildi. Humik asit özellikle doğal su ve sediment örneklerinde bulunan doğal bir metal kompleksleştiricisi olduğundan geliştirdiğimiz yöntemde humik asidin demir (III) iyonlarının ligandla etkileşimini engellemesi ya da girişim yapması istenmeyen bir durumdur. Çizelge 3.12' deki geri dönüşüm miktarlarını da gözönünde bulundurduğumuzda demir (III) iyonlarının ligand ile etkileşiminin ancak humik asidin çok yüksek konsantrasyonlarında düştüğünü görürüz. Doğal sularda bulunabilecek maksimum humik asit miktarlarının çok üstünde gerçekleştirdiğimiz denemelerde Fe (III)-ligand etkileşiminde herhangi bir düşüşün olmaması yöntemimizde humik asit etkisinin olmadığını göstermektedir. Bu da geliştirdiğimiz yöntemin özellikle doğal su ve sediment örneklerinde yüksek uygulanabilirliğinin olduğunu göstermektedir.

4.2.8 Kolon Kapasitesinin İncelenmesi

Kolon kapasitesi kolonda tutunabilen maksimum kompleks miktarının göstergesidir. 2.2.6' da verilen çalışma şartlarıyla kolon kapasitesi çalışmalarında 5 mg / L 100 ml çözelti kolondan geçirildiğinde kolonun çözeltinin ancak 50. ml' sinde dolduğunu görmüş oluruz. Çizelge 3.13 ile de görüleceği gibi kolonun kompleksi tutma kapasitesinin özellikle eser çalışmalar için oldukça iyi olduğu görüldü. Ayrıca kolonun ligandı tutma yeteneğinin çözeltinin kolondan geçiş hızıyla azalmadığı da düşünüldüğünde geliştirilen yöntemin üstünlüğü anlaşılmış olur.

4.2.9 Önderiştirme Faktörlerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Ölçülebilen Minimum Konsantrasyonun Tayini

Eser element analizlerinin öneminin artmasıyla önderiştirme çalışmalarının da önemi artmıştır. Günümüzde kullanılan tayin cihazlarının pek azının ölçme alt sınırının düşük konsantrasyonlarda çalışmaya olanak verdiği düşünüldüğünde önderiştirme işlemlerinin eser çalışmalar için anahtar rol oynadığını söylenebilir. Geliştirdiğimiz yöntemin önderiştirme faktörlerinin belirlenmesi ve FAAS ile

ölçülebilen minimum konsantrasyonun tayini çalışmaları 3.8 ve 3.9' de belirtilen şartlarda çalışıldı. Çizelge 3.14' de görüldüğü gibi yöntemin farklı hacimlerde sentetik örneklere uygulanmasıyla elde edilen geri kazanımlar ve önderiştirme faktörleri oldukça tatmin edicidir. Ayrıca geliştirilen yöntemle önderiştirme faktörü 1 olduğunda tayin sınırı 0,17 mg / L Fe (III) olarak bulundu.

4.2.10 Geliştirilen Yöntemin Örneklerde Uygulanması

4.2.10.1 Doğal Sularda Yöntemin Uygulanması

Geliştirilen yöntemle doğal sularda yapılan demir tayininde elde edilen sonuçlar yine demir tayinlerinde standart yöntem olan 1,10 fenantrolin metodu ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandı. Deneysel hatanın ($|x_1 - x_2|$) istatiksel hatadan ($t \cdot S_{\text{birlikmiş}} \cdot \sqrt{N_1 + N_2 / N_1 \cdot N_2}$) daha küçük olduğu Çizelge 3.15' deki değerlerden hesaplandı. % 95 güven seviyesinde N=12 analiz için t değeri 2.20 olarak alındı [28].

Sonuçların % 95 güven düzeyinde standart metotla bulunan değerlerden istatiksel olarak anlamlı bir farkın bulunmadığı görüldü. Sonuçlar Çizelge 4.1 ile verildi.

Çizelge 4.1 Geliştirilen yöntem ile standart metot olan 1,10 fenantrolin yönteminin istatiksel olarak kıyaslanması

İstatiksel Faktör	Susurluk Çayı		Deniz Suyu		Çeşme suyu	
	Fe (II)	Fe (III)	Fe (II)	Fe (III)	Fe (II)	Fe (III)
$ X_1 - X_2 $	7,78	6,55	1,64	2,60	1,64	1,88
$t \cdot S_{\text{birlikmiş}} \cdot \sqrt{N_1 + N_2} / \sqrt{N_1 \cdot N_2}$	25,67	11,18	4,10	3,71	5,08	2,85

4.2.10.2 Referans Maddelerle Yapılan Analizler

Standart referans maddesi LGC 6150 (Harbour Sedimenti) geliştirilen yöntemle analiz edildi ve sonuçlar % 95 güven düzeyinde S.D=26 serbestlik derecesinde $t = 1,96$ alınarak kıyaslandı. Geliştirilen yöntemle bulunan sonuçlardan (Çizelge 4.2) deneysel hatanın ($|\bar{x} - \mu|$) istatistiksel hatadan ($\frac{ts}{\sqrt{N}}$) daha küçük olduğu saptandı. Sonuçlar Çizelge 4.2 ile verildi.

Çizelge 4 . 2 Geliştirilen yöntemin referans materyale uygulanması

İstatistiksel Faktör	LGC 6156 Metal Konsantrasyon (mg / kg)
$ \bar{x} - \mu $	1388,2
$\frac{ts}{\sqrt{N}}$	1510,9

4.3. SONUÇLAR

Bu çalışmada demirin doğal sularda eser miktarlarının önderiştirilmesi, ayrılması ve türlendirilmesi için N,N' bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diiminopropan Schiff bazı geliştirildi. Değişik metal ve anyonların varlığında sentetik karışımlardan demirin ayrılması ve saflaştırılması çalışmaları yapıldı ve bu bulguların analitik amaçlı kullanılabilirliği incelendi. Ayrıca doğal örneklerde metal iyonlarını kompleksleştirebilme özelliği olan humik asidin sentezlenen ligand ile Fe (III) iyonunun etkileşimi üzerine etkileri incelendi. Bu yöntem kullanılarak doğal örneklerde eser miktarda bulunan demir türlerinin tayini ve türlendirilmesi için çalışmalar yapıldı ve FAAS ile tayinleri yapıldı.

Demir türlerinin önderiştirilmesi, ayrılması ve türlendirilmesinin yapılabildiği bu yöntemde birçok parametre pH, çözelti ve eluentin akış hızı, yabancı iyon etkileri, ligand derişiminin etkisi incelendi. Çalışma pH' ı olarak pH 3,5 seçildi. Bu pH' da demir (III) ligand etkileşiminin maksimum olduğu gözlemlendi ve bu pH' da demir (III) türlerinin çökmemesi göz önüne alındığında bu yöntemin demir tayinlerinde uygunluğu ortaya çıkmaktadır. Geliştirilen yöntemle yüksek hızlarda çalışılmasının kolona tutunma ve elusyon işlemleri sırasında herhangi bir soruna yol açmadığı gözlemlendi. Literatürde yapılmış çalışmaların çoğu yüksek işlem zamanı gerektirdiğinden bu özelliğiyle yöntemimiz büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca düşük ligand konsantrasyonlarında bile yüksek kompleksleşebilme yüzdesine sahip olarak kullanılan ligandda önemli avantaja sahiptir.

Girişim yapan yabancı iyonlarının derişimi doğal sularda bu iyonların derişiminin çok üstündedir. Bu da bize yöntemin doğal sulara matriks ortamında uygulanabileceğini göstermektedir. Ayrıca doğada bulunan konsantrasyonlarının çok üstündeki derişimlerde humik asit varlığında Fe (III) iyonu ile ligandın kompleksleşme veriminin herhangi bir düşüşe uğramaması geliştirdiğimiz yöntemin doğal su ve sediment örneklerinde geniş uygulamaya sahip olduğunu gösterir.

Yöntemin doğruluğu standart referans materyalin geliştirilen yöntem ile analizi ile bulundu. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğruluğunun ne kadar geçerli olduğunu gösterdi. Ayrıca doğal su örneklerinde elde edilen sonuçlar standart bir yöntem olan Fenantrolin metodu ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandı ve yöntemin kesinliği ve doğruluğunun ne kadar geçerli olduğu görüldü.

Önerilen yöntem oldukça hızlı ve basittir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve geliştirilen önderiştirme yöntemi analiz ve ayırma amaçlı demir türlendirmesi çalışmaları için çevre örneklerinde kullanılabilir.



KAYNAKLAR :

- [1] A. G. Howard, P. J. Statham, "Inorganic Trace Analysis Philosophy and Practice" John Wiley and Sons Ltd . England (May 1997)
- [2] S. Kawakubu, K. Tachikawa and M. Iwatsuki, "Speciation of iron in river water using a spesific catalytic determination and size fractionation" J. Environ. Monit. , 2002, 4, 263
- [3] M. Öztürk, N. Bizsel, E. Steinnes, "Iron speciation in eutrophic and oligotrophic Mediterranean coastal waters; impact of phytoplankton and protozan blooms on iron distrubution" Marine Chemistry 81 (2003) 19
- [4] H. Bagheri, A. Gholami, A. Najafi "Simultaneous preconcentration and speciation of iron (II) and iron (III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silicagel sorbent and flow injection analysis system" *Analytica Chimica Acta* 424 (2000) 233
- [5] M. Ochs, S. Ivyochs, "Nucl. Instrum. Methods Phys." , Res. Sect. B. 123 (1997) 235.
- [6] H. Obata, H. Karatani, M. Matsui and E. Nakayama "Fundamental studies for chemical speciation of iron in seawater with an improved analytical method" *Marine Chemistry* 97 (1997) 56
- [7] "Determination of the oxidation states of iron in natural waters." S. Pehkonen, *Analyst*, 120 (1995) 2655

- [8] "Speciation of metals in different oxidation states by capillary electrophoresis using pre-capillary complexation with complexones" S. Pozdniakova, *Analyst*, 123, (1998), 1497
- [9] W. Qin, Z.J. Zhang, F.C. Wang, "Chemiluminescence flow system for the determination of Fe(II) and Fe(III) in water" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 60 (1998) 130
- [10] L. Wenli, G. D'Ascenzo, R. Curini, G.M. Gasparini, M. Casarsi, B. Mattia, D.M. Traverso, F. Bellisario, *Anal. Chim. Acta* 362 (1998) 253.
- [11] O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin "Effect of the nature of anions on the complexation of iron(III) with thiocyanate ions on a solid phase" *Journal of Analytical Chemistry* 52 (1997) 621
- [12] K. Nakagawa, K. Haraguchi, T. Ogata, "Concentration of some metal ions using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol and C-18-bonded silica gel" *Analytical Sciences* 14 (1998) 317
- [13] M. E. Mahmoud, M. S. M. Al Saadi " Selective solid phase extraction of iron (III) based on silica gel – chemically immobilized purpurogallin " *Analytica Chimica Acta* 450 (2001) 239
- [14] R. Kuroda, T. Nara and K. Oguma " Simultaneous determination of iron (III) and total iron by flow injection analysis using kinetic spectrophotometry with Tiron " *Analyst* , 113 (1988)
- [15] J. Miura, S. Arima and M. Satake " Column Chromatographic pre – concentration of Iron (III) in alloys and biological samples with 1–nitroso–2–naphtol–3,6–disulphonate and benzyldimethyltetradecylammonium–perchlorate adsorbent supported on naphtalene using atomic absorption spectrometry" *Analyst* , 115 (1990)

[16] E. P. Achterberg, T. W. Holland, A. R. Bowie, R. Fauzi, C. Mantoura, P. J. Worsfold “ Determination of iron in sea water “ *Analytica Chimica Acta* 442 (2000) 1.

[17] E.A. Erođlu, “Sulardaki İnorganik Antimon ve Mangan Türlerinin Mikrokolonlu Akışa Enjeksiyon Sistemi ile Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Tayini”, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Yılı Araştırma Projeleri , (2001).

[18] Y. A. Zolotov, N. M. Kuz, “Preconcentration of trace elements”, *Elsevier*, XXV (1996) 45.

[19] D.Kara, “Bazı metal katyonlarının N, N–Bis (2-Hidroksi -5-Bromo-Benzil)1,2-diaminopropan ile çözücü ekstraksiyonu ve uygulamaları”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, Balıkesir, (2001), 31.

[20] Komisyon, “Ayrırma ve İzole Etme Metodları”, Ege Üniversitesi Yayınları, 2. Basım, (İzmir), 146.

[21] D. Kara, M. Alkan “ Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane “ *Talanta* 55 (2001) 415

[22] G.H. Morrison, H. Freiser, “Solvent Extraction in Analytical Chemistry” , *Wiley*, New York, (1957) 204.

[23] M. A. H. Franson, “Standard Methods for Examination of Water and Waste Water” , *American Publication Health Associations*, 1995, 368.

- [24] E. M. Soliman, M. B. Saleh, S. A. Ahmed "New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases" *Analytica Chimica Acta* 523 (2004) 133
- [25] S. Cerutti, M. F. Silva, "On-line preconcentration / determination of cadmium in drinking water activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer" , *Spectrochimica Acta* 58 (2003) 43
- [26] M.E. Mahmoud, "Comprasion of metal sorption properties of three silica gel phases-physically adsorbed and chemically immobilized-1- aminothraq uinone", *Anal. Lett.*, 35 (1996) 1251.
- [27] P. Liu, Z. Hu, "On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination", *Analyst*, 125 (2000) 1205.
- [28] A. Kunihiro, S. Takahiro, N. Naoiki, H. Suwaru, "Determination of trace elements in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration by formation of water-soluble complexes and their adsorption on C₁₈ - bonded silica gel", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (1998) 271.
- [29] L. Elçi, S. Saraçoğlu, "Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 452 (2002) 77.
- [30] G. Yong, D. Bingjun, L Yongwen, "Preconcentration of trace metals with 2 - (methylthio) aniline -functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 504 (2004) 319.

[31] D.S. Çekiç, H. Filik, R. Apak, "Use of an *o*-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal (II) ions", *Analytica Chimica Acta*, 505 (2004) 15.

[32] B. Carole, J. Marie, M. Dartguenaveand, Y. Dartiguenave, "Triethoxysilyl-substitued aminoethanethiol ligands fon zinc and cadmium complexes and aminoethanenethiol-modifiedsilicagel Evulation of the corresponding supported molecular trapfor metallic pollutant uptake Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} ", *J. Environ. Monit.*, 2 (2000) 240.

[33] M. Tüzen ve M. Soy lak, "Column system using diadion HP -2MG for determination of some metal ions by flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 504 (2004) 325.

[34] S. Dadfarnia, A.M.H Shabani, F. Tamaddon, M. Rezaei, " Immobilized salen (N,N' – bis (salicylidene) ethylen diamine) as a complexing agent for online sorbent extraction / preconcentration and flow injection – flame atomic absorption spectrometry "

Analytica Chimica Acta 539 (2005) 69.

[35] F. Capitan, D. Gazquez, M. Sanchez and L. Fermin Capitan-Vallvey " Determination of iron by Atomic Absorption Spectrometry after synergistic extraction of Iron (III)-5,5'-Methylene – disalicylohydroxamate – Tributyl Phosphate Complex"

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1 (1986)

[36] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions", *Talanta*, 62, 1005

[37] M. Beyhan, "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması", Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2003) 8.

- [38] S. E. Manahan, "Environmental Chemistry", Sixth Edition Lewis publishers (1994) 13
- [39] A.D. Skoog, A.T. Nieman, F.J. Holler, "Enstrümantal Analiz İlkeleri", Kılıç E., F. Köseoğlu, Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, Ankara, (1999), 751.
- [40] T. Gündüz, "İnstrümantal Analiz", Gazi Kitapevi, Ankara, (2003), 26.
- [41] C.H Daniel, "Analitik Kimya", Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1994), 45
- [42] E. Henden, "Eser Analiz Yaz Okulu", Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, (2001), 107 .
- [43] M.A.H. Franson, "Standart Methods for Examination of Water and Waste Water", *American Publication Health Associations*, (1995) 201