

İzonitrosoasetofenon Antranolhidrazin ile Modifiye Edilmiş Silika Jel Kullanılarak Cu(II) İyonunun Zenginleştirilmesi

Gülşen GÜVEN¹, Hakan Can SÖYLEYİCİ²

ÖZET: Bu çalışmada, oldukça seçici ve etkin bir adsorban olan izonitrosoasetofenon antranolhidrazin ile modifiye edilmiş silika jel hazırlanmış ve su örneklerinden Cu²⁺ iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi için uygulanmıştır. Cu²⁺ iyonu ve diğer metal iyonları İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi ile tayin edilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının kantitatif geri kazanımı üzerine pH, adsorban miktarı, örnek hacmi, eluent hacmi, eluent türü vb. analitik parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Cu²⁺ iyonlarının geri kazanımı üzerine bazı alkali, toprak alkali, metal iyonlarının ve anyonların etkileri de incelenmiştir. Cu²⁺'ın adsorpsiyonu için optimum pH değeri pH 5'dir. Cu²⁺ için 2 mL 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi kantitatif elüsyon için uygun bulunmuştur. Cu²⁺ için gözlenebilir sınıırı 0.265 µg L⁻¹, tayin sınıırı 0.803 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon davranışı, Freundlich izotermine göre Langmiur izotermine daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Cu²⁺ iyonunun tayininde metodun doğruluğunu göstermek için sertifikalı referans madde (yer altı suyu-BCR 610) kullanılmıştır. Belirlenen değerler sertifika değerleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Önerilen ayırma ve zenginleştirme metodu kaynak, çeşme ve deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerine eklenen Cu²⁺ iyonlarının geri kazanımları % 82-93 aralığında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Cu(II), immobilizasyon, schiff bazı, silika jel, zenginleştirme

Preconcentration of Cu(II) Using Isonitrosoacetophenone Anthranoylhydrazone Modified Silica Gel

ABSTRACT: In this study, highly selective and efficient adsorbent, isonitrosoacetophenone anthranoylhydrazone modified silica gel, was prepared and applied for separation and preconcentration of Cu²⁺ ion in water samples. Cu²⁺ ion and other metal ions were determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. The influences of analytical parameters including pH, amount of adsorbent, sample volume, eluent volume, type of eluent etc. on the quantitative recovery of Cu²⁺ were investigated. The effects of some alkaline, alkaline earth, some metal ions and anions on the recoveries of Cu²⁺ were also examined. Optimum pH value for the adsorption of Cu²⁺ was pH 5. 2 mL of 0.5 M H₂SO₄ solution for Cu²⁺ was found to be satisfactory for the quantitative elution. Limit of detection and limit of quantitation was calculated as 0.265 µg L⁻¹ and 0.803 µg L⁻¹ for Cu²⁺ respectively. It was observed that adsorption behaviour of Cu²⁺ ions was fitted to the Langmiur adsorption isotherm better than the Freundlich isotherm. In order to validate the accuracy of the method for determination of Cu²⁺ ion, certified reference material (ground water-BCR 610) was used. The determined values were in good agreement with the certified values. Proposed separation and preconcentration method was applied to spring, tap and sea water samples. The recoveries of Cu²⁺ added to water samples were in between 82-93%.

Keywords: Cu(II), immobilization, schiff base, silica gel, preconcentration

¹ Gülşen GÜVEN(0000-0002-2162-2576), Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aydın, Türkiye

² Hakan Can SÖYLEYİCİ(0000-0001-6258-2577), Adnan Menderes Üniversitesi, Buharkent Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Aydın, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Gülşen GÜVEN, gguven@adu.edu.tr

GİRİŞ

İnsan vücudunda yaklaşık olarak 100-150 g kadar bakır bulunmaktadır. Bunun %10'unun karaciğer ve beyinde, geri kalanının ise kanda bulunduğu tespit edilmiştir. İnsan vücudunun günlük bakır ihtiyacı 1.5-3 mg aralığındadır. Bakır birçok enzimin fonksiyonunu düzenlemektedir. İnsan sağlığı açısından büyük öneme sahip olan bakır normal seviyelerin altında veya üstünde alınması durumunda çeşitli toksik etkiler yapabilmektedir (Botes, 2003; Tezcan ve Tezcan, 2007).

İnorganik eser analizde analizi istenen eser elementlerin zenginleştirilmesi; gözlenebilirlik sınırını düşürmek için, analitik sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini geliştirmek için ve tayin tekniklerinin etki alanını genişletmek için tayin öncesi gereklidir. Yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip birçok analitik teknik bulunmasına rağmen örnek içindeki analitin çok düşük derişimlerde bulunması nedeniyle çoğu kez bir zenginleştirme işlemi gerekli olmaktadır (Mizuike, 1986; Camel, 2003). Bu problemlerin üstesinden gelmek için, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Wei et al., 2003; Varbanova et al., 2016), elektrokimyasal biriktirme (Li et al., 2014), birlikte çöktürme (Bulut et al., 2016), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Hartmann and Schuster, 2013; Gouda, 2014), iyon değişimi (Cheng et al., 2014), katı faz ekstraksiyonu (SPE) (Soylak et al., 2011) ve dağılımlı sıvı sıvı mikroekstraksiyonunu (Mandlate et al., 2017) kapsayan ayırma ve zenginleştirme teknikleri metal iyonlarının iz düzeyleri için kullanılmaktadır. SPE, çözgen kullanımını, atık maliyetlerini ve örnek hazırlama için gerekli ekstraksiyon zamanını azaltır. Silika jel yüzeyine analitik reaktiflerin immobilizasyonu, organik polimerler ile karşılaştırıldığında daha kolaydır. Geniş yüzey alanına sahip olmasıyla birlikte, asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılık gösterir ve iyi bir mekanik, termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir (Camel, 2003; Zouab, 2009). Literatürde metal iyonu zenginleştirilmesi için silika jeli fonksiyonelleştiren şelatlayıcı ligandların kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Huang et al., 2008; Yu et al., 2011). 5-Formil-3-(1'-karboksifenilazo) salisilik asit, doğal su örneklerinden Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Akl ve ark., 2004). 1,8-Dihidroksiantrakınon, çeşme, nehir ve yer altı suyu örneklerinden Pb(II), Cd(II) ve

Zn(II) ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Goswami and Singh, 2002). 4-amino-3,5,6-trikloropikolinik asit sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu için kullanılmıştır (Prado et al., 2004).

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri birçok farklı amaç için kullanılabilmesi nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir. Bu ligandlar metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururlar. Bazı schiff bazı geçiş metali komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antiviral ve antitümör özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Shamsipur et al., 2000; Kumar et al., 2009). Ayrıca schiff bazı metal kompleksleri polimerizasyon ve organik redoks tepkimelerinde katalizör olarak ve anyon ve katyonların tayini için iyon seçici elektrot hazırlanması için de kullanılmıştır (Singh et al., 2007; Gupta and Sutar, 2008). Bartyzel and Cukrowska (2011) tarafından yapılan çalışmada bir schiff bazı olan N,N'-bis-(α -metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin ile modifiye edilmiş silika jel hazırlanmış ve sulu çözeltilerden Cr(III)'ün ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Ngeontae et al. (2009) tarafından yapılan çalışmada amidoamidooksim grubu içeren kimyasal olarak modifiye edilmiş silika, alevli atomik absorpsiyon ile tayini öncesi Cu(II)'ın katı faz ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için sorbent olarak çalışılmıştır. Sorbent pH 4-6 aralığında Pb, Cd, Ni, ve Co için oldukça düşük seçicilik gösterirken Cu(II) için yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir.

Literatürde sulu çözeltilerden metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için kullanılan modifiye edilmiş silika jel adsorbanlarına ait çalışmalar incelenmiş ve seçiciliği yüksek adsorbanlarla yapılacak çalışmalara ihtiyaç olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada izonitrosoasetofenon antranolhidrazin ligandı adsorpsiyon kapasitesi ve bazı metal iyonlarına karşı seçici olması nedeniyle seçilmiştir. Böylelikle izonitrosoasetofenon antranolhidrazin ile modifiye edilmiş silika jel kullanılarak Cu²⁺ iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışılmıştır. pH, adsorban kütlesi, örnek hacmi, eluent türü ve hacmi, örnek ve eluent akış hızları, girişim yapan iyonların etkileri vb. analitik parametreler çalışılmıştır. Katı fazın adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Metot doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermek üzere sertifikalı referans maddeye (yer altı suyu-BCR 610) ve kaynak, çeşme ve deniz suyu örneklerine uygulanmıştır.

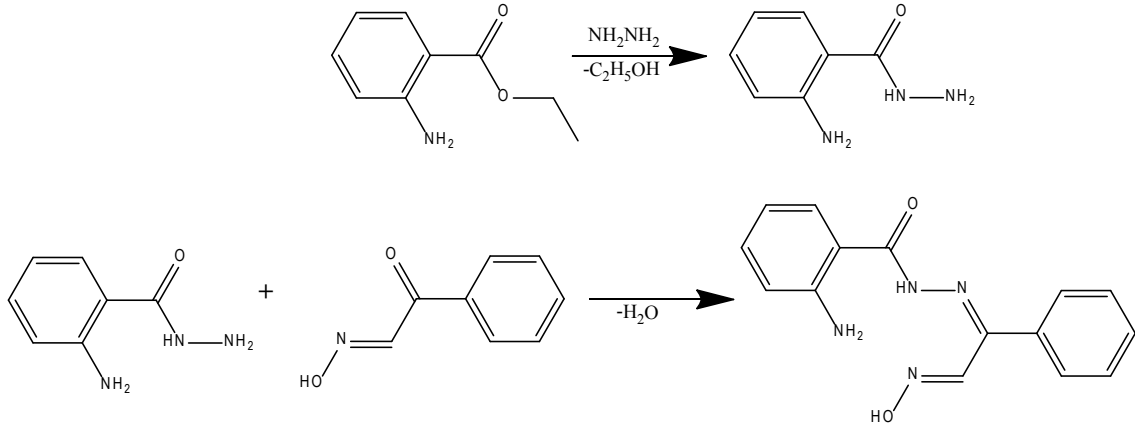
MATERYAL VE YÖNTEM

İzonitrosoasetofenon Antranolhidrazinin Sentezi

İzonitrosoasetofenon antranolhidrazinin sentezi literatüre uygun olarak yapılmıştır. İzonitrosoasetofenon antranolhidrazinin sentezi Şekil 1'de gösterilmiştir. İlk olarak 5.0 g etil 2-aminobenzoat 10 mL % 35'lik hidrazin ile geri soğutucu altında bir gün boyunca karıştırılmıştır. Oluşan ürün süzülmüş

ve saf suyla yıkanmıştır. Saf hidrazin, sıcak etanolde kristallendirilmeyle elde edilmiştir. Daha sonra 50 mL etanolde hazırlanan 2.8 g antranolhidrazin çözeltisine 2.76 g izonitrosoasetofenon ve 2 damla buzlu asetik asit eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 1 gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Oluşan sarı kristal ürün süzülerek ayrılmıştır. Soğuk etanol ve dietil eter ile yıkanmış ve vakumda kurutulmuştur.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 6.89 s, (2 H), 6.74–8.12 m, (9 H), 8.74 s, (1 H), 12.60 s, (1 H), 13.10 s (1 H) (Gup and Giziroğlu, 2006).



Şekil 1. İzonitrosoasetofenon antranolhidrazinin sentezi

İzonitrosoasetofenon Antranolhidrazin ile Modifiye Edilmiş Silika Jelin Hazırlanması

Silika jel (70-100 mesh) temizleme ve aktive etme işlemi için derişik hidroklorik asit ile 6 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Aktive etme işlemi sonrası süzülüş, saf su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca 120 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Aseton içerisinde 9 g aktive edilmiş silika jel ile 1 g izonitrosoasetofenon antranolhidrazin eklendi ve bu karışım 1 gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında çözücü uzaklaştırılmış ve katı faz bir havanda homojen olana kadar karıştırılmıştır. Son olarak 60 °C'deki etüvde bekletilmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Cu²⁺ ve diğer metal iyonlarının analizleri, Teledyne Leeman Labs Prism Model İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-

OES) ile gerçekleştirilmiştir. Kolon akış hızı Longer Precision Pump Co. Ltd. BT 100-1L model peristaltik pompa ile ayarlanmıştır. Çözelti pH ayarlamaları WTW pH315i dijital pH metre ile yapılmıştır.

SPE Kolonunun Hazırlanması

Zenginleştirme işleminde iç çapı 1 cm ve yüksekliği 10 cm olan tabanı G4 filtre malzemesi ile kapalı cam kolon kullanılmıştır. 250 mg adsorban kolona doldurulmuş ve üzeri ~0.1 g cam pamuğu ile kapatılmıştır.

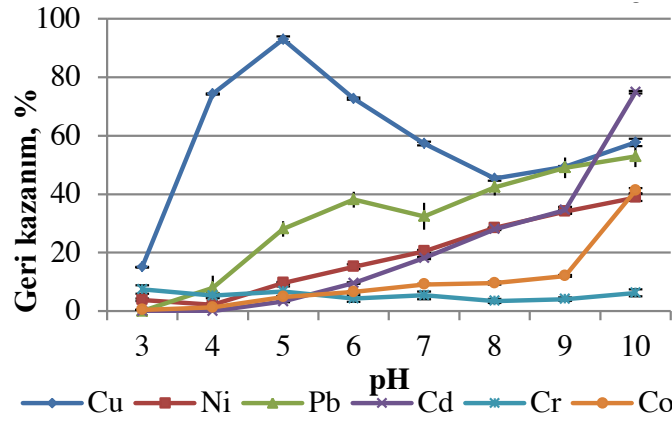
BULGULAR VE TARTIŞMA

Seçicilik Çalışması ve pH Etkisi

Yöntemi optimize etmek için ilk olarak adsorban ile en yüksek geri kazanımın elde edildiği metal iyonu belirlenmiştir. Bu amaçla Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ iyonlarının ayrı ayrı 0.05 µg mL⁻¹ 50 mL

çözeltileri kullanılmıştır. pH 3-10 aralığında uygun tampon çözeltiler ile istenilen pH'a ayarlanmıştır. Çalışılan pH'a uygun 10 mL tampon çözelti ve daha sonra örnek çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Adsorban üzerinde tutulan tüm metal iyonları için 10 mL 1 M HNO₃ çözeltisi eluent olarak kullanılmıştır. Örnek çözelti ve eluent çözeltisi akış hızları, peristaltik pompa ile 2 mL min⁻¹'a ayarlanmıştır. Eluent çözeltisindeki metal iyonları ICP-OES cihazında tayin edilmiş ve

geri kazanımlar hesaplanmıştır. Metal iyonlarının zenginleştirilmesindeki pH etkisine ilişkin sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Modifiye silika jelin Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ ve Co²⁺ iyonları ile karşılaştırıldığında Cu²⁺ iyonlarına karşı pH 5'de yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Cu²⁺'nin zenginleştirme işlemi için uygun pH değerinin 5 olduğu belirlenmiş ve takip eden deneylere Cu²⁺ çözeltileri pH 5'e ayarlanarak devam edilmiştir.



Şekil 2. Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ ve Co²⁺'in geri kazanımına pH etkisi

Adsorban Miktarının Etkisi

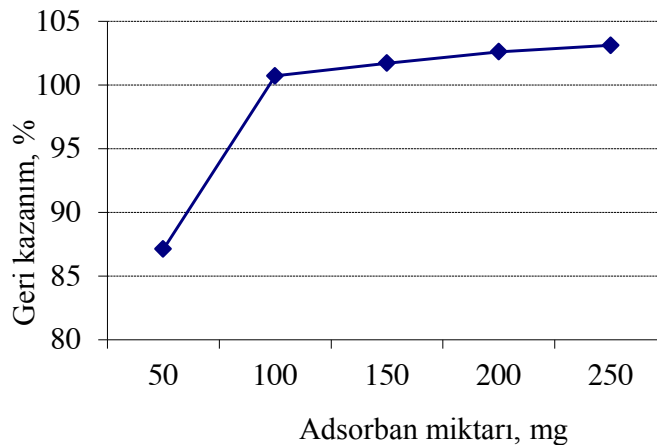
Adsorban miktarının optimize edildiği deneylerde 50-250 mg aralığında modifiye edilmiş silika jel ile doldurulmuş kolonlar ile çalışılmıştır. 0.05 µg mL⁻¹ Cu²⁺ iyonu içeren 50 mL çözeltiler kullanılmıştır. 10 mL 1 M HNO₃ çözeltisi eluent olarak kullanılmıştır.

Örnek çözelti ve eluent çözeltisi akış hızları, peristaltik pompa ile 2 mL min⁻¹'a ayarlanmıştır. Şekil 3'de

görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça geri kazanımların da arttığı belirlenmiştir. 100 mg'dan itibaren kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban miktarı 100-250 mg aralığında geri kazanım yüzdesinin % 95'in üzerinde olduğu bulunmuştur.

Daha sonraki zenginleştirme çalışmaları için 100 mg adsorban kullanılmıştır.



Şekil 3. Cu²⁺'nin geri kazanımına adsorban miktarı etkisi

Eluent Türü ve Hacminin Etkisi

Modifiye edilmiş silika jel kullanılarak gerçekleştirilen zenginleştirme çalışmalarında genellikle asit çözeltileri eluent olarak kullanılmaktadır. 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 M H₂SO₄, HCl, CH₃COOH, HNO₃ çözeltileri kullanılarak uygun eluent türü tespit edilmiştir. Deneyleerde eluent çözeltisi hacmi 10 mL kullanılmıştır. Çizelge 1'de verilen sonuçlara göre en yüksek geri kazanım H₂SO₄ çözeltilerinde elde edilmiştir. Yüksek derişimlerdeki asit çözeltilerinin adsorbanın tekrar

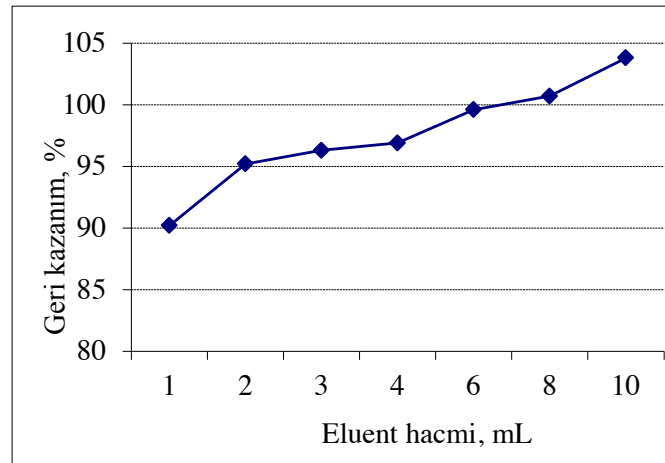
kullanılabilirliğini azaltması nedeniyle 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi uygun eluent olarak seçilmiş ve çalışmalara bu çözelti ile devam edilmiştir. Yüksek geri kazanımın elde edildiği eluent çözeltisi türü belirlendikten sonra, eluent çözeltisinin hacmi 1-10 mL aralığında incelenmiştir. Şekil 4'de eluent hacminin geri kazanım üzerine olan etkisi gösterilmiştir. 0.5 M H₂SO₄'in 2 mL hacminden itibaren kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda eluent olarak 2 mL 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 1. Cu²⁺'ın geri kazanımı üzerine eluent türünün etkisi

Eluent türü	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HAc
0.5 M	94.5	92.9	98.0	40.9
1.0 M	93.7	91.7	97.5	43.2
1.5 M	94.8	93.8	98.2	44.8
2.0 M	95.2	92.6	98.3	45.7

Zenginleştirme yöntemine örnek çözeltisi ve eluent çözeltisi akış hızlarının etkisi 1-5 mL min⁻¹ aralığında incelenmiştir. Kolondan geçen örnek ve eluent çözeltilerinin akış hızları peristaltik pompa ile

kontrol edilmiştir. Örnek akış hızı 4 mL min⁻¹, eluent akış hızı için ise 2 mL min⁻¹ optimum akış hızları olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Cu²⁺'ın geri kazanımına eluent hacminin etkisi

Örnek Çözeltisi Hacminin Etkisi

Zenginleştirme işlemi için uygulanabilir en yüksek örnek çözeltisi hacminin belirlenmesi amacıyla optimum çalışma koşulları altında, 0.05 µg mL⁻¹ Cu²⁺ iyonu içeren ve hacimleri 50-750 mL aralığında değişen bir seri çözelti hazırlanmış ve kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 50-500 mL aralığındaki örnekler için kantitatif sonuçlar

elde edilmiştir. Bu yöntemle uygulanabilir en yüksek çözelti hacmi 500 mL olarak belirlenmiştir.

Girişim Yapan İyonların Etkisi

Su örneklerinde bulunma olasılığı yüksek olan Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi alkali ve toprak alkaliler, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻ anyonları, Fe³⁺, Zn²⁺ iyonlarının girişim etkisi çalışılmıştır. Na⁺, K⁺, Ca²⁺

ve Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} iyonlarının 1000 mg L^{-1} derişimlerinin girişim etkileri çalışılmıştır. Fe^{3+} , Zn^{2+} iyonlarının da 10 mg L^{-1} derişimlerinin girişim etkileri çalışıldı. Sonuçlar Çizelge 2’de görülmektedir. Çalışılan iyonların, Cu^{2+} ’ın üzerine pozitif veya negatif girişim etkisi olduğu görülmüştür. Ancak elde edilen geri kazanımlarda %

10^7 ’dan fazla bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Sadece Fe^{3+} iyonlarının girişim etkisi gözlenmiş ve Cu^{2+} iyonu için % 76.8 geri kazanım elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre girişim yapabilecek iyonların yüksek derişimlerinden etkilenmediği ve adsorbanın Cu^{2+} iyonları için yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir.

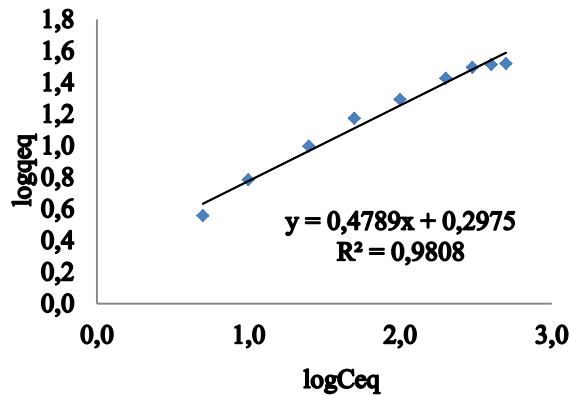
Çizelge 2. Cu^{2+} ’ın geri kazanımı üzerine diğer iyonların etkisi (N=3)

İyon	Bileşik	Derişim (mg L^{-1})	Geri Kazanım, %
Na^+	NaCl	1000	107.6
K^+	KCl	1000	101.7
Mg^{2+}	$MgCl_2$	1000	109.4
Ca^{2+}	$CaCl_2$	1000	107.7
Cl^-	NaCl	1000	109.8
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	90.8
PO_4^{3-}	Na_2HPO_4	1000	95.4
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	1000	92.6
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3$	10	76.8
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2$	10	90.3

Adsorpsiyon ve Kapasite Özellikleri

Adsorbanın metal iyonlarını tutma kapasitesinin belirlenmesi, zenginleştirme çalışmaları için çok önemli olmamakla beraber, çevre örneklerinden ağır metal kirliliğini uzaklaştırmasındaki potansiyelini ortaya koyması bakımından önemlidir. Modifiye silika jel adsorbanının Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesi optimize edilmiş koşullar altında batch yöntem ile çalışılmıştır. Bu amaçla $5-500 \text{ mg L}^{-1}$ Cu^{2+} iyonlarını içeren pH’ı 5.0’e ayarlanan 10 mL çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her birine 100 mg

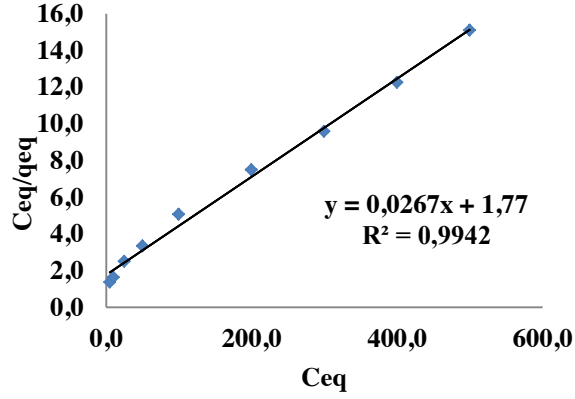
adsorban eklenmiş ve 1 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler süzölmüş ve süzöntüde Cu^{2+} derişimi ICP-OES ile tayin edilmiştir. Cu^{2+} ’ın başlangıç ve denge derişimleri arasındaki fark bulunarak adsorban tarafından adsorplanan derişim hesaplanmıştır. Deneysel verilerden adsorplanan Cu^{2+} kütesinin (mg) kullanılan adsorban kütesine (g) bölünmesiyle adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ile çizilen grafiklerden Freundlich veya Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu saptanmıştır.



Şekil 5. Cu^{2+} ’ın adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Freundlich eğrisi

Adsorpsiyon izoterm eğrileri, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamak için kullanılmaktadır. Modifiye edilmiş

silika jel ile Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. Şekil 5’de Freundlich eğrisi, Şekil 6’da Langmuir eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 6. Cu²⁺ in adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Langmuir eğrisi

Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi ile ilgili korelasyon katsayılarını karşılaştırdığımızda, adsorpsiyon Langmuir modeline daha iyi uygunluk göstermiştir. Ayrıca bu adsorbanın yüzeyinin homojen olduğu da bu modele uygunluğu sebebiyle

söylenmiştir. Çizelge 3’de literatürde yer alan bazı modifiye edilmiş silika jel adsorbanları ile Cu²⁺ için elde edilen soğurum kapasitelerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.

Çizelge 3. Literatürde yer alan adsorbanların soğurum kapasiteleri

Ligand	Adsorban kütlesi (mg)	Kapasite (µmol g ⁻¹)	Referans
İzonitrosoasetofenon antranolhidrazin	100	385	Bu çalışma
5-Formil-8-hidroksi-kinolin	1000	448	Goswami and Singh, 2002
2,4-Diklorofenoksi-asetik asit	200	440	Alexandre et al., 2001
o-Dihidroksibenzen	1000	348	Venkatesh et al., 2003
Amidotitoamido-antrakininon	60	300	Ngeontae et al., 2009

Analitik Özellikler ve Uygulamalar

Zenginleştirme yönteminin gözlenebilirlik sınırı, 50 mL 5 µg L⁻¹ Cu²⁺ içeren çözelti kullanılarak belirlenmiştir. Cu²⁺ içeren çözelti optimum şartlar altında kolondan geçirilmiş, elue edilmiş ve 10 kez tekrarlanmıştır. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı (LOD) 0.265 µg L⁻¹, tayin sınırı ise 0.803 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, belirlenen en uygun şartlar altında çalışılan metal iyonlarının

Aydın şehir suyunda, piyasada satılan şişelenmiş kaynak suyunda ve Ege Denizinden alınan deniz suyu örneklerinde Cu²⁺ tayini için uygulanmıştır. Sonuçlar, Çizelge 4’de verilmiştir.

Bulunan sonuçlardan hesaplanan geri kazanım değerleri, yaklaşık olarak % 82–93 aralığında değişiklik göstermiştir. Sonuçlardan, zenginleştirme yönteminin standart çalışma çözeltilerinde olduğu gibi gerçek su örneklerinde de doğruya yakın ve güvenilir sonuçlar verdiği görülmüştür.

Çizelge 4. Çeşitli su örneklerinde Cu²⁺ tayini sonuçları

Su örneği	Eklene (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım
Aydın şehir suyu	0	8.5 ± 0.4	-
	5	13.1 ± 0.8	92
	10	17.3 ± 0.9	88
Kaynak suyu	0	TSA	-
	5	4.5±0.4	90
	10	9.3±0.2	93
Deniz suyu	0	6.7±1.0	-
	5	10.8±0.5	82
	10	15.6±0.8	89

Zenginleştirme yönteminin doğruluğunu göstermek üzere, yöntem "Community Bureau of Reference, Belgium" enstitüsünden sağlanan (BCR 610- yer altı suyu) standart referans maddeye uygulanmıştır. Yer altı suyu örneğinin Cu için referans değeri $45.7 \pm 1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Yer altı suyu örneğinden 40 mL alınmış ve pH'ı 5'e ayarlandıktan sonra 50 mL'ye seyreltilmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin uygulanması sonucu hesaplanan değer $47.6 \pm 3.1 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Referans maddenin uygulama sonucu elde edilen geri kazanım değeri 104.2 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuç, referans değeri ile uyumlu olarak bulunmuştur.

SONUÇ

Bu çalışmada izonitrosoasetofenon antranolhidrazin immobilize edilmiş silika jel kullanılarak Cu²⁺ iyonunun ayırma ve zenginleştirme şartları araştırılmıştır. Adsorbanın Cu²⁺ iyonları için pH

5'de oldukça seçici olduğu yapılan deneysel çalışmalar sonucu tespit edilmiştir. Kolonda tutulan Cu²⁺ iyonlarının düşük derişimdeki asit çözeltisi olan 0.5 M H₂SO₄ ile kolayca elue edilebildiği belirlenmiştir. Maksimum zenginleştirme faktörü, 500 mL örnek hacmi için 250 olarak bulunmuştur. Yöntemin bazı alkali, toprak alkali, metal iyonlarının ve anyonların girişim etkilerini tolere edebildiği belirlenmiştir. Bu yöntemle Cu²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesi için organik çözümlerin kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır.

Su örneklerinde özellikle deniz suyunda Cu²⁺ tayini için oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yöntemin iz düzeylerdeki Cu²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesi için, kolay, hızlı ve düşük maliyetli olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FEF 13004 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akl MAA, Kenawy IMM, Lasheen RR, 2004. Originally modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. *Microchemical Journal*. 78: 143-156.
- Alexandre G, Prado S, Airoidi C, 2001. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Analytica Chimica Acta*. 432: 201-211.
- Bartyzel A, Cukrowska EM, 2011. Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N-bis-(2-methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine. *Analytica Chimica Acta*. 707: 204-209.

- Botes PJ, 2003. Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES. University of Pretoria, MS Thesis, Pretoria, 144 p.
- Bulut VN, Demirci H, Ozdes D, Gundogdu A, Bekircan O, Soylak M, Duran C, 2016. A novel carrier element-free co-precipitation method for separation/preconcentration of lead and cadmium ions from environmental matrices. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 35: 1709-1715.
- Camel V, 2003. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*. 58: 1177-1233.
- Cheng H, Wu C, Shen L, Liu J, Xu Z, 2014. Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis. *Analytica Chimica Acta*. 828: 9-16.

- Goswami A, Singh AK, 2002. 1,8- Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 58: 669-678.
- Gouda AA, 2014. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 131: 138-144.
- Gup R, Giziroğlu E, 2006. Metal complexes and solvent extraction properties of isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. *Spectrochimica Acta Part A*. 65: 719-726.
- Gupta K, Sutar AK, 2008. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 252: 1420-1450.
- Hartmann G, Schuster M, 2013. Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 761: 27-33.
- Huang X, Chang X, He Q, Cui Y, Zhai Y, Jiang N, 2008. Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters. *Journal of Hazardous Materials*. 157: 154-160.
- Kumar S, Dhar DN, Saxena PN, Kanpur IIT, 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 68: 181-187.
- Li Q, Zheng H, Zhu Z, Tang Z, 2014. Electrodeposition as a preconcentration and sample preparation technique for trace selenium and tellurium determination by x-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Letters*. 47: 843-854.
- Mandlate JS, Soares BM, Seeger TS, Vecchia PD, Mello PA, Flores EMM, Duarte FA, 2017. Determination of cadmium and lead at sub-ppt level in soft drinks: An efficient combination between dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*. 221: 907-912.
- Mizuike A, 1986. Preconcentration techniques for inorganic trace analysis. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. 324: 672-677.
- Ngeontae W, Aeungmaitrepirom W, Tuntulani T, Imyim A, 2009. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica. *Talanta*. 78: 1004-1010.
- Prado AGS, Tosta AH, Airoidi C, 2004. Adsorption, separation, and thermochemical data on the herbicide picloram anchored on silica gel and its cation interaction behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*. 269: 259-264.
- Shamsipur M, Ghiasvand AR, Sharghi H, Naeimi H, 2000. Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base. *Analytica Chimica Acta*. 408: 271-277.
- Singh AK, Gupta VK, Gupta B, 2007. Chromium (III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Analytica Chimica Acta*. 585: 171-178.
- Soylak M, Unsal YE, Tuzen M, 2011. Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration. *Food and Chemical Toxicology*. 49: 1183-1187.
- Tezcan R, Tezcan H, 2007. *Metaller Kimyası; Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye*, 288 s.
- Varbanova EK, Angelov PA, Stefanova VM, 2016. Study of 3-Ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide as a new ligand for preconcentration of lanthanides from aqueous media by liquid liquid extraction prior to ICP-MS analysis. *Talanta*. 160: 389-399.
- Venkatesh G, Singh AK, Venkataramani B, 2003. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*. 60: 1141-1154.
- Wei GT, Yang Z, Chen CJ, 2003. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*. 488: 183-192.
- Yu HM, Song H, Chen ML, 2011. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 85: 625-630.
- Zouab X, Cuic Y, Changa X, Zhua X, Hua Z, Yanga D, 2009. Silica gel surface modified with sulfanilamide for selective solid-phase extraction of Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 89: 1043-1055.