

Su örneklerindeki Cu(II), Co(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının Schiff bazı komplekslerinin katı-faz ekstraksiyonu yönteminden sonra ICP-OES ile tayini

Mustafa Umut KONANÇ^{1,2*}, Mustafa Kemal GÜMÜŞ^{2,3}

¹Artvin Çoruh Üniversitesi, Artvin MYO, Kimyasal ve Kimyasal İşleme Teknolojisi Bölümü, Artvin.

²Artvin Çoruh Üniversitesi, Bilim-Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Artvin.

³Artvin Çoruh Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Artvin.

Geliş Tarihi (Received Date): 08.01.2019

Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.06.2019

Özet

Bu çalışmada; saf su örneklerine ilave edilen belli derişimde Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının sulu ortamdan giderimi araştırılmıştır. İlk olarak 4-metoksisalisilaldehit ve 4-aminoantipirin bileşiklerinin tepkimesi sonucu 4-{2-hidroksi-4-metoksi-benziledenamino}-1,5-dimetil-2-fenil-1-H-pirazol-3(2H)-on (Schiff bazı) sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı metal komplekslerine dönüştürülmüş ve UV-Gör bölgedeki absorpsiyon artışları belirlenmiştir. Ardından komplekslerin sulu fazdan absorpladığı metal iyonu derişimini bulmak için katı faz ekstraksiyonu işlemi uygulanmış ve ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal iyonu derişimleri ICP-OES ile mg/L düzeyinde tayin edilmiştir. Bu sonuçlara göre; dört metal iyon için komplekse ait optimum şartlar; metal-ligant bağlanma oranı (Job's metodu): 1/2, reaksiyon süresi: 15 dakika, pH: 6.5, reaksiyon sıcaklığı: 25 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca ekstraksiyon yöntemi için geri kazanım değerleri 0.25, 1.0 ve 10 mg/L konsantrasyonda Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonları için ayrı ayrı uygulanmıştır. En iyi verim 0.25 mg/L konsantrasyondaki çözeltiler için en düşük %85.2 en yüksek %96.8 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, Schiff bazı, ICP-OES, UV-Görünür Spektrofotometre, Katı faz ekstraksiyonu, Aminoantipirin, Salisilaldehit.

* Mustafa Umut KONANÇ, umutkonanc@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4141-3923>
Mustafa Kemal GÜMÜŞ, mkgumus@artvin.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-6373-5221>

Determination of Cu (II), Co (II), Fe (III) and Ni (II) ions by ICP-OES after solid-phase extraction of their Schiff complexes in water samples

Abstract

In this study, the removal of Co (II), Cu(II), Fe(III) and Ni(II) ions from the aqueous medium at a certain concentration added to the pure water samples was investigated. Firstly, 4-{2-hydroxy-4-methoxy-benzylidene-amino}-1,5-dimethyl-2-phenyl-1-H-pyrazole-3(2H)-one (Schiff base) was synthesized between 4-methoxysalicylaldehyde and 4-aminoantipyrine compounds. Synthesized Schiff base was transformed into metal complexes and the increase in absorptivity in the UV-vis region was determined. Then, solid phase extraction was performed to find the metal ion concentration that the complexes absorbed from the aqueous phase, and the metal ion concentrations remaining in the aqueous phase after the extraction were determined in mg/L level with ICP-OES. According to these results; optimum conditions for the complex for four metal ions; metal-ligand binding ratio (Job's method): 1/2, reaction time: 15 minutes, pH: 6.5, reaction temperature: 25 °C. In addition, the recovery method was applied separately for Co (II), Cu (II), Fe (III) and Ni (II) ions at a concentration of 0.25, 1.0 and 10 mg/L. The best yield was found to be 85.2% and 96.8% for solutions at 0.25 mg/L concentration.

Keywords: Heavy metal, Schiff base, ICP-OES, UV-Visible Spectrophotometer, Solid phase extraction, Aminoantipyrine, Salicylaldehyde.

1. Giriş

Çevre kirliliğine neden olan kirleticilerden biri de ağır metallerdir. Ağır metaller; düşük konsantrasyonlarda yüksek toksik etki gösterebilen metal grubunun ortak adıdır. Bu grup içerisinde periyodik tabloda yer alan kurşun, kadmiyum, demir, kobalt, çinko, civa, arsenik gibi 60'tan fazla metal sayılabilmektedir. Bu elementler doğada elementel halde bulunmayıp; sülfürleri, karbonatları ve silikatları şeklinde bulunurlar. Sulara taşınan ağır metallerin çok düşük konsantrasyonlara kadar seyrelmesi ve kısmen karbonat, sülfür, sülfat gibi iyonlarla tekrar bileşik oluşturması sonucu su tabanında çökme ve zenginleşme işlemi gerçekleşmektedir. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan suların ağır metal konsantrasyonu gittikçe artmaktadır [1]. Bu durum toprak kirliliğinde yüksek kirlenici potansiyeline sahip olan As, Cd, Cr, Hg, Cu ve Pb gibi metaller için de söylenebilir. Kirlenmiş sahalarda yer alan ağır metallerin bitki dokularında birikmesi sonucu gıda zincirinin son halkası olan canlı organizmalara kadar ulaşabilmesi bu yolla mümkün olmaktadır. Ancak bu durum ağır metallerin canlı organizmada toksik etki göstereceği anlamına gelmez. Bu sebeple ağır metalleri organizmada biyolojik proseslere katılma derecelerine göre; 1. tür ve 2. tür olarak iki sınıfa ayırabiliriz. 1. tür metaller: Besin yoluyla dışarıda alınan ve organizmanın yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için yapısında belirli konsantrasyonlarda bulunması gereken metaller (Zn, Cu, Fe gibi). 2. tür metaller: Canlı organizmanın yaşamsal faaliyetleri için gereksinim duymadığı, çok düşük konsantrasyonlarda bile

ciddi sağlık problemlerine yol açabilen (As, Hg, Cd gibi) metal türleri olarak tanımlanabilmektedir. Ekosistem üzerinde yaşamsal faaliyetlerin etkin ve elverişli olarak sürdürülebilirliği açısından bu toksik grubun sınır değerlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda hava, su ve toprak için limit değerler belirlenmiştir. Bu limit değerlerin belirlenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi spektroskopik yöntemler oldukça popüler olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda düşük konsantrasyonda yüksek toksik etki gösteren kirleticilerin tespitine yönelik olarak birçok n zenginleştirme metodu geliştirilmiştir. Bu metot türlerinden biride metal iyonunun organik yapıda bir reaktif ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonlarıdır. Oluşan bu kompleks ortamdaki matriksten rahatça izole edilebilecek ve zenginleştirilebilecektir. Bu amaçla kullanılan türevlendirme reaktifleri arasında ditiyonlar, ditiyokarbomatlar, hidrazonlar ve Schiff bazları (iminler) verilebilir.

Schiff bazları bir primer amin ile karbonil bileşiğinin karbonu arasında gerçekleşen kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşmaktadır. Oluşan bu yeni bileşiğin en karakteristik özelliği yapısında bir karbon-azot çift bağlından oluşan imin grubu (-C=N-) bulundurmasıdır. İlk defa 1869 yılında ‘‘Hugo Schiff’’ tarafından sentezlenen bu yapısının koordinasyon bileşiklerinde etkin olarak kullanımı 1930’lu yıllarda Preiffer ve arkadaşlarının kullanımı ile başlamıştır [2]. Schiff bazlarının fiziksel, kimyasal ve spektroskopik özellikleri incelendiğinde geçiş metalleri, lantanit ve radyoaktif elementlerle kararlı kompleks oluşturabilmekte özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu yapılar; iyon türüne bağlı olarak şelatlama ve görünür bölgede renkli kompleksler verebilmesi gibi spesifik özelliklerinden dolayı absorpsiyon, emisyon, kütle ve spektrofotometrik yöntemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4].

Chimpalee vd. yaptıkları çalışmada; Cu(II) iyonunun spektroskopik yöntemle belirlenmesine için, bis(asetilaseton)etilendiamin reaktifi kullanılarak M-(H₂AA)₂en kompleksine dönüştürmüş ve oluşturulan kompleksi sıvı faz ekstraksiyonla ayırarak spektrofotometrede 343, 370 ve 570 nm’de tayin etmişlerdir [5]. Dalman vd.; farmasotik ve biyolojik örneklerde yer alan Cu (II) iyonunun spektroskopik yöntemle belirlenmesi için 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etilimino}-bütan-2-on oksim kullanılarak M-(H₂mdo) kompleksine dönüştürmüş ve oluşturulan kompleksi spektrofotometre ile 570 nm’de mg/L düzeyinde tayin etmişlerdir [6]. Redd vd. yaptıkları çalışmada endüstriyel alaşımlarda bulunan Hg(II) iyonunun spektroskopik yöntemle belirlenmesi için diasetil monoksim izonikotinoilhidrazon (DMIH) kullanarak M-DMIH kompleksine dönüştürmüş ve spektrofotometre kullanılarak 351 nm’de mg/L düzeyinde tayin etmişlerdir [7]. Cesur [8]; su örneklerinde Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonlarını alevli atomik absorpsiyon (FAAS) ile belirlenmesine yönelik olarak fenilpiperazin ditiyokarbamat (KPPzDC) kullanarak M-KPPzDC kompleksine dönüştürmüş ve katı faz ekstraksiyon ile elde edilen türevi FAAS ile mg/L düzeyinde tayin etmiştir. Cheria vd. [9]; Th(IV) zltisinin ekstrakte edilmesi ve fotometrik yöntemle belirlenmesi için (E)-4-(2-hidroksifenil-imino)pentan-2-on (AcPh) kullanarak M-AcPh kompleksine dönüştürmüş ve oluşturulan kompleksi spektrofotometre ile 540 nm’de mg/L düzeyinde tayin etmişlerdir. Sun Rui vd. [10]; deniz suyu örneklerinde bulunan Cd(II) iyonunun Atomik floresenans spektrometre ile belirlenmesine yönelik olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC), sodyum

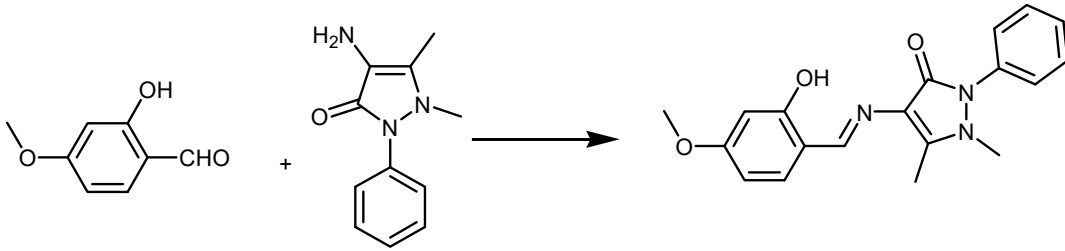
dimetil ditiyokarbamat (DMDTC), amonyum dibütül ditiyofosfat (DBDTP) ve sodyum dietil ditiyofosfat (DEDTP), sodyum dietil ditiyokarbamat (DDTC) reaktifleri kullanılarak komplekslerine dönüştürmüş ve elde edilen türevi AFS ile $\mu\text{g/L}$ düzeyinde tayin etmişlerdir.

Bu çalışmada öncelikli olarak metal iyonlarına bağlanabilen bir Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazı; 4-aminoantipirin ile 4-metoksisalisilaldehit (2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit) arasında asit katalizörlüğünde gerçekleşen kondenzasyon tepkimesi sonucu 4-{2-hidroksi-4-metoksi-benziliden-amino}-1,5-dimetil-2-fenil-1-*H*-pirazol-3(2*H*)-on olarak elde edilmiş ve sulu ortamda farklı derişimde hazırlanan metal iyonları ile komplekslerine dönüştürülmüştür. Elde edilen komplekslerin kararlı yapılarını oluşturmak için pH etkisi, reaksiyon süresi, ekstraksiyon yöntemi, metal ligant bağlanma oranı (Job's metodu) gibi parametreler araştırılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlara göre katı faz ekstraksiyon için C_{18} silika tabanlı (ODS) bir mikrokolon hazırlanmıştır. Mikrokolondan farklı derişimlerde metal iyon çözeltileri geçirilmiş ve kolonda absorplamadan kalan çözeltiler ICP-OES ile ölçülerek her bir iyonun absorbans verimi ve absorbans kapasitesi ayrı ayrı tespit edilmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

2.1 Schiff bazının sentezlenmesi

0.152 g (1 mmol) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit ve 0.203 g (1 mmol) 4-aminoantipirin tartılarak reaksiyon kabına konulmuştur. Bu karışımın üzerine 2 mL etanol, katalizör olarak 1 damla asetik asit ilave edilerek "Anton Paar Monowave 300 monomode" sentez reaktöründe $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 dakika mikrodalga ışınmasına maruz bırakılmıştır. Reaksiyonun takibi ince tabaka kromatografisi (TLC) yardımıyla yapılmıştır. Ürünün kristanlenmesi için buzdolabında bir gün bekletilmiştir. Elde edilen sarı renkli katı madde süzgeç kağıdından süzülerek ayrılmış ve soğuk etanolle (2 mL) yıkanmıştır. Schiff bazının sentez reaksiyonu Şekil 1. de gösterildiği gibidir.



Şekil 1. Schiff bazının elde edildiği sentez reaksiyonu.

Sentezlenen Schiff bazının yapı karakterizasyonu için NMR, FTIR ve Elementel analizleri yapılmıştır. ^1H NMR analizi için Schiff bazından 10 mg tartılarak NMR tüpüne aktarılmış ve üzerine 1 mL kloroform-*d* eklenerek tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ardından "Nanalysis nmready 60 MHz Benchtop Spectrometer" NMR cihazına yerleştirilen numunenin proton ^1H NMR spektrumu alınmıştır. FTIR analiz için Schiff bazından 20 mg tartılarak havada toz haline getirilmiş ve "Shimadzu IR Prestige-21" FTIR cihazı ve ATR ataçmanı kullanılarak $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasında spektrum taraması yapılmıştır. Elementel analiz için Schiff bazından 20 mg tartılarak kalay kapsüle yerleştirilmiş ve preslenmiştir. Numune "Vario MACRO Cube:

Elemental Analyzer” cihazında oto örnekleyiciye yüklenerek 1100 C° yakılmış ve C, H ve N oranı yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

2.2 Metal-Schiff bazı kompleksinin oluşturulması

Metal-Schiff bazı kompleksinin oluşturulması için 2×10^{-4} M 100 mL (% 8’lik metanol-su karışımı) Schiff bazı ve 2×10^{-4} 100 mL metal iyonu içeren sulu faz stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözeltinin 550-300 nm arasında temel UV-Gör spektrum taraması yapılarak en yüksek absorbans şiddetlerini veren dalga boyu belirlenmiştir. Daha sonra hazırlanan her bir metal iyonu ve Schiff bazı çözeltisinden eşit hacimlerde alınarak bir behere aktarılmış ve 250 rpm’de 5 dakika karıştırılarak renkli metal-Schiff bazı kompleksi oluşturulmuştur. Oluşturulan komplekslerin 550-300 nm arasında spektrum taraması yapılarak dalga boyu ve absorbans şiddetlerindeki değişim belirlenmiştir. Ardından kompleks kararlılığını artırmak amacıyla optimizasyon işlemlerine geçilmiştir.

2.3 Optimizasyon çalışmaları

Metal-ligant bağlanma oranı (Job’s Metodu), pH etkisi, sıcaklık etkisi, ekstraksiyon türü ve reaksiyon süresi temel parametreler olarak belirlenmiştir. Metal-ligant kompleksleri arasında sıralamada en yüksek absorbans şiddeti gösteren Cu(II) iyonu olmuştur. Bu iyon çözeltisi üzerinden optimizasyon deneyleri yapılarak diğer metal iyonlarına uygulanmıştır.

2.3.1 Metal-Ligant bağlanma oranının tespiti

Metal-Schiff bazı kompleksinin bağlanma oranının tespiti amacıyla Job’s metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre; Schiff bazı ile metal iyonu derişiminin toplamı sabit kalmak koşulu ile çözeltilerin hacimleri değiştirilerek oluşturulan komplekslerin absorbans şiddetleri ölçülmüştür. Schiff bazının değişen hacimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek yapıya ait en uygun bağlanma oranı tespit edilmiştir.

2.3.2 pH etkisi

Kompleks kararlılığı üzerine pH etkisini belirlemek için pH değerleri sırası ile 4, 5, 6 ve 6.5 olarak ayarlanmıştır. Bu pH değerinde hazırlanan her bir çözelti için, UV spektrofotometrede referans su’ya karşı 550-300 nm arasında spektrum taraması yapılmış ve maksimum absorbans şiddetini veren değer tespit edilmiştir.

2.3.3 Reaksiyon süresi

Metal-Schiff bazı kompleksinin kararlı bir yapıya dönüştüğü reaksiyon süresini belirlemek için, hazırlanan kompleks çözeltisinden 100 mL alınarak bir behere aktarılmış ve manyetik karıştırıcı ile 250 rpm’de karıştırılmaya başlanmıştır. Ardından çözeltiden 15 dakikalık periyotlarla bir saat boyunca örnekler alınmış ve spektrofotometre ile suya karşı 415 nm’de absorbans değeri ölçülmüştür.

2.3.4 Ekstraksiyon yöntemi

Oluşturulan metal-Schiff bazı kompleksinin inorganik safsızlıkların uzaklaştırılabilesi ve en iyi verimle absorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla katı ve sıvı ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır.

2.3.4.1 Sıvı-Sıvı ekstraksiyon

Metal-Schiff bazı kompleksinin ekstraksiyon öncesi absorbans şiddetlerinin belirlenmesinin ardından, sıvı ekstraksiyon için kloroform, diklorometan, *n*-hekzan,

dietil eter seçilmiştir. Belirlenen bu çözümler ile gerçekleştirilen kademeli sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi sonrası organik faza geçen ve su fazında kalan kompleksin absorpsiyon şiddetleri 550-300 nm arasında spektrofotometre ile ölçülerek absorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

2.3.4.2 Katı-Sıvı ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon için silika tabanlı mini bir kolon hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda silika (C₁₈) tartılarak cam damlalıktan yapılmış olan bir cam kolon içerisine yerleştirilmiştir. Hazırlanmış olan kolon deiyonize su, etanol ve tekrar deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra her bir metal-Schiff bazı kompleksi uygun derişimlerde hazırlanarak silikakolondan geçirilmiştir. Ardından kolonda tutulan her metal-Schiff bazı bileşiği düşük hacimde metanol ile geri alınmıştır. Geri alınan çözeltinin 550-300 nm arasında spektrum taraması yapılarak ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır. Çözeltinin geri alınmasında sırası ile metanol, etanol, kloroform, dietil eter ve *n*-hekzan kullanılmıştır.

2.3.5 Absorpsiyon denemeleri

Absorpsiyon denemeleri için sentezlenen Schiff bazından sırası ile 5 mg, 10 mg, 20 mg ve 40 mg tartılmış ve 250 mg silika malzeme ile karıştırılarak katı faz ekstraksiyonda kullanılan mikro kolonlar hazırlanmıştır.

2.3.5.1 Giderim verimi

Giderim veriminin hesaplanması için kontrol numunesi olarak Schiff bazı içermeyen silika mikro kolon ve farklı miktarlarda Schiff bazı içeren silika mikro kolonlar hazırlanmıştır. Sırası ile 5 mL su, metanol ve tekrar su geçirilerek kolonların şartlanması sağlanmıştır. Ardından başlangıç derişimi 0.25 M, 1.0 M ve 10 M olarak hazırlanan Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Fe(III) karışımları mikrokolonlara belirli hacimlerde yüklenmiş ve kolonda tutunmadan kalan metal iyonları derişimleri ICP-OES ile ölçülerek belirlenmiştir. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre ekstraksiyon öncesi ve sonrası datalar aşağıdaki bağıntı kullanılarak yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = (C_o - C_e) * 100 / C_o \quad (1)$$

C_o: Başlangıç konsantrasyonu

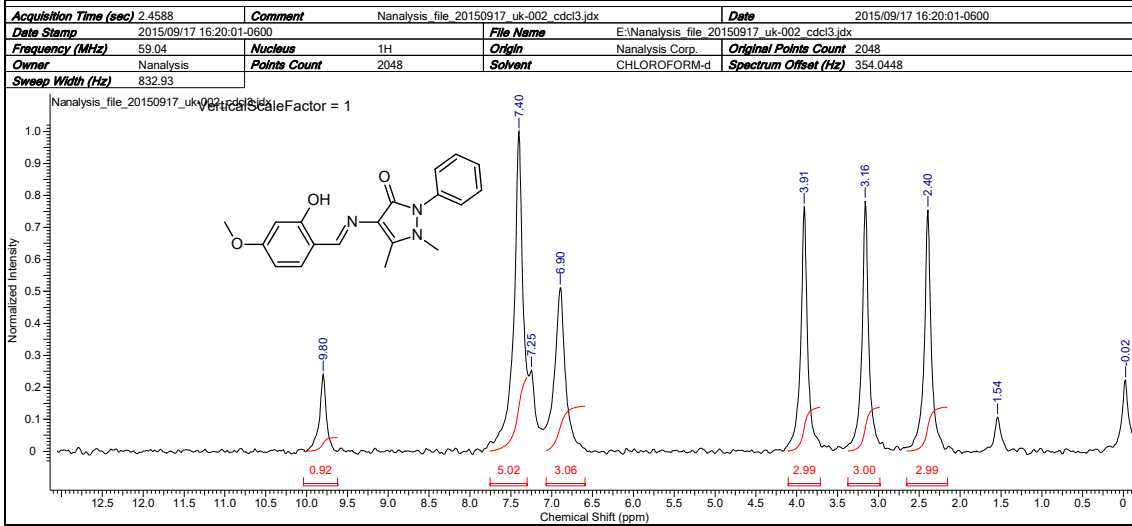
C_e: Ekstraksiyon sonrası konsantrasyon

3. Sonuçlar ve tartışma

3.1 Schiff bazı sentezinin kalitatif tayini

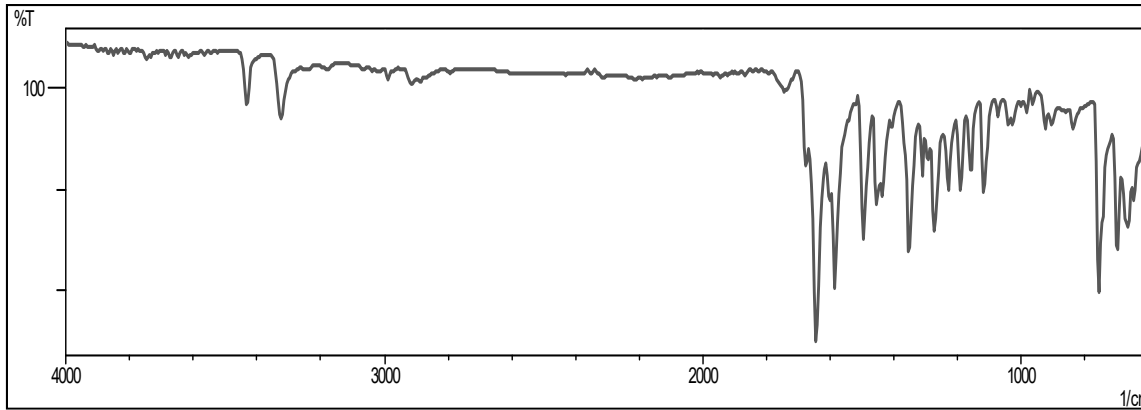
3.1.1 Schiff bazının NMR spektrumu

Şekil 2'deki ¹H NMR spektrumunda; 2.40 ppm deki pik karbona bağlı metil grubu hidrojenlerini, 3.16 ppm deki pik azota bağlı metil grubu hidrojenlerini ve 3.91 ppm deki pik oksijene bağlı metil grubu hidrojenlerini göstermektedir. Ayrıca 7.40 ve 6.90 ppm deki aromatik halka hidrojenlerini ve 9.80 ppm deki pik hidroksil grubu protonunu göstermektedir. Bu spektruma göre Schiff bazının yapısı ile NMR spektrumunun verileri örtüşmektedir.

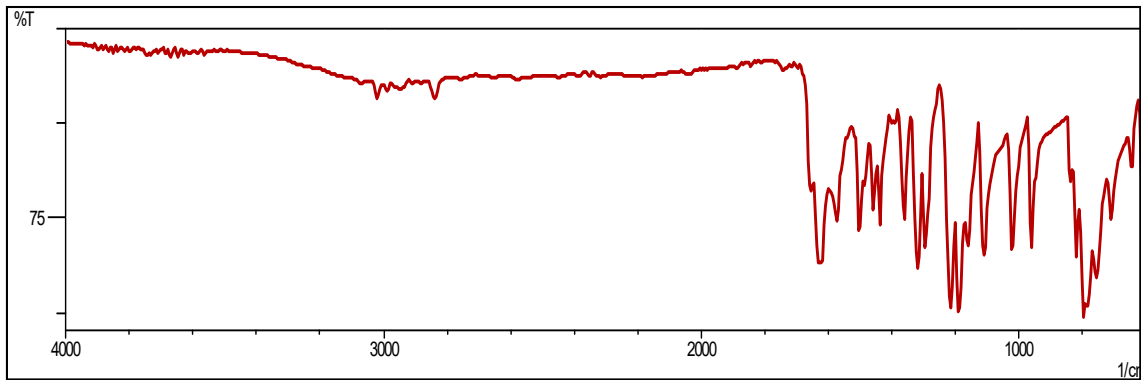
Şekil 2. Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

3.1.2 Schiff bazının FTIR spektrumu

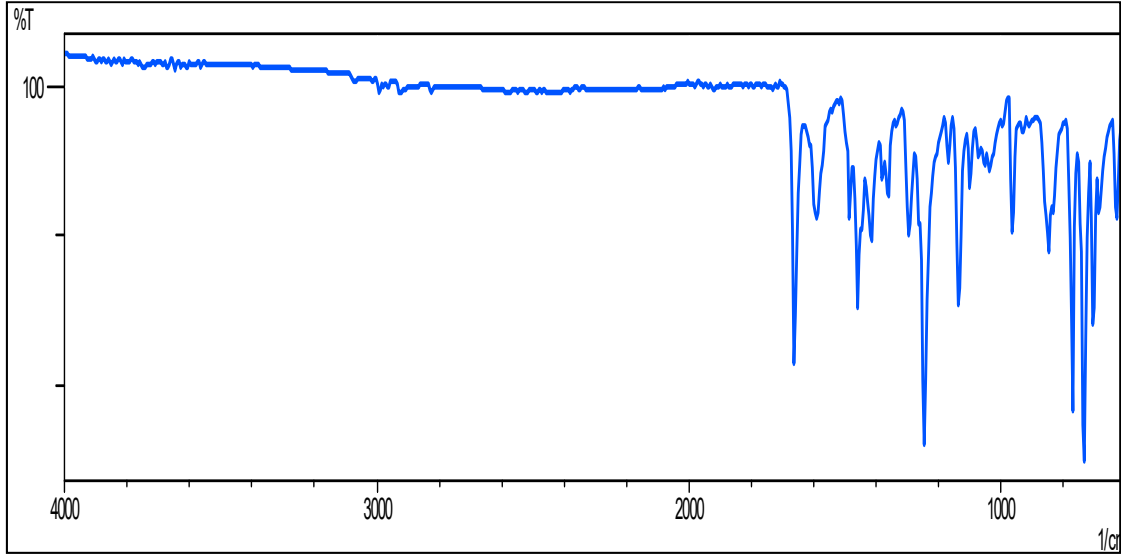
FTIR ölçümleri için yapılan çalışmada, sentez öncesi başlangıç maddeleri ve sentez sonrası ürüne ait IR spektrumu alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Sonuçlara ait spektrumlar Şekil 3, 4, ve 5’de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3. 4-Aminoantipirine ait IR spektrumu.



Şekil 4. 2-Hidroksi-4-metoksibenzaldehit’e ait IR spektrumu.



Şekil 5. Schiff bazına ait spektrumu IR.

Şekil 3’de 4-aminoantipirinin yapısında yer alan ve primer aminlerde 3300-3500 bandında gözlenen N-H gerilme bandı, aktif karbonil grubunun kondenzasyonu ile Schiff bazına dönüştüğü için Şekil 5’de çekilen IR spektrumunda gözlenmemektedir. Ayrıca Şekil 5’de 1600 cm^{-1} civarında imin (C=N) bandı gözlenmektedir. Bu bilgiler ışığında, IR spektrumu ile elde edilen spektrumlara göre yapının sentezlendiği görülmektedir.

3.1.3 Schiff Bazının Elementel analizi

Sentezlenen Schiff bazının kantitatif tayini element analiz ile hesaplanan deneysel sonuçlar Chem draw programı kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

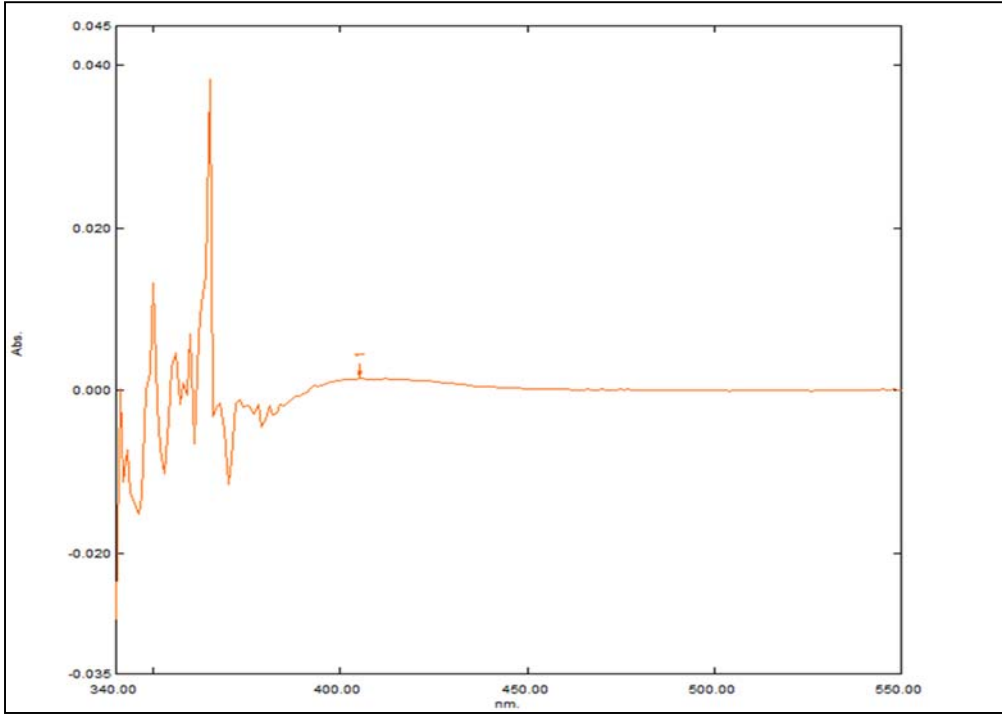
Çizelge 1.Sentezlenen Schiff bazının elementel analiz sonuçları.

Sentezlenen Schiff Bazı ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$)	Teorik Sonuçlar	Deneysel Sonuçlar
	C(%): 67,74	C(%): 66,52
N(%): 12,46	N(%): 11,64	
H(%): 5,68	H(%): 6,15	

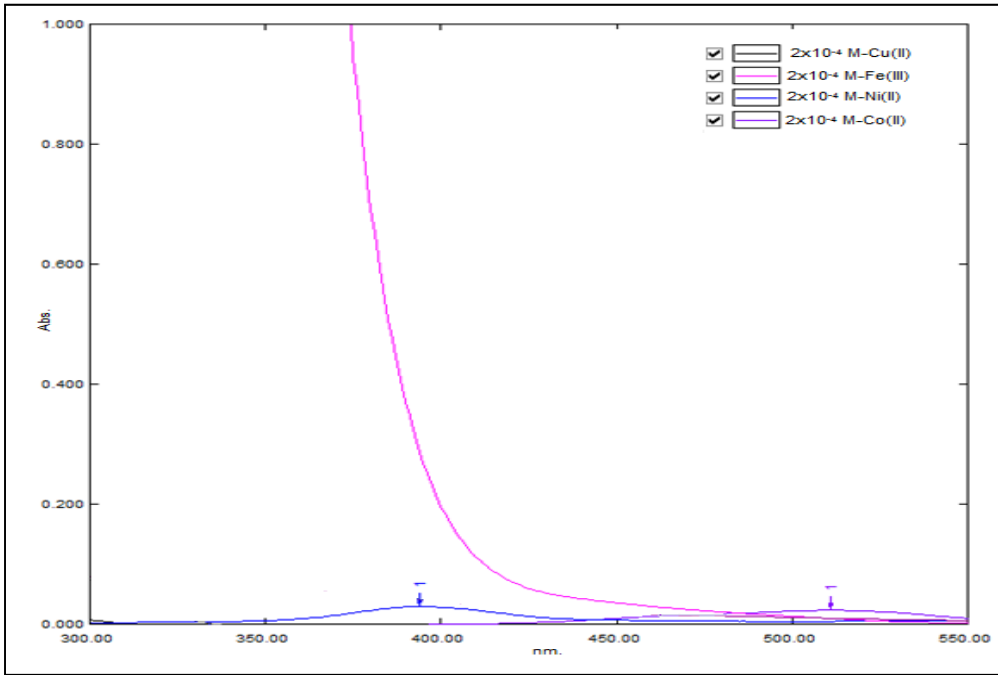
Elde edilen sonuçlara göre teorik hesaplamalar deneysel verilerle örtüşmektedir.

3.2 Schiff bazı ve sulu faz metal iyonlarının UV-Gör spektrum taramaları

Schiff bazı ve sulu faz metal iyonları için hazırlanan 2×10^{-4} M olan standart çözeltilerin kör çözeltiliye karşı (deiyonize su) UV-Gör spektrum taramaları yapılarak absorbans şiddetleri belirlenmiştir.



Şekil 6. Schiff bazının 550-330 nm arası spektrumu.

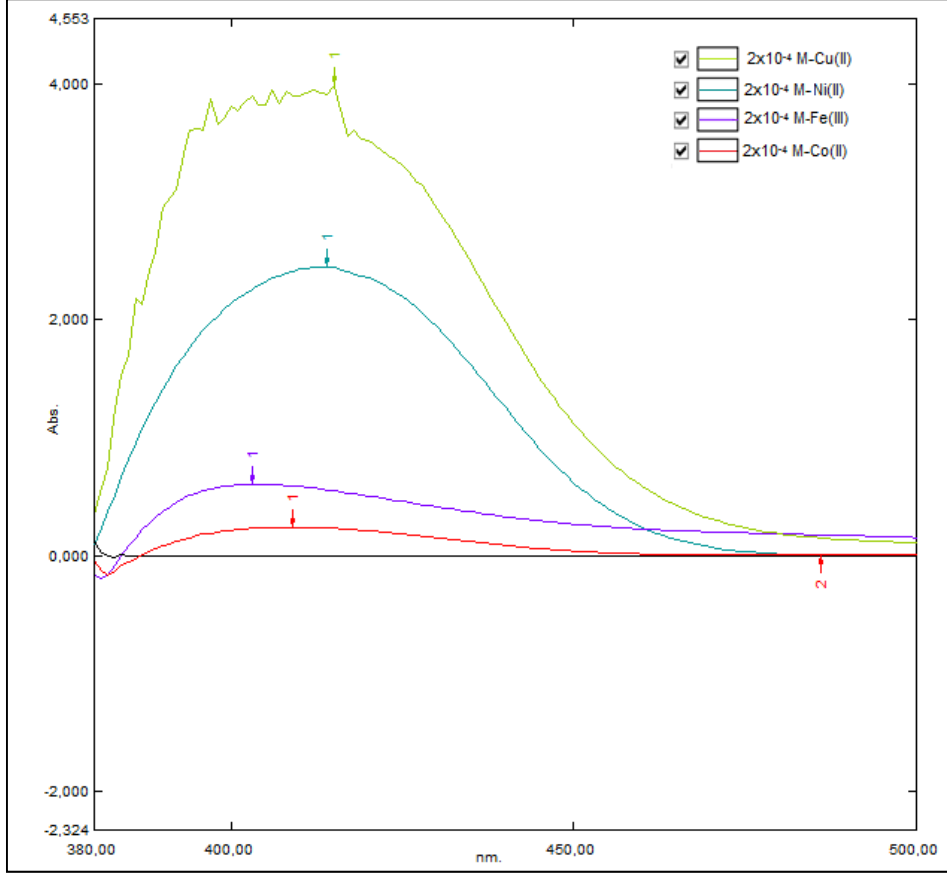


Şekil 7. Metal iyonlarının 550-330 nm arası spektrumu.

Şekil 6 Schiff bazı ve şekil 7 metal iyonlarının 550-300 nm arası spektrum grafiği incelendiğinde; görünür bölge absorbans değerlerinin, Fe(III) iyonu hariç oldukça düşük olduğu görülmektedir.

3.3 Kompleksin absorbands şiddetine ekisi

Sulu faz metal çözeltilerinin görünür bölge absorbandslarını artırmak için Schiff bazı metal iyonu arasında gerçekleştirilen bağlanma sonucu 550-300 nm arasında değişen absorbands değerleri şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Metal-Schiff bazı kompleksinin 500-380 nm arası spektrumu.

Şekil 8’de metal-Schiff bazı kompleksinin görünür bölge absorbands şiddetlerinde değişim açıkça görülmektedir. Bu değişim grafiksel olarak incelendiğinde en yüksek absorbands şiddeti 414 nm olarak belirlenmiş olup sıralama Cu(II) > Ni(II) > Fe(III) > Co(II) şeklindedir.

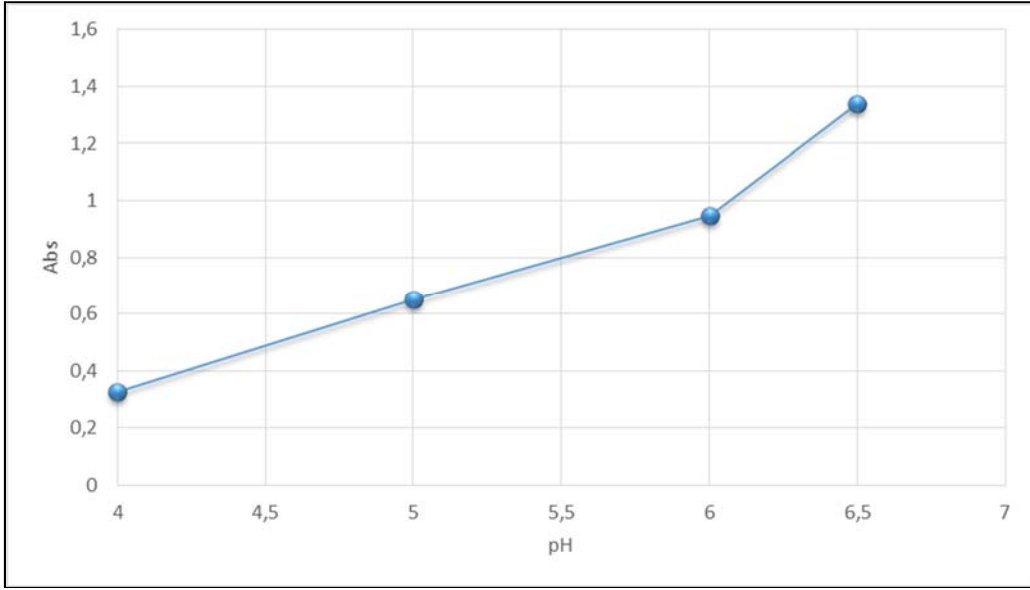
3.4 Optimizasyon çalışmaları

3.4.1 Metal-Ligant bağlanma oranı

Metal-Schiff bazı komplekslerinin stokiometrik olarak birleşme oranını belirlemek için Job’s metodu kullanılmıştır. UV-Gör spektrofotometre ile 414 nm’de alınan spektrum sonuçlarına göre metal-ligant bağlanma oranı 1/1 olarak bulunmuştur.

3.4.1 pH etkisi

Cu(II) iyonu ile Schiff bazı arasında oluşan kompleksleşme reaksiyonun için en yüksek absorbands şiddeti pH 6.5’de elde edilmiştir.

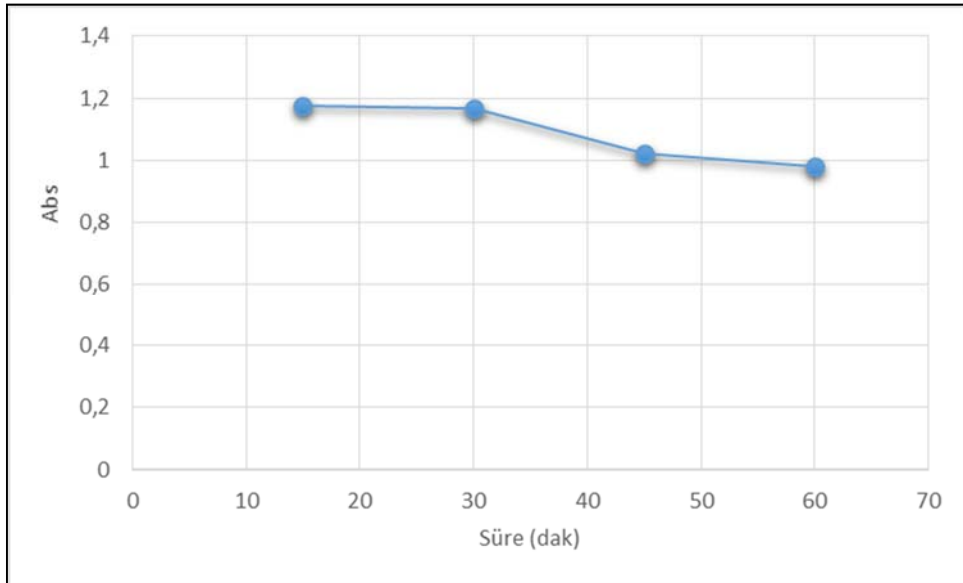


Şekil 9. Metal-Schiff bazı kompleksinin pH-Abs değişim grafiği.

Grafikten görüldüğü üzere ortam bazikliği arttıkça metal-Schiff bazı kompleksinin kararlılığı artmaktadır. Ancak bu durum metal iyonlarının bazik ortamda hidroksitleri şeklinde çökebilmesine yol açacağından maksimum pH değeri 6.5 ile sınırlı tutulmuştur.

3.4.2 Reaksiyon süresi

Reaksiyon süresinin tespiti için metal-Schiff bazı kompleksinin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişimler incelenmiştir. Şekil 10'da metal ile Schiff bazı çözeltilisinin karıştırılması sonucu metal-Schiff bazı kompleksinin hemen oluştuğu ve 30 dakika boyunca kararlı bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 10. Kompleks oluşumuna zamanın etkisi.

3.4.3 Ekstraksiyon yöntemi

3.4.1 Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulamalarında metal-Schiff bazı kompleksinin organik çözücünün polaritesine göre farklı absorbans verimleri ile geri kazanım sağladığı görülmüştür. Çizelge 2’de görüldüğü üzere elde edilen kompleksin polar yapıda olan kloroform ve diklorometan fazına kolaylıkla geri alınabildiği buna karşın apolar yapıda olan *n*-hekzan ile düşük polar yapıdaki dietil eter fazına geri alınmadığı görülmektedir.

Çizelge 2. 1×10^{-4} M 1 mL standart metal çözeltileri kullanılarak oluşturulan kompleksin sıvı-sıvı ekstraksiyon verimleri.

Metal İyonu	Ekstraksiyon Verimleri (%)			
	Diklorometan	Kloroform	Dietil eter	<i>n</i> -Hekzan
Cu ²⁺	43.7	43.2	0.7	0.1

* n= 3 (ekstraksiyon tekrarı)

3.4.2 Katı-Sıvı ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarında sentezlenen Schiff bazına nüfuz eden seçici metal iyonlarının kütle transferi ile aktarılması için hazırlanan mikrokolondan sırası ile 1'er mL deiyonize su, metalol ve tekrar deiyonize su geçirilerek kolon şartlandırılmıştır. Ardından oluşturulan sulu faz metal kompleksinden 1 mL alınarak kolona yüklenmiş ve basamaklı olarak sırası ile 1mL metanol, etanol, *n*-hekzan ve dietileterle geri alınmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda apolar yapıda olan *n*-hekzan ve düşük polariteye sahip dietil eterle geri kazanım yapılamadığından çalışmaya metanol ve etanol üzerinden devam edilmiştir.

Çizelge 3. 1×10^{-4} M 1 mL standart metal çözeltileri kullanılarak oluşturulan kompleksin katı-sıvı ekstraksiyon verimleri.

Metal İyonu	Ekstraksiyon Verimleri (%)	
	Etanol*	Metanol*
Cu ²⁺	55.2	87.3

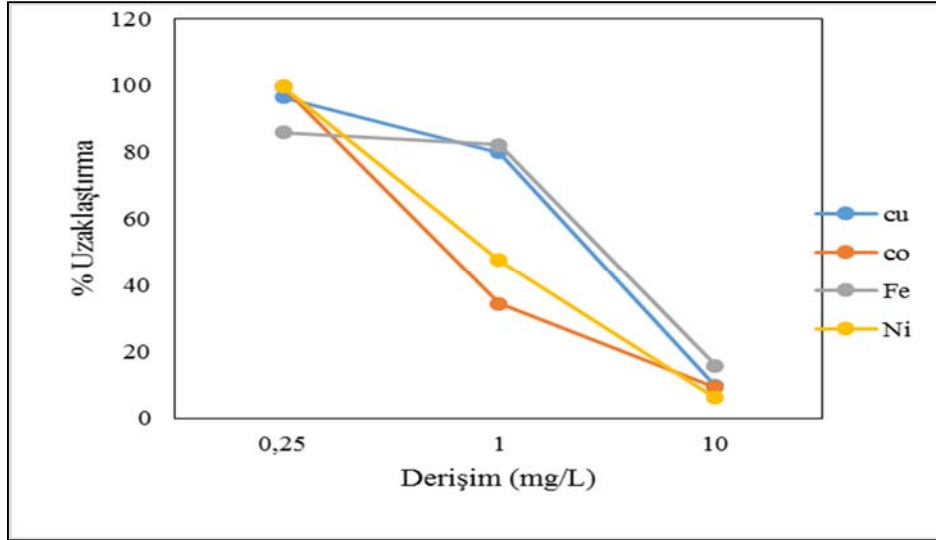
* n= 3 (ekstraksiyon tekrarı)

Yapılan sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon işlemleri sonucunda metanol ile yapılan basamaklı katı-sıvı ekstraksiyon işlemi en yüksek ekstraksiyon verimine sahiptir

3.5 Adsorpsiyon denemeleri

3.5.1 Giderim verimi

Katı-sıvı ekstraksiyon için 0.25 M, 1.0 M ve 10 M olarak hazırlanan Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Fe(III) karışımlarının mikro kolonda tutunma ve absorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla ICP-OES ile ölçüm sonuçları şekil 11 ve çizelge 4’de görülmektedir.

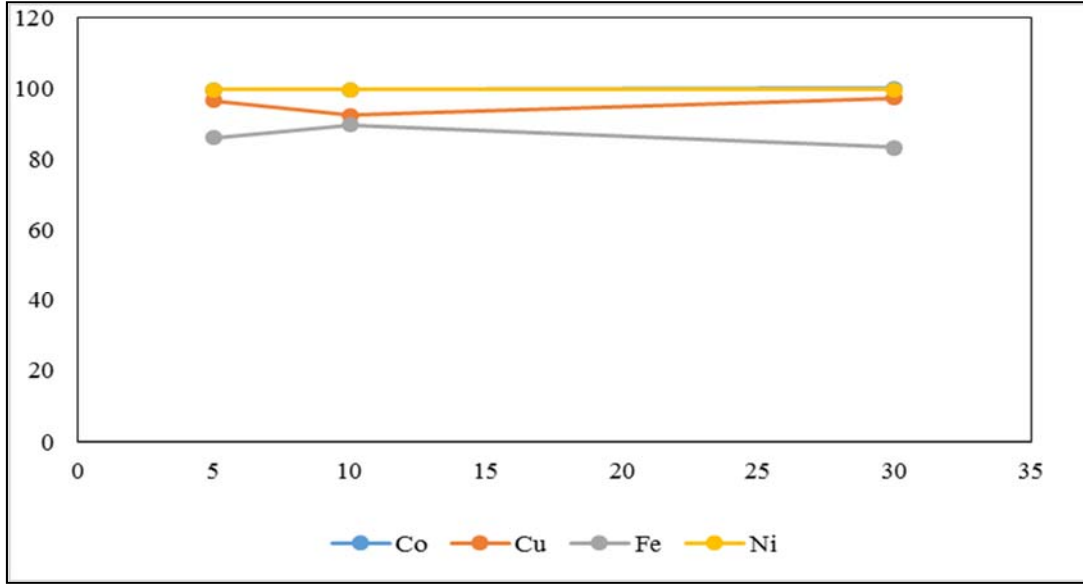


Şekil 11. Metal Konsantrasyonunun adsorbent verimine etkisi.

Çizelge 4. Farklı derişimelerde hazırlanan metal iyonlarının adsoprsiyon verimleri.

Elem ent adı	Absorbent konsantrasyonu (mg/L)	(a) CP-OES Ölçüm Sonuçları* (Analit)	(%) Uzaklaştırma	ICP-OES Ölçüm Sonuçları (Kontrol)
Co ²⁺	0.25	0.001	99.6	0.247
Co ²⁺	1	0.656	34.4	0.985
Co ²⁺	10	9.267	9.3	9.828
Cu ²⁺	0.25	0.052	96.5	0.263
Cu ²⁺	1	0.052	80.0	1.053
Cu ²⁺	10	9.517	4.8	10.726
Fe ³⁺	0.25	0.215	86.0	0.260
Fe ³⁺	1	0.177	82.3	1.046
Fe ³⁺	10	8.422	15.8	10.302
Ni ²⁺	0.25	24.90	99.6	0.251
Ni ²⁺	1	0.524	47.6	1.002
Ni ²⁺	10	9.406	5.9	9.992

*n=3 (ICP-OES ile numune tekrarı)



Şekil 12. Adsorban miktarının absorbans verimine etkisi.

Çizelge 5. Schiff bazının sabit derişimde (0.25 M) metal konsantrasyonuna etkisi.

Schiff Bazı miktarı (mg)	Element Adı			
	Co ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺
5	99.6	96.5	86.0	99.6
10	99.6	92.3	89.6	99.4
20	99.9	97.2	83.2	99.8

Şekil 11 ve çizelge 4’de görüldüğü üzere eşitlik (1) ile hesaplanan absorbans verimleri (q_e) metal konsantrasyonu artıkça azalma göstermektedir. Metal konsantrasyonu 0.25 mg/L olarak hazırlanarak uygulanan katı faz ekstraksiyon işlemi için verim % 90’nın üzerinde iken derişimin 10 mg/L kadar çıkarılması ile absorbans verimi % 10’nun altına düşmektedir. Bu durum adsorbent ile metal iyonu arasındaki kondenzasyon reaksiyonun belirli yüzeylerde ve belli konsantrasyonlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca şekil 12 ve çizelge 5’de görüldüğü gibi 0.25 mg/L derişime sahip metal iyonu çözeltileri için adsorbent miktarlarının 5 mg ile 20 mg arasında değiştirilmesi adsorpsiyon kapasitesinde anlamlı bir değişime neden olmamıştır. Bununla birlikte 1.0 M ve 10 M çözeltilerle tekrarlanan çalışmalarda şekli 11’deki sonuçlarla paralellik göstermektedir. Bu durum konsantrasyon artışına bağlı olarak metal iyonu derişimleri için belli bir doygunluk seviyesinin olduğunu göstermektedir.

3.5.2 Adsorpsiyon izotermi

Schiff bazı metal komplekslerinin katı faz ekstraksiyon kolonundaki adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla kullanılan Langmuir ve Freundlich eşitlikleri için sabitler belirlenmiştir.

Langmuir izotermi için 0.25 mg/L derişiminde Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Ni(II) için sırasıyla C_e/q_e oranının C_e ’ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafiğin eğiminden q_{max} ve kesiminden K_L değeri hesaplanmıştır.

Freundlich izotermi için 0.25 mg/L derişiminde Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Ni(II) için sırasıyla $q_e = K_f \cdot C_e^n$ bağıntısının logaritmik olarak uygulanması sonucu, $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafiğin eğiminden $1/n$ değeri ve kesiminden $\log K_f$ değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler çizelge 6'de gösterilmektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen sabitler ve adsorbans kapasitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar çizelge 6'da görülmektedir.

Çizelge 6. Langmuir ve Freundlich izotermi için yapılan çalışmalar.

Yapılan çalışmalar	Tayin Edilen İyonlar	Langmuir İzoterm İzoterm sabitleri			Freundlich İzoterm sabitleri		
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Ceglowski vd. [11]	Cu^{2+}	81.72 ± 0.37	0.068 ± 0.010	0.999	7.79 ± 2.98	0.40 ± 0.09	0.813
	Cd^{2+}	157.25 ± 1.41	0.031 ± 0.010	0.999	13.01 ± 4.37	0.37 ± 0.06	0.868
	Cr^{3+}	29.97 ± 2.95	0.010 ± 0.004	0.953	2.05 ± 0.26	0.39 ± 0.03	0.976
	Ni^{2+}	67.45 ± 2.55	0.013 ± 0.004	0.992	3.71 ± 1.03	0.43 ± 0.06	0.920
	Co^{2+}	71.29 ± 1.98	0.026 ± 0.011	0.996	7.57 ± 1.68	0.34 ± 0.05	0.913
Dursun ve Köysüren [12]	Ni^{2+}	0.548	-0.833	0.899	3.221	-1.111	0.897
	Co^{2+}	1.839	-0.437	0.702	10.86	-1.884	0.697
Hussein vd. [13]	Co^{2+}	70.47	0.20	-	-	-	-
	Fe^{3+}	63.49	0.26	-	-	-	-
Monier vd. [14]	Cu^{2+}	124 ± 1	0.551	0.899	3.221	-1.111	0.897
	Cd^{2+}	84 ± 2	-0.437	0.702	10.86	-1.884	0.697
Ji vd. [15]	Cu^{2+}	28.57	0.086	0.998	8.2	0.23	0.962
	Ni^{2+}	16.95	0.039	0.996	3.3	0.30	0.812
Yavuz vd. [16]	Mn^{2+}	0.446	0.067	-	-	-	-
	Co^{2+}	1.470	0.108	-	-	-	-
	Ni^{2+}	1.669	0.112	-	-	-	-
	Cu^{2+}	10.787	0.155	-	-	-	-
Yapılan Çalışma	Co^{2+}	0.084	1.44	0.827	1.049	0.894	0.9965
	Cu^{2+}	1.032	43.77	0.999	0.926	0.021	0.619
	Fe^{2+}	0.309	16.32	0.998	5.597	0.756	0.994
	Ni^{2+}	0.836	18.51	0.999	0.979	0.096	0.995

Denge adsorpsiyon izotermi için çözücüler ve adsorbans arasındaki davranışları açıklamada oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca bu izoterm modelleri adsorpsiyon bölgesinin tek basamakta olup olmadığı, homojen veya heterojen bir dağılım sahip olup olmadığı hakkında fikir vermektedir. Bu bilgiler ışığında yapılan çalışma sonucu çizelge 6'da elde edilen veriler regresyon değerlerin 1'e yakın olduğu Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu izoterm modeli; yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbans ile özdeş adsorpsiyon bölgelerine sahip eş enerjili yüzeylerin tek basamakta bir molekülü adsorpsiyonundan hareket ettiği varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca tek tabaka adsorpsiyon için yüksek K_L değerleri yüksek afinite ile adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir [17].

Sonuç olarak; 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (4-metoksisalisilaldehit) ve 4-aminoantipirinin kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazının, Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırılmada etkin bir adsorban olarak kullanılabileceği deneysel verilerle desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I. **İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Dergisi**, 136, 47-53, (2003).
- [2] Patai, S., Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. **Wiley**, 238-247, (1970).
- [3] Posokhov, Y., Kuş, M., Biner, H., Gümüş, M. K., Tuğcu, F. T., Aydemir, E., Kaban, S., İçli, S. Spectral properties and complex formation with Cu²⁺ ions of 2-and 4-(N-arylimino)-quinolines. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 161(2-3), 247-254, (2004).
- [4] Avcibasi, N., Posokhov, Y., Ocakoglu, K., Varlikli, C., Kus, M., Türkmen, G., Gumus, M. K., Tugcu, F. T., Aydemir, E., Kaban, S. Spectrophotometric Determination of Cu²⁺ with Quinolinyl Derivative in Organic and Aqueous Solutions. **Asian Journal of Chemistry**, 19(3), 1930, (2007).
- [5] Chimpale N., Chimpalee D., Keawpasert P., Burns D. T., Flow injection extraction spectrophotometric determination of nickel using bis (acetylacetone) ethylenedimine. **Analytica Chimica Acta**, 408, 123-127, (2000).
- [6] Dalman O., Tufekci M., Nohut, S., Guner S., Karabocek S., Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)-(ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime), **Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis**, 27,183-189, (2002).
- [7] Reddy G. C., Devanna N., Chandrasekhar K. B., Derivative spectrophotometric determination of mercury (II) using diacetyl monoxime isonicotinoyl hydrazone (DMIH), **International Journal of Chemistry**, 3(2), 227-232, 2011.7
- [8] Cesur H., Determination of manganese, copper, cadmium and lead by FAAS after solid-phase extraction of their phenylpiperazine dithiocarbamate complexes on activated carbon, **Turkish Journal Of Chemistry**, 27,307-314, (2003).
- [9] Cheira, M. F., Orabi, A. S., Hassanin, M. A., Hassan, S. M., Solvent extraction of thorium (IV) from chloride solution using Schiff base and its application for spectrophotometric determination., **Chemical Data Collections**, 13, 84-103, (2018).
- [10] Sun, R., Ma, G., Duan, X., Sun, J., Determination of cadmium in seawater by chelate vapor generation atomic fluorescence spectrometry., **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 141, 22-27, (2018).
- [11] Ceglowski, M., Schroeder, G., Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions., **Chemical Engineering Journal**, 263, 402-411, (2015).
- [12] Dursun, Ş., Köysüren H. N. U., Sudan kurşun ve nikel iyonlarının *Verbascum cheiranthifolium* L. materyali ile giderimi., **Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.**, 29, 3, 569-577, (2014).
- [13] Hussein, M. A., Marwani, H. M., Alamry, K. A., Asiri, A. M., El-Daly, S. A., Surface selectivity competition of newly synthesized polyarylidene (keto amine)

- polymers toward different metal ions, **Journal of Applied Polymer Science**, 131,19, (2014).
- [14] Monier, M., Ayad, D. M., Abdel-Latif, D. A. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff's base, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 94, 250-258, (2012).
- [15] Ji, F., Li, C., Tang, B., Xu, J., Lu, G., Liu., P. Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution, **Chemical Engineering Journal**, 209, 325-333, (2012).
- [16] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, **Water Research**, 37(4), 948-952. (2003).
- [17] Oo, C. W., Osman, H., Fatinathan, S., Zin, M. A. M. The Uptake of Copper (II) Ions by Chelating Schiff Base Derived from 4-Aminoantipyrine and 2-Methoxybenzaldehyde, **International Journal of Nonferrous Metallurgy**, 2(01), 1. (2013).