

## Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bakır ve Nikelin Önderiştirilmesinde ONNO ve ONO Tipi Schiff Bazlarının Karşılaştırılması

Fadime Nazlı Dinçer Kaya<sup>1</sup>, Orhan Atakol<sup>2</sup>, Selda Doğan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mersin Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 33169, Mersin, Türkiye

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye

\*yazışılan yazar e-mail: [nazlidincer@gmail.com](mailto:nazlidincer@gmail.com)

Alınış: 28 Mart 2014, Kabul: 16 Mayıs 2014

**Özet:** Çalışmada, ONO tipi, üç dişli (N-(2'-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin) ve ONNO tipi, dört dişli (Bis-N,N'-(2-hidroksi-1-naftiliden)-1,3-propandiamin) Schiff bazları silika jel üzerine adsorbe edilerek katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere iki adsorban materyali hazırlandı ve bu adsorban materyalleri Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonlarının önderiştirilmesi için incelendi. Her bir iyon için pH, akış hızı, elüent tipi ve girişim yapan türlerin etkileri incelendi. Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edildi. Çalışma en uygun pH'ın seçilmesi için pH 2-9 arasında gerçekleştirildi. Geri kazanma oranları ONNO tipi Schiff bazı için, 5 'den daha büyük pH'larda % 90'ın üzerinde bulundu. ONO tipi Schiff bazında ise bu oranın bu oranın % 90'ın altında kaldığı görüldü. Cu<sup>2+</sup> için gözlenebilme sınırı 0,008 µg/mL, alt tayin sınırı 0,024 µg/mL, Ni<sup>2+</sup> için gözlenebilme sınırı 0,016 µg/mL, alt tayin sınırı 0,048 µg/mL olarak bulundu. Yöntemin doğruluğu CRM BCR-397 insan saçı ve NIST 2976 midye dokusu sertifikalı referans standart maddeleri ile kontrol edildi.

**Anahtar kelimeler:** Schiff bazı, katı faz ekstraksiyonu, bakır, nikel, önderiştirme

**Abstract:** In this study, Schiff bases of ONO type, tridentate, N-(2-hydroxyphenyl)-2-hydroxy-1-naphthaldimine and ONNO type, tetradentate, Bis-N,N'-(2-hydroxy-1 - naphthaldimine)-1,3-propandiamin were adsorbed on to silica gel to form two adsorbent materials that used for solid phase extraction. These adsorbent materials were investigated for enrichment of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions. pH, eluent type, flow rate and the effects of foreign ions were examined for every ions. The concentrations of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions were determined with flame atomic absorption spectroscopy. The study was carried out between pH 2 and 9 in order to select an optimum pH value. The regain value in the pre concentration process was observed to reach above 90% after pH value of 5 for ONNO type ligand. The regain value of ONO type ligand was below 90%. LOD and LOQ was calculated as 0,008 µg/mL and 0,024 µg/mL for Cu<sup>2+</sup> respectively. Also LOD and LOQ was calculated as 0,016 µg/mL and 0,048 µg/mL for Ni<sup>2+</sup>. The accuracy of the method was tested by certificated reference standard materials, CRM BCR-397 human hair and NIST 2976 mussel tissue.

**Key words:** Schiff base, solid phase extraction, copper, nickel, preconcentration

### 1. Giriş

Gelişen dünyada ağır metal kirliliği, halk sağlığı ve doğal hayat için önemli bir risk olup her geçen gün kapsamı genişleyip, etkileri artmaktadır. Bu elementlerin çok düşük miktarlarda var olması bile çevre ve insan sağlığı için önemliyken, fazla miktarlarının akut ve kronik zehirlenmeye neden olduğu bilinmektedir [1]. Bu nedenle biyolojik, klinik ve çevre örneklerinde ağır metallerin tayini ve miktarlarının izlenmesi son derece önemli bir konu olarak, analitik kimya açısından güncelliğini korumaktadır.

Alevli Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS), ağır metallerin analizinde yaygın şekilde kullanılan analitik tekniklerdir [2-5]. Ancak özellikle ölçülecek element konsantrasyonunun bulunduğu ortam içinde, bu cihazların tayin sınırlarından daha düşük derişimlerde bulunması ve ortam bileşenlerinden kaynaklı girişimlerden dolayı yukarıda bahsedilen analitik tekniklerle direk tayin her zaman mümkün olmamaktadır. Böyle durumlarda, eser elementler, analit içinde bulunduğu ortamdaki ayırma işlemleri ile izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınır. Sonrasında zenginleştirme yöntemleri ile analit derişimi artırılarak uygun bir analitik teknikle analiz edilebilecek hale getirilir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerine, katı faz ekstraksiyonu [6], sıvı sıvı ekstraksiyonu [7], birlikte çöktürme [8], iyon değiştirme [9] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu [10] örnek olarak verilebilir. Bu yöntemler arasında yer alan katı faz ekstraksiyonu, daha az organik çözücü kullanılması, yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması, hızlı ve kolay uygulanabilmesi, büyük hacimlerle çalışılabilmesi, çok farklı özellikte katı faz (adsorban, iyon değiştirici, şelatlayıcı, özel yapıli membranlar) seçeneği olanağı vermesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [11,12]. Literatür incelendiğinde, XAD reçineleri [13], aktif karbon [14], silika jel [15], iyon değiştirici reçineler [16], şelatlayıcı reçineler [17] gibi farklı özellikte ve çeşitte katı faz ekstraksiyon materyallerine rastlamak mümkündür.

Alman Kimyacı H. Schiff tarafından 1869-1870 yılları arasında elde edilen Schiff bazları [18] koordinasyon kimyası literatüründe önemli yeri olan ve etkinliğini günümüzde de koruyan ligand gruplarından birisidir. Geçiş metalleri ile kimyasal ve termal kararlılığı yüksek, kolay ve ucuz sentezlenebilen kompleksler oluşturması bunun en önemli nedenlerinden biridir [19]. Schiff bazı kompleksleri sıvı kristal teknolojisinde [20] ve HPLC kolonlarında kullanılmaktadır [21]. Ayrıca Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri gösterdikleri antimikrobiyal, antikanserijen ve biyolojik aktiviteleri nedeniyle başta ilaç endüstrisi olmak üzere birçok farklı disiplin tarafından da ilgiyle takip edilmektedirler [22,23].

Schiff bazı metal komplekslerinin geniş kullanım alanları ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen analitik amaçlı, özellikle de eser element analizlerinde önderiştirme amaçlı kullanımları ile ilgili, çalışma sayısı sınırlıdır. Oysa bu bileşiklerin bir adsorban madde üzerine fiziksel adsorpsiyonu kolayca sağlanabilir ve eser element analizlerinde zenginleştirme amaçlı kullanılabilir. Kaldı ki, Schiff bazları ile modifiye edilen silikajelin metal adsorplama davranışları ile ilgili çalışmalar da literatürde mevcuttur [24,25]. Schiff bazlarının bu özelliklerinden yararlanılarak yapılan bir zenginleştirme çalışması Kara ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve çalışmada bazı ağır metallerin zenginleştirilmesinde Schiff bazı ile modifiye XAD reçinesi kullanılmış ve bunların analitik performansları karşılaştırılmıştır [12].

Bu çalışmada biri ONO tipi (N-(2'-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin) ve biri ONNO tipi (Bis-N,N'-(2-hidroksi-1-naftiliden)-1,3-propandiamin) Schiff bazının silikajel üzerine adsorpsiyonu ile iki ayrı katı faz ekstraksiyon kolon dolgu maddesi elde edildi. Söz konusu iki Schiff bazını içeren kolon dolgu maddeleri ile Cu (II) ve Ni (II) nin katı

faz ekstraksiyonu ile önderiştirme amacıyla kullanılıp kullanılmayacağı incelendi. Zenginleştirme işlemi sonrasında elde edilen örneklerin analizi alevli AAS ile gerçekleştirildi. Yöntemin doğruluğu CRM BCR-397 insan saçı ve NIST 2976 midye dokusu sertifikalı referans standart maddeleri ile kontrol edildi.

## 2. Materyal ve Metot

Deneylede ticari olarak temin edilen analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Tüm çalışma boyunca direnci  $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}^{-1}$  olan deiyonize su kullanıldı. Bakır ve nikel ölçümleri GBC Avanta PM döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapıldı. Bütün pH ölçümleri Orion 520 model pH metre ile gerçekleştirildi. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin çalışma koşulları Çizelge 1'de özetlendiği gibidir.

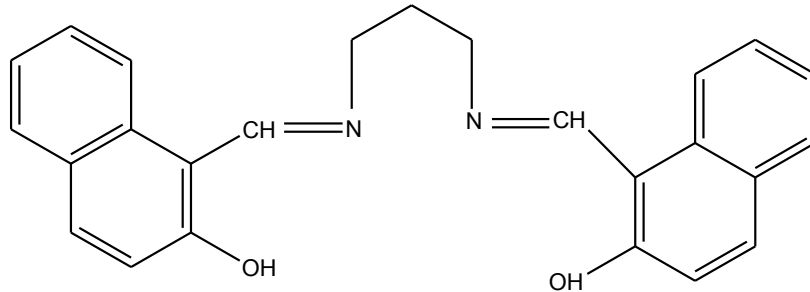
Çizelge 1. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinin Çalışma Koşulları

|                      | Cu                     | Ni                     |
|----------------------|------------------------|------------------------|
| Dalga boyu (nm)      | 324,3                  | 232                    |
| Lamba                | Bakır oyuk katot lamba | Nikel oyuk katot lamba |
| Yarık genişliği (nm) | 0,5                    | 0,5                    |
| Alev tipi            | Asetilen - Hava        | Asetilen - Hava        |

Çalışma süresince bakır ve nikel çözeltileri günlük olarak, stok standart çözeltilerinden (Merck, 1000 mg/L) seyreltilerek hazırlandı. CRM BCR-397 insan saçı ve NIST 2976 midye dokusu sertifikalı referans standart maddeler Milestone MLS-1200 Mega mikrodalga örnek çözücü sistemi kullanılarak çözünürleştirildi. Deneylede kullanılan tüm cam ve plastik malzemeler 24 saat % 10'luk nitrik asit çözeltisi içinde bekletildikten sonra üç kez deiyonize sudan geçirildi ve kurutularak kullanıldı.

### 2.1. ONNO Tipindeki Schiff Bazının Sentezi

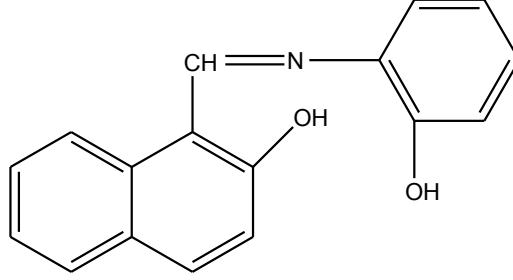
Sarı renkli ve ONNO yapısında olan, Bis-N,N'-(2-hidroksi-1-naftiliden)-1,3-propandiamin ( $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  MA=382g/mol, EN>224°C, verim>%95) Schiff bazı, 2-hidroksi-1 naftaldehitin, 1,3 propan daiminin ile etanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi [ 26].



Şekil 1. Bis-N,N'-(2-hidroksi-1-naftiliden)-1,3-propandiamin

## 2.2. ONO Tipindeki Schiff Bazının Sentezi

Turuncu renkli ve ONO yapısında olan N-(2'-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin ( $C_{17}H_{13}NO_2$  MA = 263 g/mol, EN: 184 °C, verim>%90) Schiff bazı 2-hidroksi-1-naftaldehitin, 2-hidroksi anilin ile etanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi [27].



Şekil 2. N-(2'-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin

## 2.3. Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması

Cu (II) ve Ni (II) nin katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirme işleminde, iç çapı 5 mm, uzunluğu 30 cm olan cam kolonlar kullanıldı. Adsorban materyalinin kaybının önüne geçmek için cam kolonların en altına bir parça cam pamuğu konuldu. Kolonlar 2.00 g Silikajel (Merck, 30-70 mesh ASTM) ile dolduruldu ve yatak yüksekliği 9-10 cm olarak belirlendi. Kolonun en üstüne taşmayı engellemek için tekrar cam pamuğu konularak kolon sabitlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının, tetrahidrofurandaki (THF) çözeltileri 100 mg/100 mL olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan Schiff bazı çözeltilerinden (100 mg/100 mL) 50 mL alınarak, silika ile doldurulmuş kolonlardan akış hızı 1 mL/dak olacak şekilde geçirildi. Böylece ONO ve ONNO tipi Schiff bazları ile modifiye edilen iki farklı adsorban materyali hazırlandı.

## 2.4. Bakır ve Nikel İyonları İçin Önderiştirme Prosedürü

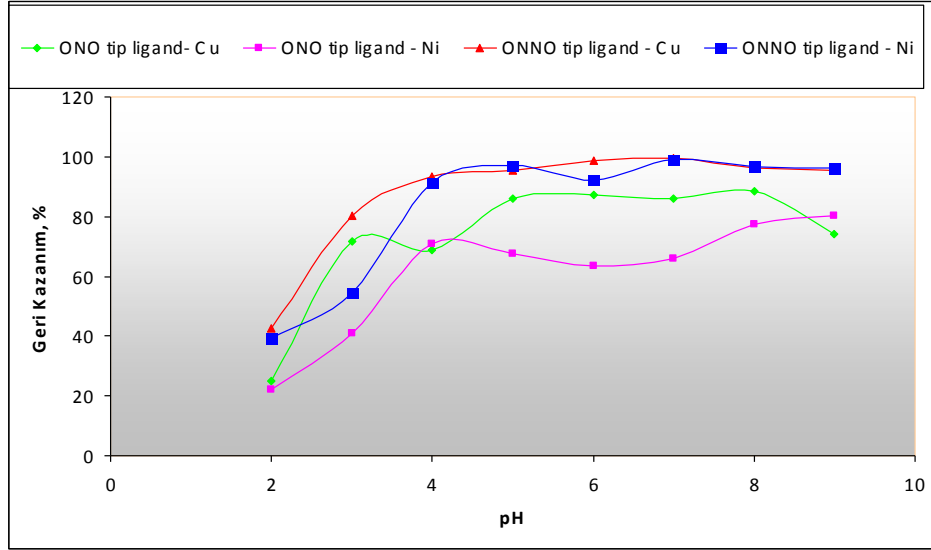
ONNO ve ONO tipi Schiff bazları adsorbe ettirilmiş silika jel ile dolgulu kolonlar çalışılacak pH'ya tampon çözeltiler yardımıyla ayarlanarak kolonların şartlanması sağlandı. Farklı derişimlerde Cu (II) ve Ni (II) içeren model çözeltiler akış hızı 2.5-3.5 mL/dak olacak şekilde kolonlardan geçirildi. Kolonlarda tutulan elementler 2.5 mL ve 5 mL 0.5 M HNO<sub>3</sub> kullanarak, akış hızı 1.5-2.5 mL/dak olacak şekilde elüe edildi.

## 3. Bulgular

### 3.1. pH Etkisi

Zenginleştirme prosedüründe en uygun pH değerini tayin etmek amacıyla, farklı derişimlerde Cu (II) ve Ni (II) içeren model çözeltilere pH 2 ile 9 arasında her bir adsorban materyali ve her bir metal için bölüm 2.4 'de anlatılan genel prosedür uygulandı. Cu (II) ve Ni (II) için en yüksek geri kazanım değerlerinin her iki adsorban materyalinde de pH 5-7 aralığında olduğu gözlemlendi. Her iki metal için de ONNO tipindeki Schiff bazı ile geri kazanım değerleri bu pH aralığında % 90'ın üzerinde

bulundu. ONO tipindeki Schiff bazı için ise yine aynı pH aralığında geri kazanımlar % 90'ın altında idi (Şekil 3).



Şekil 3. Geri Kazanım Değerlerine pH Etkisi

Çalışmanın bundan sonrasında sadece ONNO tipi Schiff bazı kullanılarak, her iki iyon için en yüksek geri kazanımın elde edildiği pH 7 'de devam edildi.

### 3.2. Elüent Türü, Derişimi ve Miktarının Etkisi

Elüent türü, derişimi ve miktarının geri kazanım üzerindeki etkisini araştırmak ve en uygun elüent seçimini yapmak üzere hidroklorik ve nitrik asit kullanıldı. Elüent olarak hidroklorik ve nitrik asidin farklı derişim ve miktarları denenerek elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de özetlendiği gibidir. En uygun geri kazanımlar, 2,5 mL ve 5 mL 0,5 M HNO<sub>3</sub> ile elde edildi.

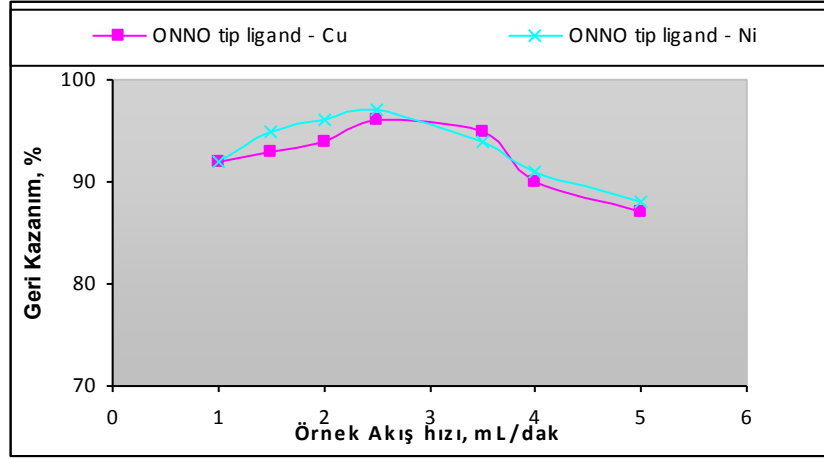
Çizelge 2. Elüent Tipi ve Miktarının Geri Kazanıma Etkisi

| Elüent                 | Elüent hacmi (mL) | % Geri Kazanım* |         |
|------------------------|-------------------|-----------------|---------|
|                        |                   | Cu (II)         | Ni (II) |
| 0,1 M HCl              | 2,5               | 79±2            | 75±3    |
| 0,5 M HCl              | 5                 | 86±3            | 81±2    |
| 0,1 M HNO <sub>3</sub> | 2,5               | 87±4            | 89±4    |
| 0,5 M HNO <sub>3</sub> | 2,5               | 89±3            | 95±3    |
| 0,5 M HNO <sub>3</sub> | 5                 | 99±3            | 98±3    |

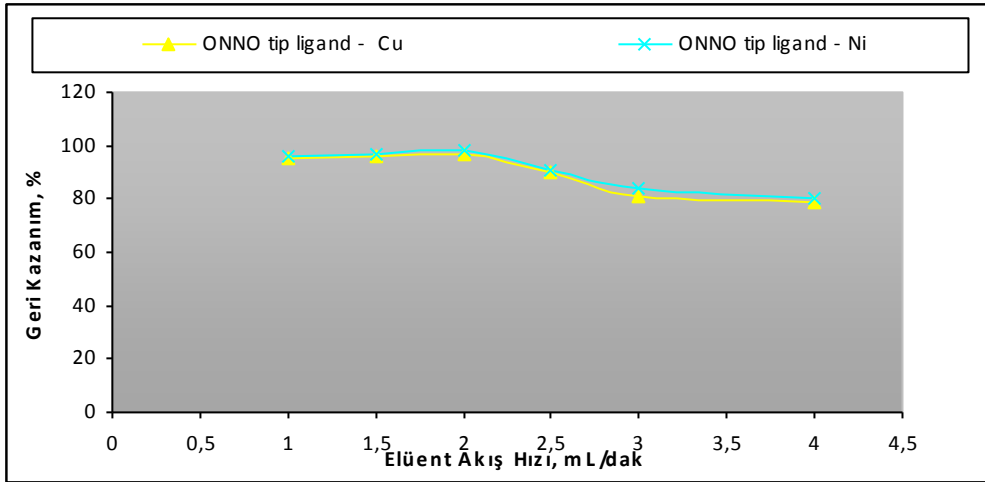
\*Sonuçlar % 95 güven seviyesi ile 3 ölçümün ortalamasıdır (  $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$  )

### 3.3. Model Çözelti ve Elüent Akış Hızı Etkisi

Önderiştirme çalışmalarında, yüksek geri kazanım değerleri elde etmek için optimize edilen diğer bir parametre ise model ve elüent çözeltilerin akış hızıdır. Seçilen en uygun pH ve elüent kullanılarak yapılan çalışmada model ve elüent çözeltiler farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Buna göre en yüksek geri kazanım değerleri, model çözeltilerin akış hızı 2.5-3.5 mL/dak olduğunda elde edildi (Şekil 4). Elüent akış hızı için benzer şekilde elde edilen en yüksek geri kazanım değerleri ise 1.5-2.5 mL/dak olduğunda tespit edildi (Şekil 5).



Şekil 4. Geri Kazanım Değerlerine Örnek Akış Hızının Etkisi

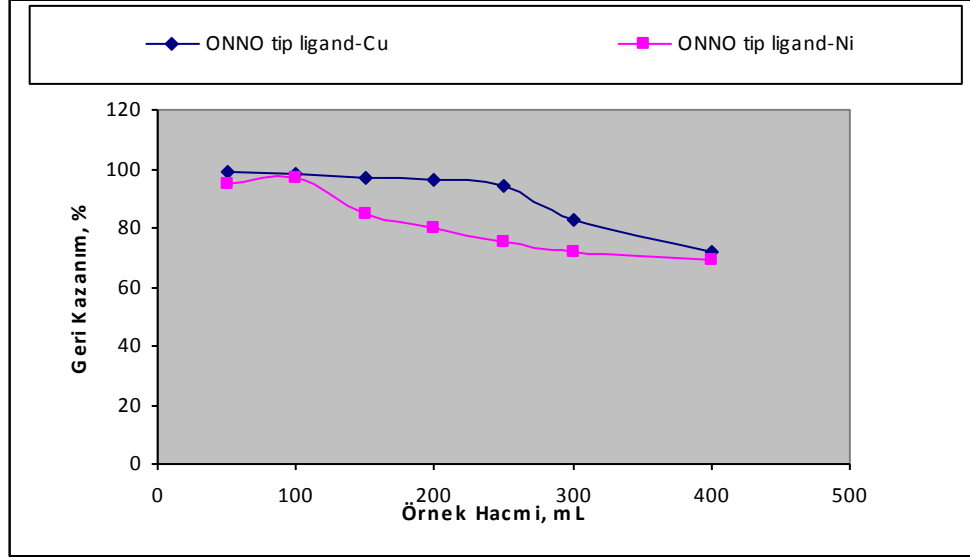


Şekil 5. Geri Kazanım Değerlerine Elüent Akış Hızı Etkisi

### 3.4. Örnek Hacminin Etkisi

Farklı hacimlerde 10 µg/L bakır ve nikel içeren model çözeltiler, kolondan geçirilerek, örnek hacminin geri kazanıma etkisi araştırıldı. Örnek hacminin 250 mL ve elüent hacminin 5 mL olması durumunda, yani zenginleştirme faktörü 50 iken, bakır için elde edilen geri kazanım % 94 idi. Örnek hacminin artması durumunda ise geri kazanım

değerlerinin dereceli olarak azaldığı tespit edildi. Nikel için ise zenginleştirme faktörü 20 iken geri kazanım % 97 bulundu. Daha yüksek zenginleştirme faktörleri söz konusu olduğunda geri kazanım değerleri azaldı (Şekil 6).



Şekil 6. Geri Kazanım Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi

### 3.5. Yabancı İyon Etkisi

Matriks ortamında bulunma ihtimali olan ve Cu (II) ve Ni (II) için geri kazanım değerlerini etkileyebilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3' de özetlendi.

Çizelge 3. Yabancı İyonların Geri Kazanıma Etkisi

| Yabancı İyon     | Yabancı İyon/Analit | Eklendiği Madde                      | % Geri Kazanım* |        |
|------------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------|--------|
|                  |                     |                                      | Cu (II)         | Ni(II) |
| Na <sup>+</sup>  | 100                 | NaCl                                 | 99±1            | 98±2   |
| Zn <sup>2+</sup> | 10                  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 96±3            | 94±2   |
| Cd <sup>2+</sup> | 10                  | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 95±2            | 92±1   |
| Mn <sup>2+</sup> | 10                  | MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 91±1            | 90±2   |

\*Sonuçlar % 95 güven seviyesi ile 3 ölçümün ortalamasıdır (  $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$  )

### 3.6. Sertifikalı Referans Standart Maddelerin Analizi

Yöntemin doğruluğu CRM BCR-397 insan saçı ve NIST 2976 midye dokusu sertifikalı referans standart maddeler kullanılarak kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar, bulunan değerler ile sertifikalı değerlerin uyumlu olduğunu gösterdi (Çizelge 4,5).

Çizelge 4. Sertifikalı Referans Standart Maddelerde Ni (II) Analizi

| Sertifikalı Referans Standart Madde |                   | Ni (mg/kg)*   |                |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
|                                     | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer | % Geri Kazanım |
| Midye Dokusu NIST 2976              | 0,93±0,12         | 0,84±0,11     | 90,32          |

| Sertifikalı Referans Standart Madde |                   | Ni (µg/g)*    |                |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
|                                     | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer | % Geri Kazanım |
| İnsan Saçı CRM BCR-397              | 46±1,4            | 41,8±2        | 90,87          |

\*Sonuçlar % 95 güven seviyesi ile 3 ölçümün ortalamasıdır (  $x \pm ts/\sqrt{N}$  )

Çizelge 5. Sertifikalı Referans Standart Maddelerde Cu (II) Analizi

| Sertifikalı Referans Standart Madde |                   | Cu (mg/kg)*   |                |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
|                                     | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer | % Geri Kazanım |
| Midye Dokusu NIST 2976              | 4,02±0,33         | 3,65±0,17     | 90,79          |

| Sertifikalı Referans Standart Madde |                   | Cu (µg/g)*    |                |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
|                                     | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer | % Geri Kazanım |
| İnsan Saçı CRM BCR-397              | 110±5             | 110,95±4      | 100,86         |

\*Sonuçlar % 95 güven seviyesi ile 3 ölçümün ortalamasıdır (  $x \pm ts/\sqrt{N}$  )

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada, ONO tipi ligand olarak N-(2'-hidroksifenil)-2-hidroksi-1-naftaldimin, ONNO tipi ligand olarak ise Bis-N,N'-(2-hidroksi-1-naftiliden)-1,3-propandiamin kullanıldı. Bu iki ligandın silikajel dolgu maddesi üzerine adsorbe edilerek Cu(II) ve Ni(II) nin önderiştirilmesi ve bunun sonucunda her iki iyonun alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmesi amaçlandı. pH 2 ile 9 arasında iki ligand için optimum zenginleştirme koşulları araştırıldı ve ONNO tipindeki Schiff bazının ONO tipine göre her iki iyonun önderiştirilmesinde daha iyi sonuç verdiği gözlemlendi. ONNO



tipindeki Schiff bazı ile sürdürülen çalışmada Ni (II) için zenginleştirme faktörü 20 iken geri kazanım % 97, Cu (II) için ise % 94 geri kazanımla zenginleştirme faktörü 50 bulundu. Elde edilen koşullarda sertifikalı referans standart maddeler analiz edildi. Sertifikalı değere göre Cu (II) için midye dokusunda geri kazanım oranı % 90,79 insan saçında % 100,86 bulundu. Ni (II) için ise, aynı sırayla geri kazanım oranları 90,32 ve 90,87 olarak bulundu.

Çalışmanın sonuçları ONNO tipi Schiff bazı ile modifiye edilen silikajelin önderiştirme amaçlı olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Schiff bazlarının metallerle kolaylıkla kompleks oluşturabilen bileşikler olduğu düşünülürse, farklı katı fazlar ve farklı Schiff bazları kullanılarak çok sayıda yeni adsorban materyali dizayn edilebilir. Bu da özellikle çevre ve bazı biyolojik sıvılarda çok düşük derişimlerde bulunan eser metallerin hızlı, kolay ve ucuz bir yöntem olan alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmesini sağlar. Böylece analitik kimya açısından önemli bir kavram olan tayin sınırlarının düşürülmei açısından da katkı sağlanması mümkün olur.

### **Teşekkür**

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından, BAP-ECZ F TEB (FNDK) 2007-1 kodlu araştırma projesi ile desteklenmiştir.

### **Kaynaklar**

- [1] Mohammadi SZ, Afzali D, Pourtalebi D, 2010. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes, *Central European Journal of Chemistry*, 8(3): 662–668.
- [2] Dogan S, Dincer Kaya F N, 2010. Determination of zinc and lead in human hair by atomic absorption spectrometry after digestion with tetramethylammonium hydroxide and conventional methods, *Trace Elements and Electrolytes*, 27(3): 110-114.
- [3] Kaya FND, Atakol O, Dincer SL, 2007. Comparison of hydride generation atomic absorption and electrothermal atomic absorption techniques for determination of lead in blood, *Trace Elements and Electrolytes*, 24: 19-23.
- [4] Soliman EM, Marwani HM, Albishri HM, 2013. Novel solid-phase extractor based on functionalization of multi-walled carbon nano tubes with 5-aminosalicylic acid for preconcentration of Pb(II) in water samples prior to determination by ICP-OES, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185:10269–10280.
- [5] O'Sullivan JE, Watson RJ, Butler Edward CV, 2013. An ICP-MS procedure to determine Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solid-phase extraction for preconcentration, *Talanta*, 115: 999–1010.
- [6] Ghaedi M, Montazerzohori M, Hekmati A and Roosta M, 2013. Solid phase extraction of heavy metals on chemically modified silica-gel with 2-(3-silylpropylimino) methyl)-5-bromophenol in food samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(8):843-857.
- [7] Abkenar SD, Hosseini M, Dahaghin Z, Salavati-Niasari M, Jamali MR, 2010. Speciation of Chromium in Water Samples with Homogeneous Liquid-Liquid Extraction and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31 (10): 2813-2818.
- [8] Feist B, Mikula B, 2014. Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline coprecipitation system, *Food Chemistry*, 147: 225–229.
- [9] Heiden, ES, Gore, DB, Stark, SC, 2010. Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration, *X-ray Spectrometry*, 39: 176–183.
- [10] Tavallali H, Yazdandoust S, Yazdandoust M, 2010. Cloud Point Extraction for the Preconcentration of Silver and Palladium in Real Samples and Determination by Atomic Absorption Spectrometry, *Clean – Soil, Air, Water*, 38(3): 242 – 247.

- [11] Chen S, Liu C, Yang M, Lu D, Zhu L, Wang Z, 2009. Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass, *Journal of Hazardous Materials*, 170: 247–251.
- [12] Kara D, Fisher A, Hill S J, 2009. Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1165–1169.
- [13] Kara D, Fisher A, Hill SJ, 2006. Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Analyst*, 131: 1232–1240.
- [14] Gil RA, Cerutti S, Gásquez JA, Olsina RA, Martinez LD, 2006. Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of online sorption on activated carbon to ETAAS determination, *Talanta*, 68: 1065–1070.
- [15] Alan M, Fisher AS, Kara D, 2007. Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2,3-dihydroxybenzaldehyde, *Separation Science and Technology*, 42 (4): 879–895.
- [16] Rodriguez Y, Tyson JF, 2006. Determination of antimony by atomic absorption spectrometry with flow injection hydride generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (21): 757–762.
- [17] Martins AO, Silva LE, Laranjeira MCM, Favere VT, 2005. Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 150: 27–33.
- [18] Martell, A.E. and Calvin, M. 1958. Die Chemie der Metallchelate Verbindungen. Verlag Chemie, GMBH, 576 p., Weinheim, Germany.
- [19] Karahan A, Yordan A, Yahsi Y, Kara H, Kurtaran R, 2013. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği, *SDU Journal of Science*, 8 (2): 163-174.
- [20] Pramanik HAR, Das G, Bhattacharjee CR, Paul PC, Mondal P, Prasad SK, and Rao DSS, 2013. Tunable Emissive Lanthanidomesogen Derived from a Room-Temperature Liquid-Crystalline Schiff-Base Ligand, *Chemistry A European Journal*, 19: 13151 – 13159.
- [21] Ôi N., Kitahara H., Aoki F, 1993. Enantiomer separation by high-performance liquid chromatography with copper(II) complexes of Schiff bases as chiral stationary phases, *Journal of Chromatography A*, 631: 177-182.
- [22] Dhahagani K, Kumar SM, Chakkaravarthi G, Anitha K, Rajesh J, Ramu A, Rajagopal G, 2014. Synthesis and spectral characterization of Schiff base complexes of Cu(II), Co(II), Zn(II) and VO(IV) containing 4-(4-aminophenyl)morpholine derivatives: Antimicrobial evaluation and anticancer studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117: 87–94.
- [23] Thalamuthu S, Annaraj B, Neelakantan M.A., 2014. A systematic investigation on biological activities of a novel double zwitterionic Schiff base Cu(II) complex, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118: 120–129.
- [24] Gubbuk İH, Gup R, Kara H, Ersoz M, 2009. Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative, *Desalination*, 249: 1243–1248.
- [25] Kursunlu AN, Guler E, Dumrul H, Kocyigit O, Gubbuk İH, 2009. Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II), *Applied Surface Science*, 255: 8798–8803.
- [26] Çadroğlu D., 2008. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile metal iyonlarının önderiştirilmesinde fenol-amin tipindeki üç ve dört dişli ligandların verimliliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [27] Ergun Ü., 2009. ONO ve ONNO tipindeki Schiff bazlarının geçiş metalleri komplekslerinin termal bozunma tepkimelerinde kinetik parametrelerin belirlenmesi ve bazı koordinasyon bağ enerjilerinin hesaplanması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Orhan Atakol e-posta: [Orhan.Atakol@science.ankara.edu.tr](mailto:Orhan.Atakol@science.ankara.edu.tr)

Selda Doğan e-posta: [seldadgn@gmail.com](mailto:seldadgn@gmail.com)