

T.C
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZİRKONYUMUN 2-(5-BROM-2-İRİDİLZO)--5-DİETİLAMİNOFENOL
VE
FLORÜR İLE VERDİĞİ KOMPLEKSİN TERS-FAZ SIVI
KROMATOGRAFİK
DAVRANISININ İNCELENMESİ

HALE SEÇİLMİS

DANİSMAN
PROF.DR.GÜLEREN ALSANCAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
İSPARTA 2004

İÇİNDEKILER	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TESEKKÜR.....	iii
SIMGELER DIZINI.....	iv
SEKILLER DIZINI.....	v
ÇİZELGELERDIZINI.....	vi
1. Giriş.....	1
1.1. Zirkonyum Hakkında Genel Bilgi.....	2
1.2. Komplekslerin Spektrofotometrik İncelenmesi.....	13
1.3. Komplekslerin Geometrisi.....	20
1.3.1. Koordinasyon Sayısı 1.....	20
1.3.2. Koordinasyon Sayısı 2.....	20
1.3.3. Koordinasyon Sayısı 3.....	20
1.3.4. Koordinasyon Sayısı 4.....	21
1.3.5. Koordinasyon Sayısı 5.....	21
1.3.6. Koordinasyon Sayısı 6.....	22
1.3.7. Koordinasyon Sayısı 7.....	22
1.3.8. Koordinasyon Sayısı 8.....	22
1.3.9. Koordinasyon Sayısı 9-12.....	22
1.4. Sivi Kromatografi Yöntemi.....	23
1.4.1. Kromatografide Temel Kavramlar.....	23
1.4.2. Kromatografik İşlem.....	27
1.4.3. Sivi Kromatografi Kolonları.....	29
1.4.4. Yüksek Performanslı Sivi Kromatografik Yöntemler.....	31
1.4.5. Yüksek Performanslı Sivi Kromatografik Yöntemi.....	31
2. KAYNAK ARASTIRMASI.....	33
3. MATERYEL VE METOT.....	39
3.1. Genel Bilgi.....	39

3.2. Kullanılan Cihazlar.....	39
3.2.1. Yüksek Performans Sivi Kromatografisi Cihazı.....	39
3.2.2. UV Spektrofotometri Cihazı.....	39
3.2.3. Termostatlı Su Banyosu.....	39
3.2.4. pH Metre.....	40
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.4. Kullanılan Çözeltiler.....	40
3.5. Metot.....	41
4. ARASTIRMA BULGULARI.....	42
4.1. L/M Oraninin HPLC ile Belirlenmesi.....	42
4.2. İkili Komplekste Zr(IV) Derisiminin HPLC ile Belirlenmesi.....	47
4.3. İkili Komplekste L/M Oraninin UV/VIS Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi.....	51
4.4. İkili Komplekste Zr(IV) derisiminin UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi	52
4.5. Üçlü komplekste L/M Oraninin HPLC ile Belirlenmesi.....	53
4.6. Üçlü Komplekste F ⁻ /Kasyon Oraninin HPLC Tekniği ile Belirlenmesi.....	54
4.7. Üçlü Komplekste F ⁻ Derisiminin HPLC Tekniği ile Belirlenmesi.....	55
4.8. Üçlü Komplekste L/M Oraninin UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi.....	56
4.9. Üçlü Komplekste Zr(IV) Derisimini UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi.....	57
4.10. Üçlü Komplekste F ⁻ /Kasyon Oraninin UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi.....	58
4.11. Üçlü komplekste F ⁻ derisiminin UV/VIS Spektrofotometri tekniği ile belirlenmesi.....	59
4.12. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F ⁻ ve Hf(IV)-(5-Br-PADAP)-F ⁻ Üçlü Komplekslerinin Sivi Kromatografi Yöntemi ile Ayrımı.....	60
5. TARTISMA VE SONUÇ.....	63
5.1. HPLC Yöntemi ile İkili Komplekste L/M Oraninin Belirlenmesi.....	63
5.2. HPLC Yöntemi ile İkili Komplekste Zr(IV) Derisiminin Belirlenmesi.....	65

5.3. UV/VIS Spektrofotometri Teknigi Ile Ikili Komplekste L/M Oraninin Belirlenmesi.....	66
5.4. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Ikili Komplekste Zr(IV) Derisiminin Belirlenmesi.....	68
5.5. Üçlü Komplekste L/M Oraninin HPLC ile Belirlenmesi.....	69
5.6. Üçlü Komplekste F ⁻ /Katyon Oraninin HPLC ile Belirlenmesi.....	70
5.7. Üçlü Komplekste F ⁻ Derisiminin HPLC ile Belirlenmesi.....	72
5.8. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Üçlü Komplekste L/M Oraninin Belirlenmesi.....	73
5.9. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Zr(IV) Derisiminin Belirlenmesi.....	75
5.10. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Üçlü Komplekste F ⁻ /Katyon Oraninin Belirlenmesi.....	77
5.11. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Üçlü Komplekste F ⁻ Derisiminin Belirlenmesi.....	79
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİS.....	85

ÖZET

Ters faz sivi kromatografisi (RP-LC) zirkonyum(IV)'un ayrımı ve tayini için etkili bir teknik olarak son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada Zr(IV)-(5-Br-PADAP) ikili kompleksi ve Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F üçlü kompleksi hazırlanarak spektroskopik ve kromatografik davranışları incelenmiştir. Kromatografik çalışmada C₈ ters faz kolon ve mobil faz olarak 50 mM fosforik asit içeren %75 metanol-su (v/v) ikili karışımı kullanılmıştır. İkili komplekste metal ligand oranının 1:3 olduğu ve üçlü komplekste bu oran ise Zr(IV): 3L : 2 F şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerin yeterli kararlılıkta olduğu, florür ve Zirkonyum(IV) tayini için yeterli kesinlik ve doğrulukta kantitatif sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zirkonyum, Kompleks oluşum, 5-Br-PADAP.

ABSTRACT

Nowadays the reversed-phase liquid chromatography (RP-LC) technique has been used an effective tool for the separation and determination of zirconium(IV). In chromatographic experiments C₈ reversed-phase column was used as stationary phase and 75% (v/v) MeOH-water binary mixture with containing 50 mM phosphoric acid was used as mobile phase. The ligand meta ratio of binary complexes is 1:3 and For ternary complexes (Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻), this ratio is 1:3:2. The results obtained indicate that the stability of these complexes are quite enough for the determination of Zr(IV) and fluoride and the adequate precision and accuracy for quantitative analysis of these compounds were obtained.

KEYWORDS : Zirconium, Complex formation, 5-Br-PADAP.

TESEKKÜR

Bu çalışma, yüksek lisans tez projesi olarak SDÜ Bilimsel Arastırma Projeleri Yönetim Birimi 620 numaralı proje olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Yönetim Birimine tesekkürü bir görev biliyorum. Tezin deneysel çalışmaları merkez laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Arastırma ve Uygulama Merkez Müdürlüğü'ne tesekkür ederim.

Bu çalışmamın hazırlanması ve gerçekleştirilmesinde ilgi ve desteğini vererek, emeğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Güleren ALSANCAK'a ve yine manevi desteğiyle yanımda olan aileme tesekkürlerimi sunarım.

Hale Seçilmiş

Isparta, Haziran 2004

SIMGELER DIZINI

HPLC	: Yüksek Performansli Sivi Kromatografisi
k	: Kapasite faktörü
t_r	: Bilesige özgü alikonma zamani
t_0	: Kolonda tutulmayan türün alikonma zamani
DAD	: Birden fazla dalga boyunda absorbans ölçümü yapabilen dedektör
EDTA	: Etilen diamin tetraasetik asit
EGTA	: Etilen glikol – bis(β -aminoetil eter)-N,N,N',N'-tetraasetik asit

SEKILLER DIZINI

Sekil 1.1.1. 5-Br-PADAP'in Yapisi.....	11
Sekil 1.1.2. 5-Br-PADAP'in farkli pH'larda davranisi.....	12
Sekil 1.2.1. Sürekli degisme yöntemi ile elde edilen grafik.....	13
Sekil 1.2.2. Mol orani yöntemi grafigi.....	15
Sekil 1.2.3. Egim orani yöntemi grafigi.....	19
Sekil 1.4.1. Karisimda bulunan A ve B maddeleri piklerin % 2.5'lik kismLARININ üst üste gelmeleri hali. Ayirilmanin tam olmasi, $R_s = 1,0$ ile ilgili	26
Sekil 1.4.2. $R_s = 0,80$ olmasi halinde A ve B piklerinin yaklasik görünüsü.....	26
Sekil 4.1.1. L/M orani 0,5 olan komplekse ait kromatogram.....	43
Sekil 4.1.2. L/M orani 0,75 olan komplekse ait kromatogram.....	43
Sekil 4.1.3. L/M orani 1 olan komplekse ait kromatogram.....	44
Sekil 4.1.4. L/M orani 2 olan komplekse ait kromatogram.....	44
Sekil 4.1.5. L/M orani 3 olan komplekse ait kromatogram.....	45
Sekil 4.1.6. L/M orani 4 olan komplekse ait kromatogram.....	45
Sekil 4.1.7. L/M orani 5 olan komplekse ait kromatogram.....	46
Sekil 4.1.8. L /M orani 6 olan komplekse ait kromatogram.....	46
Sekil 4.2.1. $5,0 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV)- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP ikili kompleksine ait kromatogram.....	48
Sekil 4.2.2. $1,0 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP ikili kompleksine ait kromatogram.....	48
Sekil 4.2.3. $1,5 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br- PADAP ikili kompleksine ait kromatogram.....	49
Sekil 4.2.4. $2,0 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP ikili kompleksine ait kromatogram.....	49
Sekil 4.2.5. $2,5 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP ikili kompleksine ait kromatogram.....	50
Sekil 4.3.1. Degisik L/M oranlarına ait spekturum taramasi.....	51

Sekil 4.4.1. Zr(IV) derisiminin belirlenmesi için yapılan çalışmaya ait spekturum taraması.....	52
Sekil 4.5.1. $5,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $5,00 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP- $1,00 \cdot 10^{-4}$ M F ⁻ içeren üçlü komplekse ait kromatogram.....	53
Sekil 4.6.1. $5,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV)- $5,00 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP- $3,75 \cdot 10^{-6}$ M F ⁻ içeren üçlü komplekse ait kromatogram.....	54
Sekil 4.7.1. $5,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV)- $5,00 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP- $3,75 \cdot 10^{-6}$ M F ⁻ içeren üçlü komplekse ait kromatogram.....	55
Sekil 4.8.1. Degisik L/M oranlarına ait spekturum taraması.....	56
Sekil 4.9.1. Üçlü komplekse ait spekturum taraması.....	57
Sekil 4.10.1. Degisik L/M oranlarına ait spekturum taraması.....	58
Sekil 4.11.1. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F ⁻ üçlü kompleksine ait spekturum taraması...59	
Sekil. 4.12.1. $1,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV), $1,00 \cdot 10^{-6}$ M Hf(IV), $1,00 \cdot 10^{-4}$ M F ⁻ , $1,00 \cdot 10^{-4}$ M 5-Br-PADAP ve $5,00 \cdot 10^{-5}$ M EGTA içeren komplekse ait kromatogram.....	60
Sekil. 4.12.2. $1,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV), $1,00 \cdot 10^{-6}$ M Hf(IV), $1,00 \cdot 10^{-4}$ M F ⁻ , $1,00 \cdot 10^{-4}$ M 5-Br-PADAP ve $5,00 \cdot 10^{-5}$ M EGTA içeren komplekse ait kromatogram.....	61
Sekil. 4.12.3. $1,5 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV), $1,0 \cdot 10^{-6}$ M Hf(IV), $1,0 \cdot 10^{-4}$ M F ⁻ , $1,0 \cdot 10^{-4}$ M 5-Br-PADAP ve $5,0 \cdot 10^{-6}$ M EDTA içeren komplekse ait kromatogram.....	62
Sekil 5.1.1. Farkli L/M oranlarının, kromatografik yöntemle belirlenen alan degerlerine karsi grafigi.....	63
Sekil 5.1.2. L/M–alan iliskisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu..63	
Sekil 5.1.3. L/M–alan iliskisine ait 5.,6. ve 7. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	64
Sekil 5.2.1. Zr(IV) derisimi – alan iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	65
Sekil 5.3.1. Farkli L/M oranlarının, spektroskopik yöntemle belirlenen absorbans degerlerine karsi grafigi.....	66
Sekil 5.3.2. L/M–absorbans iliskisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	66
Sekil 5.3.3. L/M–absorbans iliskisine ait 3.,4.,5.,6. verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	67
Sekil 5.4.1. Zr(IV) derisimi –absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	68

Sekil 5.5.1. Farkli L/M oranlarinin, HPLC yöntemiyle belirlenen alan degerlerine karsi grafigi.....	69
Sekil 5.6.1. Farkli F/M oranlarinin, HPLC yöntemiyle belirlenen alan degerlerine karsi grafigi.....	70
Sekil 5.6.2. F ⁻ /M–alan iliskisine ait ilk bes verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu...	70
Sekil 5.6.3. F ⁻ /M–alan iliskisine ait 6., 7.ve 8. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	71
Sekil 5.7.1. F ⁻ derisimi- alan iliskisini veren lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	72
Sekil 5.8.1. Farkli L/M oranlarinin, spektroskopik yöntemle belirlenen absorbens degerlerine karsi grafigi.....	73
Sekil 5.8.2. L/M–absorbans iliskisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	73
Sekil 5.8.3. L/M–absorbans iliskisine ait 4.,5. ve 6. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	74
Sekil 5.9.1. Zr(IV) derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	75
Sekil 5.9.2. Zr(IV) derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	76
Sekil 5.10.1. Farkli F/M oranlarinin, spektroskopik yöntemle belirlenen absorbens degerlerine karsi grafigi.....	77
Sekil 5.10.2. F ⁻ /M–absorbans iliskisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	77
Sekil 5.10.3. F ⁻ /M – absorbans iliskisine ait 4.,5., 6. ve 7. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	78
Sekil 5.11.1. F ⁻ derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	79
Sekil 5.11.2. F ⁻ derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Zr içeren mineraller.....	3
Çizelge 1.2. Zr ve Hf ⁺ un fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 1.3. Zr ve Hf için çöktürme Reaksiyonları.....	6
Çizelge 1.4. Zr ve Hf için sıvı – sıvı ekstraksiyonu.....	7
Çizelge 1.5. Zr ve Hf için farklı metotlarda dedeksiyon limitleri.....	8
Çizelge 1.6. AAS ve ICP-AES ile Zr ve Hf analizi.....	9
Çizelge 1.7. UV-Spektrometre sistemi ile Zr ve Hf analizi.....	9
Çizelge 1.4.1.HPLC Dedektörlerinin Baslıca Özellikleri.....	32
Çizelge 3.1.Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri.....	40
Çizelge 4.1.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri ile bu derisimlere ait herbir L/M orani için ortalama alan degerleri.....	42
Çizelge 4.2.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri ile bu derisimlere ait ikili kompleks için ortalama alan degerleri.....	47
Çizelge 4.3.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri, L/M orani ve L/M orani ortalama absorbands degerleri.....	51
Çizelge 4.4.1. Zr(IV) ve 5-Br-PADAP derisimleri ve Ortalama Absorbans Degerleri.....	52
Çizelge 4.5.1 Zr(IV) ve 5-Br-PADAP ve F ⁻ derisimleri, L/M orani ve okunan alan degerleri.....	53
Çizelge 4.6.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F ⁻ derisimleri, F ⁻ /M orani ve alan degerleri.....	54
Çizelge 4.7.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F ⁻ derisimleri ve okunan alan degerleri....	55
Çizelge 4.8.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F ⁻ derisimleri, L/M orani ve L/M orani ortalama absorbands degerleri.....	56
Çizelge 4.9.1. F ⁻ , Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri ve üçlü kompleksin ortalama absorbands degerleri.....	57
Çizelge 4.10.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F ⁻ derisimleri, L/M orani ve L/M orani ortalama absorbands degerleri.....	58

Çizelge 4.11.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F ⁻ derisimleri ve ortalama absorbands değerleri.....	59
Çizelge 5.2.1. Zr(IV) derisimi – alan iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri.....	65
Çizelge 5.4.1. Zr(IV) derisimi – absorbands iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri.....	68
Çizelge 5.7.1. Zr(IV) derisimi – absorbands iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri.....	72
Çizelge 5.9.1. Zr(IV) derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri.....	76
Çizelge 5.11.1. F ⁻ derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri.....	80

1. GIRIS

Zirkonyum, tayininde oldukça zorlanılan elementlerden birisidir. Zirkonyum tayininde ICP ve XRF önemli teknikler olarak gözükmektedir. Zirkonyumun, 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol, 5-Br-PADAP ile spektrofotometrik tayini, 5-Br-PADAP ligandı ile verdiği kompleksin molar absorplama katsayısının yüksek olmasından dolayıdır. Ancak bu tekniklerle çalışırken ön ayırma ve zenginleştirme işlemleri gerekmektedir. Ters faz sivi kromatografisi ile tayinde ise kompleks numune ortamında oluşturulmakta ve takiben sivi kromatografi sistemine uygulanmaktadır.

Bu konuda detaylı literatür incelenmesi, sivi kromatografik ayırmada mobil faz pH standardizasyonunun uygulanmadığını ve ayırmada zirkonyumun sıklıkla bir arada bulunduğu hafniyumdan ayırımında optimizasyona uyulmadığını göstermektedir.

1.1. Zirkonyum Hakkında Genel Bilgi

Zirkonyum(Zr), yoğunluğu 6,506 g/mL(25°C'de), erime sıcaklığı 1885°C, kaynama sıcaklığı 4200°C, atom çapı 0,58 nm olan periyodik cetvelde B grubunda(geçiş elementleri) yer alan bir elementtir.

Zr elementi, 1789 yılında M.H. Klaproth tarafından, Sri Lanka' da bir oksit üretimi sırasında zirkon taşlarını alkali ile reaksiyona soktuğu çalışmada keşfedilmiştir. Klaproth, Zr'un oksit formunu, Zirkon($ZrSiO_4$) numunesinden izole etmiştir. Bu elementin adı, Klaproth tarafından altın renkli anlamında "Zargün" konulmuştur. Zr elementinin yüksek saflıktaki örnekleri 1923 yılında elde edilmiştir.

Zr, bazı ortamlarda tamamen dirençlidir. Saf Zr'un nötron tutma kesiti azdır. Nükleer reaktör bileşenlerinde kullanılabilir hale gelebilmesi için minimum nötron absorpsiyonu iki katına çıkarılmalıdır. Böylece iyi bir yapısal özellik ve yüksek sıcaklıklarda korozyona karşı direncinin artması sağlanmış olur. Buna ek olarak, vakum teknolojisinde, yapılarda yanmaz kısımların yapımında ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Zirkon kimyasalları, yapıştırıcılarda, terletmeyen maddelerde, sulu polimerlerde, katalizör olarak, seramik boyasında, elektro ve mühendislik seramiklerinde, optik camları parlatmada, deri tabaklamada, kurutucu ve pas önleyici olarak boyalarda, kâğıt ve fotoğrafik jelatin sertleştiricisi olarak, refrakterlerde, sabun ve diş macunlarında, sentetik kıymetli taş yapımında, tekstil sanayinde su alıcı olarak, fotoğraf makinesi flaş lambalarında ve koruyucu titan kaplamalarında kullanılır. Günümüzde Zirkon, toksik ve pahalı kimyasalların yerini almaya başlamıştır.

Zirkon, magmatik ve özellikle bileşimi granitten tonalite kadar değişen kayalarda, bunların volkanik ve piroklastik karsitlerinde bileşen olarak görülen olagan bir mineraldir. Mikasist, paragnays ve amfibolit gibi metamorfik kayalarda da zirkona rastlanır. Bunlar büyük bir olasılıkla metamorfizmaya uğrayan kayalarda bulunan birincil zirkon tanelerini temsil ederler. Mermer ve hornfelslerde bulunanlar ise metamorfizma esnasında detritik, küçük zirkon tanelerinin toplu kristallemesi

sonucu olusabilirler. Zirkon, sediman ve sedimanter kayalalarda, özellikle kum ve kumtaslarinda bulunan agir bir mineraldir. Buna karsi pelitik ve karbonatli kayalalarda bulunmaz veya çok küçük taneli olduklarindan görülmezler. Zr içeren mineraller Çizelge 1.1 de verilmistir.

Çizelge 1.1. Zr içeren mineraller

MINERAL	BİLESİMİ	ZrO ₂
Baddeleyit	ZrO ₂	59-98,9
Zirkelit	(Ca, Fe)(Zr, Ti) ₂ O ₅	51,7-59,89
Zirkon	ZrSiO ₄	34-67
Kataplit	(Na, 2Ca)ZrSiO ₃ · 0,2H ₂ O	30,5-31,53
Polimignit	(Ca, Fe, Y, Zr)(Nb, Ta, Ti)O ₄	28,71-29,11
Elpidit	Na ₂ (Zr, Ti)Si ₆ O ₁₅ · 3H ₂ O	19,8-20,28
Rosenbujit	(Ca, Na) ₃ (Zr, Ti)Si ₂ O ₈ F	19,8
Vöhlerit	NaCa ₂ (Zr, Nb)Si ₂ O ₈ (O,OH,F)	15,61-17,55
Ödiyelit	(Ca, Na) ₅ Zr ₂ Si ₆ (O,OH,Cl) ₂ O	2-30
Lavenit	(Na, Ca, Zr) Silikat	-
Guarinit	(Na ₂ , Ca) (Si, Zr)O ₃	-
Oliveiranit	3ZrO ₂ · 2TiO ₂ · 2H ₂ O	-

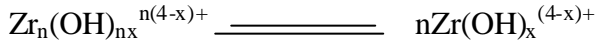
Zr iyonu, komplekslerinde alti, yedi veya sekiz koordinasyon sayısına sahiptir. Zr iyonunun kompleks oluşturma eğilimi, ligandların yapısında aşağıdaki grupların bulunması ile belirtilen sıra ile değişir.



Zr kompleksleri koordinasyon sayısı 6 olduğu zaman oktahedral yapıya sahiptir. Eğer komplekste Zr'un koordinasyon sayısı 8 olursa, o zaman kompleksin yapısı antiprizmatik kare olur. Koordinasyon sayısı 7 olan kompleks bileşik ise pentagonal bipiramit yapıdadır. Zr iyonunun koordinasyon sayısının kaç olduğu onun sulu çözeltilerdeki iyon durumuna ve reaksiyona girdiği liganda bağlıdır.

Çok derişik asidik ortamda Zr, renksiz, hidratlaşmış iyon şeklinde bulunur. Bu ortamda Zirkonyum iyonu hem kolaylıkla ZrO^{2+} katyonu şekline dönüşür, hem de hidroliz sonucu polimerleşir. Zr iyonunun sulu çözeltide durumu çok karmaşıktır. Hidroliz eğiliminden dolayı Zr iyonunun bileşikleri polimerleşerek farklı kompleks iyonlar oluşturabilir. Zr iyonu, yüksek yüklü ve küçük çaplı bir iyondur. Bu özellik onun sulu çözeltilerde hızla hidrolizine neden olur. Zr iyonu sulu çözeltide $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$ ve $Zr(OH)_3^+$ gibi türler oluşturabilir. Zr iyonunun sulu çözeltide hidrolizini önlemek için asitli ortam oluşturulur. Br^- , Cl^- , I^- , perklorat ve sülfat anyonları asidik ortamda Zr(IV) iyonu ile koordinasyona girerek kompleks oluştururlar. Numune hazırlamada, HNO_3 , $HClO_4$ ve H_2SO_4 kullanılır. Zr tuzlarının $HClO_4$ içindeki hidrolizi HNO_3 ve HCl çözeltilerinkine göre daha az olur.

Asitliğe bağlı olarak bu türlerle polimerler arasında aşağıdaki denge reaksiyonu gerçekleşebilir:



Bu hidroksitli türleri yüksek sıcaklığa isitildiğinde $ZrO(OH)^+$ ve ZrO^{2+} iyonlarına dönüşür. Yukarıdaki reaksiyonda denge sola kayduğunda polimerleşme olabilir. Polimerleşmenin oluşumu Zr iyonu konsantrasyonu ve pH'ya bağlıdır. Eğer çözeltide Zr iyon konsantrasyonu $10^{-3} - 10^{-4}$ M ise o zaman Zr monomer taneciklerinden oluşacaktır. Konsantrasyonun artması polimerleşmenin oluşmasına neden olabilir.

Zr ve Hf periyodik tablodaki homolog elementlerdendir. Kimyasal özellikleri benzerdir. Zr ve Hf'un birbirinden ayrılması kendilerine komşu olan nadir toprak elementlerinden daha zordur. Çöktürme, basit ekstraksiyon veya basit iyon değiştirme yöntemleri ile ayrılamazlar. Bunun nedeni, bu iki elementin, sulu çözeltide, oksidasyon basamağının dört olmasıdır ve Lantanit büzülmesi sonucu her iki elementte benzer iyonik ve atomik yarıçapa sahiptir. Zr ve Hf içeren çözeltiler polimerize olma eğilimi gösterirler. Buda bu iki elementin ayrımını zorlaştırır.

HF/HClO₄ içeren numunelerde bu problemle karşılaşılır. Spesifik sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve iyon değiştirme yöntemleri ile ayırma yapılabilir.

Çizelge1.2. Zirkonyum ve hafnyumun fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri	Zirkonyum	Hafnyum
Atom numarası	40	72
Atom ağırlığı	91,22	178,49
Yükseltgenme basamağı	+2, +3, +4	+4
Özgül ağırlığı	6,506	13,31
Erime noktası, °C	1885°C	2227
Kaynama noktası, °C	4200°C	4602°C
Nötron yakalama kesiti	0,18	105
Elastise modülü	11,4	20
Özgül isi (cal/g °C)	0,067 (20°C)	0,0351(25°C)
Elektronik konfüğürasyonu	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe] 4f ⁴ 5d ² 6s ²
Sertlik	105	152

Kaynak: Reno (1956), Weast (1965), Industrial Minerals (1975).

Zr, yumusak, paslanmaz çelik görünümünde gümüş gibi bir metaldir. Hf da yumusak bir metaldir. Özellikleri Zr'un içerdigi safsızlıklara bağlıdır. Her ikisi de korozyona karşı oldukça dirençlidir. Çok ince taneli Zr ve Hf, hava içinde kendiliginden tutusabilirler. Zr-Zn alasimi 35°C'nin altındaki sıcaklıklarda miknatisli bir hale gelir. Zr oksitin kırılma indisi yüksek olduğundan kıymetli metal olarak da kullanılır. Grafit içinde bulunan Zr kumundan, ZrC oluşmakta, bu yapının da klorürle reaksiyonundan ZrCl₄ oluşmaktadır. Tetraklorür yapılarının etanol içindeki çözünürlüğünün belirgin olarak farklı olması ilkesine dayanarak geçmiste Zr ve Hf ayrımı yapılırdı.

Hf ve Zr ayrimında, anyonik ve katyonik reçineler veya organik ligand içeren adsorpsiyon yapan ajanların kullanımı söz konusudur. Bu iki elementi içeren alasimler veya mineraller oldukça zor çözülmektedir. Herhangi bir analitik

saptamada önemli olan çözme sırasında kalıntı kalmamasıdır. En iyi sonuç, yüksek konsantrasyonda, HF ve HNO₃ içeren karışımlarda elde edilmiştir. Madenlerin Na₂O₂ veya K₂S₂O₇ ile eritisi önerilmiştir.

Zr eldesinde veya saflaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılır.

1. Çöktürme Reaksiyonları
2. Sivi –sivi ekstraksiyonu
3. İyon-Degistirme
4. Ekstraksiyon Kromatografisi
5. INAA, X-Ray Floresans Spektrometri gibi
6. RNAA, , Atomik spektrometri, UV-Visible spektrofotometri gibi

Çöktürme Reaksiyonları: Çizelge 1.3.'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.3. Zr ve Hf için çöktürme Reaksiyonları

Çöken Tür(Zr ve/veya Hf)	Verim, %
BaXF ₆	60-99
X-fosfat	>95
X-mandelat	60-99
X-cupferrat	>90
X-N-benzoil-N-fenilhidroksiamin	>95
LaF ₃ (REEF ₃) ile birlikte çöken	>90

Ree, nadir toprak elementi, X, Zr veya Hf.

2. Sivi –sivi ekstraksiyonu: Birçok çalışma, Zr ve Hf'un ekstraksiyon özelliklerinin benzer olduğunu göstermiştir. En iyi sonuç, yüksek molekül ağırlıklı aminler, kelatlastirici ajanlar(β -diketon), alkil fosforik asit ve crown eterlerle alınmıştır. Çizelge 1.4.'de önemli koşullar verilmiştir.

Çizelge 1.4. Zr ve Hf için sıvı – sıvı ekstraksiyonu

Ekstraksiyon Çözeltisi	Sistem	% Ekstraksiyon
Tri-n-oktilamin	% 97 kerosen + %3 tridekanol/L mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	> 99 Zr, 90 Hf
Metil/isobutylketon	H ₂ SO ₄ / KI	>95
Thenoyltrifloroaseton	Ksilen /asitler Toluen(benzen) /HClO ₄	>95 >95
Cupferron	CHCl ₃ /L mol ⁻¹ asitler	>90
Di-n-butyl fosfat	di-n-butyl eter/L mol ⁻¹ asitler	>95
Tri-n-butylfosfat	Kerosen/asitler CCl ₄ /10 mol L ⁻¹ HNO ₃ Kerosen /10 mol L ⁻¹ HNO ₃	>95 >95 >95 Zr
Tri-n-oktafosfin oksit	Sikloheksan/asiler	>95
Disikloheksil-18-crown-6	CH ₂ Cl ₂ /8,5 mol L ⁻¹ HCl	99,9 Zr

3. İyon-Değişim Özelliği : Zr ve Hf Dowex-50 reçinesinde tutunur ve 2 mol L⁻¹ HClO₄ ve 6 mol L⁻¹ HCl ile kolondan alınır. Bu işlem esnasında ilk olarak Hf kolondan ayrılır. 0,45 mol L⁻¹ HNO₃ ve 0,09 mol L⁻¹ sitrik asit karışımı ile Dowex-50'den Zr alınırken, Hf, 5 mol L⁻¹ HNO₃ ile kolondan alınır. Keza, Zr Dowex -50 tipi kolondan 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ ile alınırken, Hf, 6 mol L⁻¹ H₂SO₄ veya 0,05 mol L⁻¹ okzalik asit/0,4 mol L⁻¹ H₂SO₄ ile kolondan ayrılır. Zr ve Hf'un florür kompleksleri, bu elementlerin, nadir toprak elementleri gibi diğer kompleks yapmayan türlerden ayırımını sağlar. Bu ayırma için, HCl/HF çözeltisi katyon değiştirme kolonundan geçirilir.

Zr ve Hf'un negatif yüklü kompleksleri, anyon değişim reçineleri ile ayrılır. Zr, Hf, Nb ve Ta, Dowex - 2 reçinesindeki dağılım katsayıları üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki, 6-7 mol L⁻¹ HCl ile Zr ve Hf kolondan alınırken Nb ve Ta kolonda tutunur. Zr – Hf'un büyük kolonlarda ayırımı 9 mol L⁻¹ HCl ile sağlanır. Bu çalışmada ilk olarak Hf alınır. Unutulmaması gereken Hf ve Zr içeren çözeltilerde polimerizasyonun olmasıdır. Bu zorluk florür kompleksleri ile asılır. HCl/HF, her zaman Zr ve Hf'un ayırımında avantaj sağlar. Anyon değiştirme kromatografisi demir gibi bozucu türlerin uzaklaştırması için oldukça kullanışlıdır.

4. Ekstraksiyon Kromatografisi: Agrawal ve Sudhakar(2002), Zr(IV)'ün dibenzo-18-crown-6 ile çözücü ekstraksiyonu, mikrogram seviyesindeki analizi için oldukça hassas ve seçici bir metoddur. Zr(IV)'ün 0,1 M HCl ortamında dibenzo-18-crown-6 ile ekstraksiyonu ile Hf'dan ayırımı sağlanmıştır. Beer yasası gereği Zr(IV) için çalışma aralığı 0,15 - 3,60 ppm olarak belirlenmiştir. Molar absorpsiyon katsayısı, 283 nm de $3,0 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak verilmiştir.

5. INAA, X-Ray Floresans Spektrometri: Zr ve Hf'un kimyasal özelliklerinin birbirine benzemesinden dolayı ayrılmaları zordur. Ancak bunların analizi için ayırımı şarttır. Bu nedenle endstrümantal teknikler kullanılır. Bu teknikler sadece Zr ve Hf analizi için değil 30'un üzerinde element için kullanılabilir.

Çizelge 1.5. Zr ve Hf için farklı metotlarda dedeksiyon limitleri

	Numune	INAA($\mu\text{g g}^{-1}$)	X-Ray($\mu\text{g g}^{-1}$)	RNAA($\mu\text{g g}^{-1}$)
Zr	Taşlar	1	2	0,3
	Toprak	10		
	Meteoritler			0,3
	Beyin dokusu	13		
	Böbrek taşı	5		
Hf	Taşlar	0,1	1	0,001
	Toprak	0,4		
	Meteoritler			0,001
	Beyin dokusu	0,01		
	Böbrek taşı	0,03		

6-RNAA, Atomik spektrometri, UV-Visible spektrofotometri:

6.a. Radyokimyasal Nötron Aktivasyon Analiz Sistemi(RNAA): Aktivasyon analiz sistemi oldukça hassas analitik bir tekniktir ve INAA ve RNAA olmak üzere ikiye ayrılır. Birçok numunede bulunan çeşitli elementler için uygulanabilir(mineraller, çevre ve biyolojik numune).

INAA ile karsilastirdigimizda, RNAA dedeksiyon limitini 10 ile 1000 kez daha düsüktür.

6.b. Atomik Spektrometri Sistemi: Zr ve Hf'un AAS ve AES ile saptanmasi, bozucu etkilerden uzak ve yüksek hassasiyet saglar. Zr ve Hf'un Karbid formlarinin olusmasindan dolayi grafit firinin kullanildigi elektrokimyasal atomizasyon(ET) bu elementler için kullanilamaz.

Çizelge 1.6. AAS ve ICP-AES ile Zr ve Hf analizi

Alev –AAS				ICP-AES		
	Dalga boyu(nm)	Hassasiyet 1% (mg L ⁻¹)	DL (mg L ⁻¹)	Dalga boyu(nm)	BEC (mg L ⁻¹)	DL (mg L ⁻¹)
Zr	360,1	10	1	339,20	0,2	0,004
Hf	286,6	15	2	264,14	0,5	0,01

DL: Dedeksiyon Limiti.

6.c. Zr ve Hf'un spektroskopik olarak analizi oldukça hassastir. Çizelge 1.7.'de kosullar verilmistir.

Çizelge 1.7. UV-Spekrometre sistemi ile Zr ve Hf analizi

Metot	Ortam	Dedeksiyin siniri(µg L ⁻¹)
Ksilen Turuncusu	0,4 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,067(535 nm), Zr
	0,1mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ -0,8mol L ⁻¹ HClO ₄	0,1 (535-540 nm), Hf
	0,1 mol L ⁻¹ HCl	0,1(540 nm), Zr ve Hf
	HCl / H ₃ BO ₃	-(535 nm), Zr
Arsenazo III	HClO ₄ / propanol	0,05(3 rd sıra), Zr
	Farkli HCl veya HNO ₃	0,1 (650 nm), Zr ve Hf
Morin	2 mol L ⁻¹ HCl	0,025(435 nm), Zr

Bu çalışmada, zirkonyumun, zirkonyum-2-(5-bromo-2-bridilazo)-5-dietilaminofenol ikili ve zirkonyum-florür-2-(5-bromo-2-bridilazo)-5-dietilaminofenol üçlü kompleksleri oluşturulmuş ve bu komplekslerin davranışı, spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir.

Günümüzde farklı ligandlarla oluşan türevlerinin farklı hidrofobik özellik göstermesi ve ayırım için olanak sağlaması, numunenin hazırlanması sırasında çok geniş pH aralığı sağlaması metal iyonlarının kompleksleri hazırlanmakta ve ters faz sıvı kromatografisinin bu alanda kullanımları incelenmektedir. Eser düzeydeki metal iyonlarının ters-faz sıvı kromatografi sistemi ile tayininde,

- 1- Oluşan metal iyonları kelaatlarının yüksek molar absorpsiyon özelliği göstermesi
- 2- Oluşan bu kelaatların çoklu bileşen sistemi içerebilmesi (farklı oksidasyon basamaklarında bulunan metal iyonlarının ikili, üçlü sistemler oluşturması)
- 3- Oluşan komplekslerin kararlı olması ve yüksek performanslı ayırma sistemlerinde kullanılabilmesi

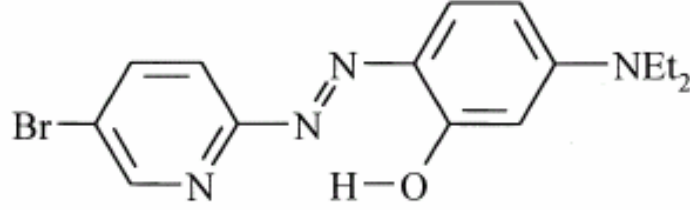
nedeniyle heterosiklik azo reaktifleri, ön kolon türevlendiricisi olarak kullanılır.

.....

Günümüzde, 2-(5-bromo-2-bridilazo)-5-dietilaminofenol metal analizlerinde sıkça kullanılan bir ligandır. Bu ligandın pK_a değerlerini belirlemeye ait çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Oxpring ve arkadaşları (1996), UV-visible spektrofotometri ve kapiler elektroforez ile 5-Br-PADAP'a ait üç pK_a değerini, 1-(2-bridilazo)-2-naftol ligandını temel alarak belirlemişlerdir. Çalışmada, $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 5-Br-PADAP'ın pH'sini % 20 asetonitril-su (% v/v) ortamında Britton-Robinson tamponu ile 0-14 arasında değiştirmiş ve 5-Br-PADAP'ın spektral özelliği incelenmiştir. 5-Br-PADAP'i LH şeklinde gösterirsek, pH'ya bağlı olarak, L, LH_2^+ veya LH_3^{2+} türleri oluşmaktadır. 448, 510 ve 534 nm'de ölçümler alınmıştır. Çalışmada, 5-Br-PADAP'ın üç dönüm noktası olduğu belirtilmiştir. Bunlardan ilki, 3-Br-bridil

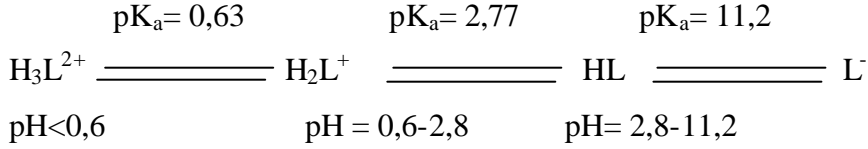
iyonuna aittir. pKa degeri 1'dir. Ikincisi ise, pKa 3 degerinde olup N,N-dietilanol iyonuna aittir. En son pKa degeri ise fenil grubuna aittir ve 11,2'dir.

Jiang ve arkadaslari(1999), 5-Br-PADAP'in farkli pH degerlerinde denge sabitlerini incelenmistir. 5-Br-PADAP yapisini HL ile göstermisler;



HL

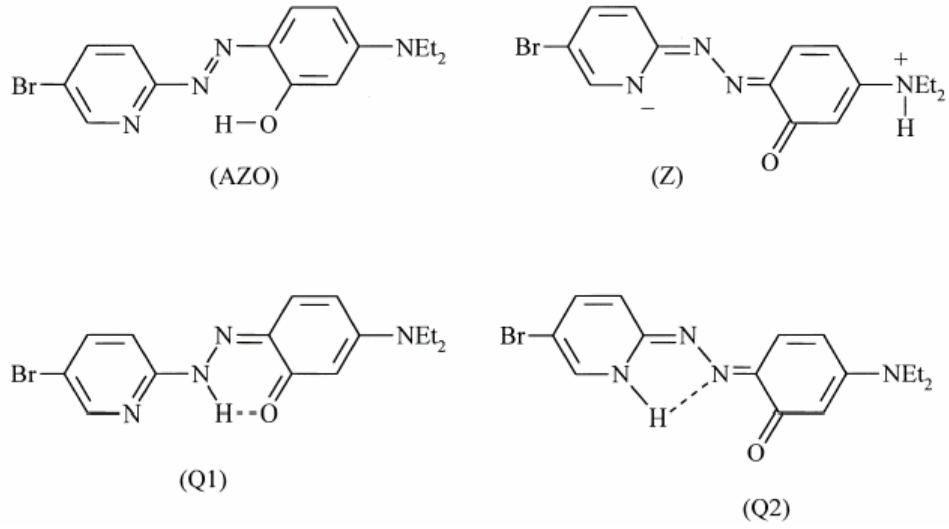
Sekil 1.1.1. 5-Br-PADAP'in yapisi



farkli pH degerlerinde 5-Br-PADAP'in farkli formlarda oldugu belirtmislerdir.

Burneu ve Teiten(1999), nötral 5-Br-PADAP molekülü, polar ortamda, Z tautomer(N(C₂H₅)₂H⁺ üzerinde zwitter yapı) yapısında, non-polar ortamda ise, Q tautomer yapısında oldugunu belirtmislerdir. Q formunda, fenol oksijeni ile pridilzo grubuna ait azot atomu arasında kovalent bag olusumu söz konusudur. 5-Br-PADAP'i LH seklinde gösterirsek, pH'ya bagli olarak, L, LH₂⁺ veya LH₃²⁺ türleri olusmaktadır ve bunlara ait pKa degerleri ise, 11,30, 2,02 ve 0,10 olarak verilmistir.

.....



.....
 Sekil 1.1.2. 5-Br-PADAP'in farklı pH'larda davranışı

İnsan sağlığı açısından florür oldukça önemlidir. Çevre sularında bulunan florür, diş ve kemik kırılmaları gibi çeşitli sorunlara neden olur. Bunun yanında, üreme, renal, gastrointestinal, immunolojik, toksik, genetik ve kanserojen birçok probleme neden olur. Bunun yanında magnezyum, kalsiyum, demir ve bakır gibi çeşitli elementlerle oluşturduğu kompleksler nedeniyle metal-enzim fonksiyonuna neden olur. Son dönemde ilaçlarda bulunan florür kirliliğinin saptanması için hatırı sayılır paralar harcanmaktadır. Florür iyonunun elüent içinde bulunması ikili bir etkiye neden olur. Bu etkilerden ilki, üçlü sistemler de kararlaştırıcı ajan olması, ikincisi ise, sabit faz da modifier olarak kullanılmıştır.

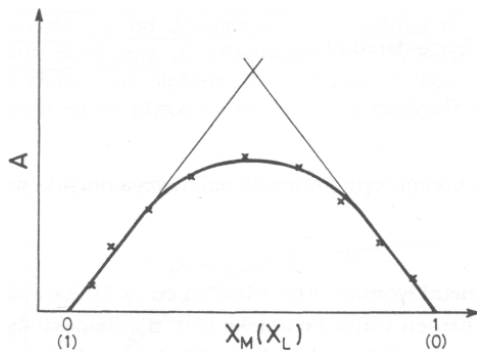
.....

1.2. Komplekslerin Spektrofotometrik İncelenmesi

Spektrofotometri, kompleks iyonlarının bileşimlerinin aydınlatılmasında ve oluşum sabitlerinin tayininde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin baslıca üstünlüğü, inceleme yapılan dengeyi bozmadan kantitatif absorpsiyon ölçümlerini sağlamasıdır. Kompleks iyonların da metal: ligand oranının belirlenmesinde

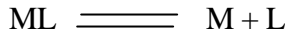
1. Sürekli Değistirme Metodu(Job Metodu),
2. Mol Oranı Metodu,
3. Egim Oranı Metodu kullanılır.

1.Sürekli Değistirme Metodu(Job Metodu): Isığı absorplayan bir geçiş metali kompleksindeki metal/ligand oranı, yani kompleksin stokiyometrisi belli dalga boyunda absorpsiyon ölçümleri ile belirlenebilir. Metal ile ligand arasında tek bir kompleksin oluştuğunu ve seçilen dalga boyunda sadece bu kompleksin isığı absorpladığını düşünelim. Ligand derisimi, C_L , ile metal iyonu derisiminin, C_M , toplamının, $C_T = C_L + C_M$, sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır ve herbir çözeltide kompleksin absorpsiyonu ölçülür. Hiçbir reaksiyon yokken okunması beklenen absorpsiyon hesaba katılarak düzeltilir. Düzeltilmiş absorpsiyonlar, metal iyonunun(katyonun) veya ligandın mol kesrine, X (veya katyonun hacim kesrine, $V_M / (V_M + V_L)$, V_M ; katyon çözeltisinin hacmi, V_L ; ligand çözeltisinin hacmi) karşı grafiğe geçirilir. (Şekil 1.1.1).



Şekil 1.2.1. Sürekli değirme yöntemi ile elde edilen grafik.

Elde edilen iki doğru parçası kesistirilir. Kesim noktasına karşı gelen mol kesirlerinin oranı, X_M/X_L , kompleks yapısında bulunan metal iyonu/ligand oranını verir. Bu değer 0,5 ise ML , 0,33 ise ML_2 , 0,25 ise ML_3 , 0,20 ise ML_4 kompleksi söz konusudur. Bu tip çalışmalardan iyi sonuç alabilmek için kompleksin Beer kanununa uyması gerekir. Eğrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiyasyon olmasını, sivri olmasıyla kompleksin dayanıklılığını gösterir. Elde edilen grafikte, özellikle stokiometrik orana yakın olan yerlerde gözlenen doğrusallıktan sapmalar,



kompleks dengesinde, bir miktar kompleksin bozunması ve absorpsiyon özelliği olan ML türü yerine, ışığı absorplama özelliği olmayan M ve L türlerinin oluşması ile ilgilidir. Metal/ligand oranının bire eşit olduğu ML türü bir kompleks için elde edilen ve Şekil 1.1.1.'de görülen türden bir egride herhangi bir mol kesri, X , değerinde ölçülen A_0 değeri ile doğru üzerinde bu noktaya karşı gelen teorik A_t değerinin oranı,

$$\frac{A_0}{A_t} = \frac{[ML]_d}{C} \quad (1.1.1)$$

bağıntısı ile belirlenir. Kompleksin bu ortamda sınırlayıcı tür kadar oluşabileceğinden C değeri için metal iyonu veya ligandın hangisi küçükse ona ait değerler kullanılır.

$$[ML]_d = \frac{A_0}{A_d} C \quad (1.1.2)$$

$$[M]_d = C_M - [ML]_d \quad (1.1.3)$$

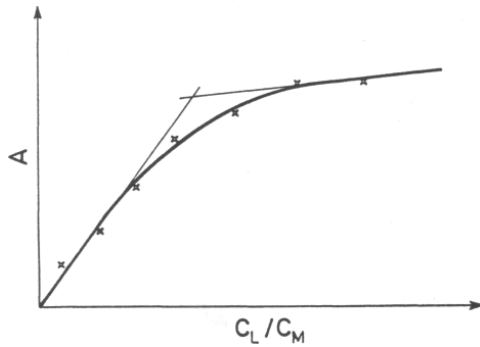
$$[L]_d = C_L - [ML]_d \quad (1.1.4)$$

esitlikleri ile hesaplanan denge derisimleri,

$$K = \frac{[ML]_d}{[M]_d \cdot [L]_d} \quad (1.1.5)$$

esitliginde yerine konarak kompleksin kararlilik sabiti veya olusma denge sabiti bulunabilir.

2. Mol Orani Metodu: Bu yöntemde, ligand derisiminin degistirildigi ve metal iyonu derisiminin sabit tutuldugu bir dizi çözelti hazirlanir. Bu çözeltilerin herbiri ile kompleksin absorpsiyon dalga boyunda absorbans degerleri ölçülür. Bu degerler C_L/C_M oranina karsi grafige geçirildiginde Sekil 1.1.2.' de görülen ve titrasyon grafigine benzeyen bir grafik elde edilir.



Sekil 1.2.2. Mol orani yöntemi grafigi

Bu grafikteki dogrusal kisimler kesistirilir. Kesim noktasindaki C_L/C_M orani, kompleksteki stokiyometrik orana esittir. Kompleksin kararlilik sabiti, kesim noktası civarında bir derisimde ölçülen A_s degeri ile aynı derisim degerinde dogru üzerinde okunan teorik A_t degeri orani kullanilarak hesaplanabilir.

Mol oranı metodunda stokiyometrisi bilinmeyen kompleksin katyonunun uygun konsantrasyonda bir çözeltisi hazırlanıp spekturumu alınır. Bundan sonra L ile gösterilen ligandin uygun konsantrasyonda bir çözeltisi hazırlanıp spekturumu alınır. Bu çözeltilerden alınan ikiser mL'lik çözeltiler karıştırılır ve karışimin spekturumu alınır. Spekturundan, komplekse ait absorpsiyon bantlarından en siddetlisinin dalga boyu tespit edilir. Bundan sonra ligandin katyona oranı(L/M) 1,2,3,... olan çözeltiler hazırlanır ve sırayla absorpsiyonlar ölçülür. Bu absorpsiyon değerleri L/M' ye karşı grafiğe geçirilir. Böylece Şekil 1.1.2.'de görülene benzer eğriler elde edilir. Bu eğrilerden yararlanarak kompleksin stokiyometrisi bulunur.

Çalışılan dalga boyunda L absorpsiyon yapıyorsa eğri dönüm noktasının ötesinde biraz daha dik gider. Bazen de ligandin fazlası, tesekkül eden kompleksin absorpsiyonunu düşürür. Tesekkül eden komplekslerin absorplama katsayıları birbirinden oldukça fazla olduğundan bu yöntemle bir katyondan birden fazla kompleksin meydana gelip gelmeyeceği de gösterilebilir.

Mol oranı grafiklerinin eğik kısımlarındaki verilerden yararlanılarak, oluşum sabitleri hesaplanır. Komplekslerin molar absorpsiyonlarının ve oluşum sabitlerinin birbirinden yeterince farklı olması durumunda iki yada daha fazla kompleksin ard arda basamaklı oluşumu, eğim değişimlerinden izlenebilir.

3. Eğim Oranı Metodu: Kararsız bir kompleksin stokiyometrisi, eğim oranı adı verilen spektrofotometrik yöntemle bulunur. Bu tip bir çalışmada iki seri çözelti gerekir. Birinci çözelti ligand derisimi sabit ve oldukça büyük tutulurken metal derisimi değiştirilir. İkinci seride ise, metal iyonu derisimi sabit ve büyük, ligand derisimi değişken ve küçük tutulur. Böylece bu iki seri çözeltilerde ligand veya metal iyonu derisimi fazla olduğundan,



dengeyi sağa doğru kaydırılır ve ML kompleksinin olabildiğince oluşması sağlanır. Bu çözeltilerin herbirinde kompleksin absorbansı ölçülür. Birinci dizi ile

yapılan ölçümler sonunda elde edilen A degerleri metal iyonu derisimine karsi grafige geçirilir. Bu grafigin egimi, E_m ,

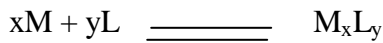
$$E_m = \epsilon_{ML} \frac{b}{m} \quad (1.1.6)$$

esitligine göre m stokiyometri katsayisi ile iliskilidir. Ikinci seri ile yapılan ölçümlerden elde edilen A degeri de ligand derisimine karsi grafige geçirilirse elde edilen dogrunun egimi, E_l ,

$$E_l = \epsilon_{ML} \frac{b}{l} \quad (1.1.7)$$

esitligi ile verilir ve l stokiyometri katsayisi ile iliskilidir. Elde edilen egim degerlerinin birbirine bölünmesi ile kompleksteki stokiyometrik katsayilarin orani l/m degeri bulunmus olur.

Bu yaklasim, tesekkül eden kompleks zayif ve bir tane oldugu zaman uygulanir. Metot iki temel varsayima dayanir: (1) Katyonun veya ligandin çok asiri konsantrasyonlari kullanilarak zayif kompleksin olusum reaksiyonu tamamlanabilir ve (2) bu sartlarda da Beer kanunu geçerlidir. Kompleks dengesinin,



oldugunu kabul edelim.

$$C_M = [M] + x[M_xL_y] \quad (1.1.8)$$

$$C_L = [L] + y[M_xL_y] \quad (1.1.9)$$

Burada c_M ve c_L , sirasiyla, katyonun ve ligandin baslangiç konsantrasyonlaridir. Mol orani metodunda oldugu gibi M_xL_y kompleksinin bir spekturumu alinir ve absorpsiyonun en fazla oldugu dalga boyu tespit edilir. L/M orani çok büyük tutulup, baslangiç konsantrasyonu C_M olan M katyonu tamamen kompleks haline dönüştürülür. Bunun sonucu,

$$[M_xL_y] = C_M / x \quad (1.1.10)$$

esitligi yazilir. Beer kanunu geçerli olmak sartıyla,

$$A_1 = \epsilon b [M_xL_y] = \epsilon b C_M / x \quad (1.1.11)$$

Bu esitlikte, A_1 in c_M ile degismesini gösterir ve egim ϵ / x dir.

$$A_1 / C_M = \epsilon / x \quad (1.1.12)$$

Ikinci islem olarak M/L orani çok büyük olacak sekilde bir çözelti hesaplanip C_L baslangiç konsantrasyonundaki ligandin tamamının, kompleks haline dönüştürülmesi saglanir ve ayni dalga boyunda absorpsiyonu ölçülür. Bu hal için de,

$$[M_xL_y] = C_L / x \quad (1.1.13)$$

$$A_2 = \epsilon b [M_xL_y] = \epsilon b C_L / x \quad (1.1.14)$$

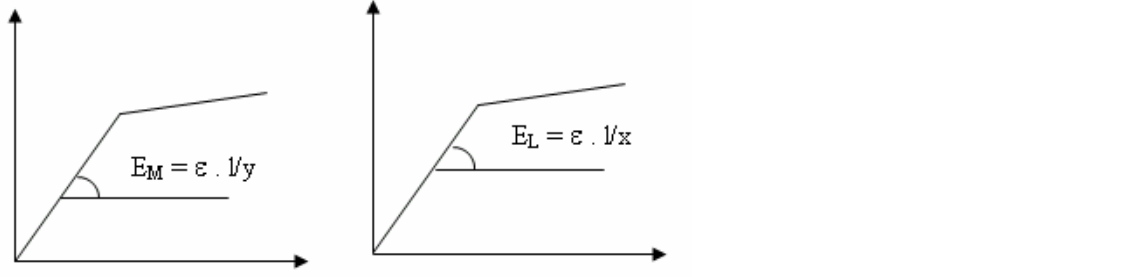
esitlikleri yazilir. Elde edilen dogru denkleminin egimi ϵ / y dir.

$$A_2 / C_L = \epsilon / y \quad (1.1.15)$$

Egimler ve esitlikler taraf tarafa bölünürse,

$$\frac{A_1 C_L}{A_2 C_M} = \frac{\epsilon / x}{\epsilon / y} = \frac{y}{x} \quad (1.1.16)$$

olur. $A_1 C_L$ ve $A_2 C_M$ bilindiğinden y/x oranı bulunur.



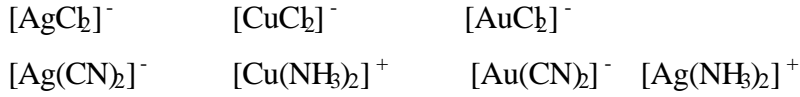
Sekil 1.2.3. Egim oranı yöntemi grafiği.

1.3. Koordinasyon Sayilari

Metal katyonlarının koordinasyon sayilari 1 ile 12 arasında degisir.

1.3.1. Koordinasyon sayisi 1 : Koordinasyon sayisi 1 olan katyonlara, en iyi örnek vanadil iyonu (VO^{+2}) dur. Bazi bilim adamlarina göre gaz halinde bulunan sodyum klorür de ($Na^+ Cl$) sodyumun koordinasyon sayisi 1 dir.

1.3.2. Koordinasyon Sayisi 2 : Koordinasyon sayisi iki olan katyonların sayisi da pek fazla sayilmaz. Bunlara, Ag^+ , Cu^+ , Au^+ gibi katyonların bileşikleri örnek verilebilir.



Bu katyonlar ligandların asirisinda koordinasyon sayisi daha yüksek olan $[Cu(NH_3)_4]^+$ gibi bileşikler de verebilirler.

1.3.3. Koordinasyon Sayisi 3 : Koordinasyon sayisi 3 olan komplekslere çok az rastlanir. Koordinasyon sayisi 3 olan bileşiklere örnek olarak,



kompleksleri verilebilir. Bütün bu bileşiklerde sd^2 hibridlesmesi vardir ve geometri üçgen düzlemdir.

1.3.4. Koordinasyon Sayisi 4 : Koordinasyon sayısı 4 olan bileşikler tetrahedral ve kare düzlem olmak üzere ikiye ayrılır. Kare düzlem bileşiklerde izomeri görülür. Üzerinde izomeri görülen ilk koordinasyon sayısı 4 dür.

Tetrahedral komplekslerin sayısı oldukça çoktur. Bu bileşiklerde izomeri görülmez, ama bazıları optikçe aktiftir. Tetrahedral bir kompleksin optikçe aktif olabilmesi için liganinin asimetrik olması gerekir.

Tetrahedral kompleksler, valans bağ teorisine göre, sp^3 hibridlesmesinden meydana gelir. Böyle bileşiklerde merkez atomu genellikle küçük çaplı bir iyon, ligandlarsa I^- , Br^- , Cl^- gibi büyük çaplı iyonlardır.

Kare düzlem kompleksler tetrahedral kompleksler kadar olmasa bile gene de çoktur. Bunlar genellikle d^8 sisteminde olan Au^{3+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} gibi katyonlardan meydana gelirler. Kare düzlem komplekslerin meydana gelmesinde sadece merkez atomu değil ligan da etkili olabilir, liganın rıcidlığı nedeniyle kare düzlem yapı gösterirler. Kare düzlem yapının meydana gelmesinde liganın pi bağı verip vermemesi de önemlidir.

1.3.5. Koordinasyon Sayisi 5 : Koordinasyon sayısı 5 olan komplekslere, yakın zamana kadar pek az örnek vardır. Koordinasyon sayısı 5 olan bileşikler Furlani' ye göre, şu stereokimyasal yapılarda bulunabilirler:

- i- Muntazam trigonal bipiramit
- ii- Bozulmuş trigonal bipiramit
- iii- Bozulmuş kare piramit
- iv- Muntazam kare piramit

1.3.6. Koordinasyon Sayisi 6 : Kompleksler arasında en çok rastlananlar koordinasyon sayısı 6 olanlardır. Kobalt(III), krom(III), demir(III) gibi kationlar koordinasyon sayısı altı olan kompleksler verirler. Koordinasyon sayısı 6 olan kompleksler oktahedral yapı gösterirler, ama bunlar arasında çok az da olsa trigonal antiprizma ve trigonal prizma yapısında olanlar da vardır.

1.3.7. Koordinasyon Sayisi 7 : Koordinasyon sayısı 7 olan kompleksler oldukça azdır. Böyle komplekslerde yedinci bağ ligand-ligand itmesinin artması, KASE nin zayıflaması, merkez atomu etrafındaki bağların zayıflaması sonucu engellenir. Koordinasyon sayısı yedi olan komplekslerin geometrileri pentagonal bipiramit, yüzey tepeli oktahedron olabilir.

1.3.8. Koordinasyon Sayisi 8 : Bu simetride kompleks veren baslıca metaller lantanitler, aktinitler, volfram, molibden, zirkonyum, hafniyum, niyob ve tantaldir. Birinci sıra geçis elementlerinde bu koordinasyon sayısına pek rastlanmaz.

1.3.9. Koordinasyon Sayisi 9-12: Koordinasyon sayısı 9-12 olan bileşiklere örnek çok azdır. Bu bileşiklerin hepsi üçgen prizmada, olup dörtgen yüzeylerinin üzerine birer ligant daha gelmiştir. Koordinasyon sayısı 12, sadece iyon bileşiklerinde görülür.

1.4. Sivi Kromatografi Yöntemi

Kromatografi, karışımlardaki kimyasal bileşiklerin ayrılması, tanınması ve tayini için kullanılan bir analitik metottür. Kromatografik metotların tümünde bir durgun faz ve bir de hareketli faz vardır. Karışımındaki bileşenler, akis halindeki gaz veya sıvı fazla durgun faz üzerinden geçirilir; kromatografik ayırma, bileşenlerin davranışlarındaki farklılıklara bağlı olarak gerçekleşir.

1.4.1. Kromatografide Temel Kavramlar

Kromatografide bir pik, alıkonma zamanı, t_R , ile tanımlanır. Bir türün kolona enjekte edilmesinden pik noktasına kadar geçen zamana, o türün alıkonma zamanı denir. Kromatografide karşılaştırmalarda alıkonma zamanı yerine genellikle kapasite faktöründen, k , yararlanılır. Bir türe ait kapasite faktörü;

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (1.4.1)$$

Burada t_R , bileşene, t_0 , kolonda tutunmayan türe ait alıkonma zamanlarıdır. Bu zamanı tespit etmek için kolona çözücü veya iyonik türlerle çalışmada KBr çözeltisi enjekte edilir ve alıkonmayan türün dedektöre ulaşması için geçen süre belirlenir. HPLC ayırmalarında k , mümkün olduğunca 1-10 arasında tutulmalıdır.

Iyonlaşabilen bir türe ait kapasite faktörü, türlerin mobil fazdaki mol kesirlerine bağlı olarak çözünenin iyonik ve nötral formlarının ağırlık ortalaması olarak verilebilir (Horvath vd., 1977).

$$k = x_{HA} \cdot k_{HA} + x_{A^-} \cdot k_{A^-} \quad (1.4.2)$$

Esitlik 1.4.2' de monoprotik bir asit (HA) için türlerin mol kesirleri yerine molariteleri yazıldığında:

$$k = \frac{[HA]k_{HA} + [A^-]k_{A^-}}{[HA] + [A^-]} \quad (1.4.3)$$

esitliği elde edilir. LC de yüklü türlerin tutulması, genellikle nötrallerden daha azdır.

Monoprotik asitler için termodinamik ayrışma sabiti;

$$K_a = \frac{[A^-]a_{H^+}}{[HA]} \quad (1.4.4)$$

olarak verilebilir(Poole and Poole, 1997).

Esitlik 1.4.4'ü esitlik 1.4.3'de yerine yazdığımızda;

$$k = \frac{k_{HA} + k_{A^-}K_a/g a_{H^+}}{1 + K_a/g a_{H^+}} \quad (1.4.5)$$

esitliği elde edilir. Esitlik 1.4.5 doğrusal olarak;

$$k(1 + K_a/g a_{H^+}) = k_{HA} + k_{A^-}K_a/g a_{H^+} \quad (1.4.6)$$

ifade edilebilir.

Molar aktivite katsayısı, γ , klasik Debye-Hückel esitliği ile bulunabilir.

$$\log \gamma = \frac{-AI^{1/2}}{1 + a_oBI^{1/2}} \quad (1.4.7)$$

Burada A ve B degerleri, Debye-Hückel sabitleri ve a_0 ise organik çözücü-su karisimlerinde iyon çapi parametresidir. Esitlik 1.4.7'deki iyon çapi parametresinin degeri, IUPAC'in tavsiyeleri dogrultusunda Bates-Guggenheim esitligi ile bulunabilir;

$$(a_0B)_T = 1.5 \left[e^{w\gamma^s} / (e^{w\gamma^s}) \right]_T^{1/2} \quad (1.4.8)$$

Bu bagintida w ve s üst indisleri, sirasiyla su ve organik çözücü, T alt indisi uygun sicakligi; ϵ , dielektrik sabitini; ρ , yogunlugu ifade eder. Kullanilan mobil fazların iyonik siddeti, I, her bir mobil faz bilesimindeki yük ve kütle denkliklerinden, pH ayarlamalarında kullanilan asit veya bazın analitik derisiminden ve okunan pH degerlerinden iteratif olarak hesaplanarak bulunabilir(Rondini, 1987, Covington,1985)

İki pikin birbirinden ayrilmasi seçicilik faktörü, a , ile verilir.

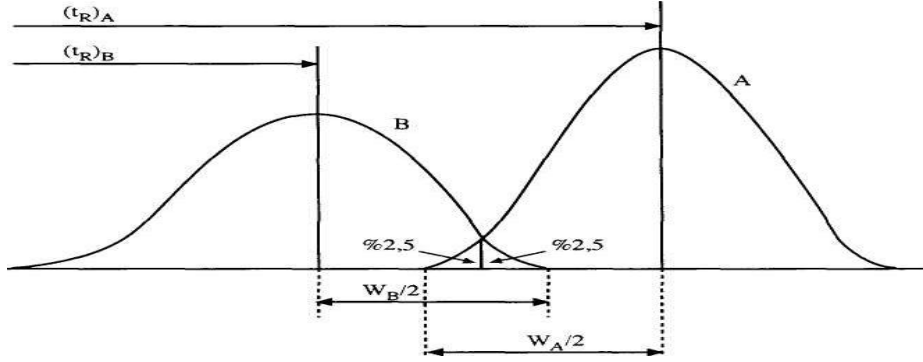
$$a = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{R2} - t_{R0}}{t_{R1} - t_{R0}} \quad (1.4.9)$$

a, 1,15 ise iki bileşigin birbirinden ayrıldığı kabul edilir (%98).

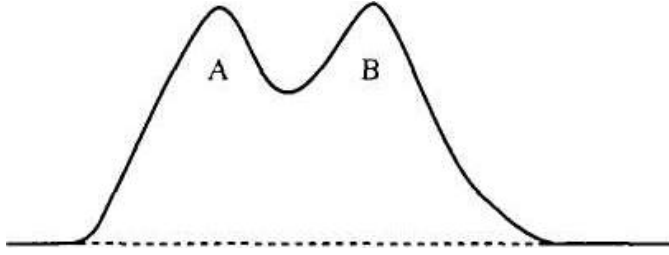
Bir bileşenin digerinden ayrilmasi ayırma gücü R_s (resolution) ile ifade edilir. Her bir kolonun ayırma gücü

$$R_s = 2 \gamma Z(W_A + W_B) \quad (1.4.10)$$

bagintisi ile hesaplanır. Burada W, pik genişligini ifade eder. R_s , 1,5 ise piklerin temel çizgide birbirinden ayrılması mümkündür. R_s nin farklı degerlerinde piklerin görünüşleri Şekil 1.4.1. ve Şekil 1.4.2.'de verilmistir.



Sekil 1.4.1. Karisimda bulunan A ve B maddeleri piklerin % 2.5'lik kismLARININ üst üste gelmeleri hali. Ayirilmanin tam olması, $R_s = 1,0$



Sekil 1.4.2. $R_s = 0.80$ olması halinde A ve B piklerinin yaklaşık görünüşü

R_s , aşağıdaki bağıntı kullanılarak da hesaplanabilir.

$$R_s = (1/4) \sqrt{N} [(\alpha-1)/\alpha] [k/(1+k)] \quad (1.4.11)$$

Burada;

R_s : Pik çifti için ayırma gücü,

N : Etkin tabaka sayısı,

α : Seçicilik faktörü,

k : Kapasite faktörü

dür.

Ayırma gücü için geliştirilen diğer bir bağıntı da, aşağıda verilmektedir.

$$R_S = 1,18 \times \frac{(t_2 - t_1)}{W_{0,5} + W_{P0,5}} \quad (1.4.12)$$

Burada;

R_S : Pik çifti için ayırma gücü,

t_1 : Birinci pikin alıkonma zamanı, s,

t_2 : İkinci pikin alıkonma zamanı, s,

$W_{0,5}$: Birinci pikin zaman ekseninde yarı genişliği,

$W_{P0,5}$: İkincipikin zaman ekseninde yarı genişliği

dir.

1.4.2. Kromatografik İşlem

Kromatografide genellikle belli uzunluktaki kolon, bir dolgu maddesi ile doldurulur ve bu madde sabit faz adını alır. Örnek, kolonun bir ucundan enjekte edilir ve bir hareketli faz ile kolonun diğer ucuna sürüklenerek taşınır. Örnek, dolgu maddesi ile etkileşmesi nedeniyle bu taşınım sırasında kolondaki sabit faz tarafından bir miktar tutulur. Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı miktarda olur. Örnekteki bileşenler sabit faz ile hareketli faz arasında belli bir dağılım gösterirler. Bir A bileşeninin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılımı

$$A_{\text{hareketli}} \quad \frac{\text{—————}}{\text{—————}} \quad A_{\text{sabit}}$$

denmesine göre oluşur ve x bileşeninin iki fazdaki derisimlerinin oranına K, dağılım katsayısı (Partisyon oranı veya partisyon katsayısı) adı verilir ve aşağıdaki bağıntılarla ifade edilir.

$$K_A = \frac{[X]_s}{[X]_h} , \quad K_A = \frac{C_s}{C_h} \quad (1.4.13)$$

K, degerinin büyük olusu, bilesenin sabit fazda iyi tutulduğu için kolon boyunca yavas ilerledigini; K degerinin küçük olması, bilesenin hareketli faza ilgisinin fazla olmasından dolayı kolon boyunca hızlı ilerledigini gösterir. t_0 veya V_h olarak verilen degerler, durgun fazda hiç tutulmayan bir türe ait pikin geliş süresi veya ölü hacmidir. t_0 , ölü zaman olarak tanımlanır ve hareketli fazın ortalama göç hızını verir; analitik piklerin tanınmasında önemlidir. Bir bilezene ait pikin maksimumuna karşı gelen süre, t_R , alikonma süresi (tutulma süresi); hacim, V_R , ise alikonma hacmi olarak isimlendirilir. Bir A çözüneni için kapasite faktörü, k_A , bu çözünenin sabit ve hareketli fazlardaki mol sayılarının oranı olarak tanımlanır.

Sivi kromatografide kapasite faktörlerinin daha iyi ayırmalar verecek degerler alması, hareketli faz ve durgun faz bileşimlerinin değiştirilmesi ile yapılır. Gaz kromatografide ise sıcaklığın veya kolon dolgusunun değiştirilmesi ile ayarlanabilir.

Elde edilen kromatografi piklerinin kesinliği bir kromatografi kolonunun verimini belirtir. Verimin nicel ölçüsü, ile kuramsal plaka sayısı adı verilen, N degeridir. N degeri, kromatogramlardan ölçülen alikonma süresi ile o pikin taban genişliğinden, eşitlik 1.4.14. yardımı ile hesaplanır.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{t_w} \right)^2 \quad (1.4.14)$$

Burada;

N : Teorik tabaka sayısı

t_R : Bilezene ait alikonma zamanı

t_w : Pikin taban genişliği

dir.

Bir kromatografi kolonunun boyu, L , ile hesaplanan N degeri kullanılarak, kolondaki bir kuramsal plakanin yüksekligi, H hesaplanir. t_R 'nin degeri, L ile dogru orantili, t_R/t_W 'nin degeri ise $(L)^{1/2}$ ile dogru orantili oldugundan, bir pikin genisliginin ölçüsü olan t_W degeri de $(L)^{1/2}$ ile dogru orantili olarak artar. Bir kolonda N degeri ne kadar büyük ise, yani H degeri ne kadar küçük ise, kolonun verimi o kadar yüksektir. H 'nin degerini büyüten her etken, kolonun verimini düşürür ve pik genislemesine neden olur.

Belli bir durgun faz için ayirma gücünü iyilestirmek için kolon uzatilabilir, böylece tabaka sayisi artirilmis olur. Bununla birlikte, artan tabaka sayisinin olumsuz bir etkisi ise, istenilen ayirma için gerekli sürenin uzamasidir. Kolonun ayirma gücünü artirmak için, çözeltinin akis hizini optimum hale getirme, numune miktarini azaltma, kolon sicakligini düşürme gibi çalışma sartlari ile ilgili faktörleri ve kolonun boyunu artirma, dolgu maddesi taneciklerini küçültme, dolguyu iyi yapma (üniform olmasi), farkli hareketli faz çözücüsü kullanma, farkli sabit faz maddesi kullanma gibi kolon ve çözücü ile ilgili faktörleri degistirebiliriz.

1.4.3. Sivi Kromatografi Kolonlari

HPLC'de dolgu maddesi olarak kullanılanların çoğu, silika esasli bagli fazlar içerir. HPLC de siklikla kullanılan durgun fazlar, C_8 , C_{18} düz zincirli alkil gruplu silika yapisindedir. Bunlar 1-8 pH araliginda kullanilir. Oktadesilsilika kolonlarda silanol gruplarının tamamı kapatilamamistir. Silika, HPLC kolonlar için ideal bir dolgu maddesidir. Tercih edilmesinin baslica nedenleri, yüksek mekanik kararlilik, mükemmel fizikokimyasal yüzey özelligi, organik çözücüye uyumlu olmasidir.

Ayni türde olsa dahi farkli kolonlar asidik ve bazik çözünenlere farkli sekilde davranir. Kolon etkileri, temelde fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 kategoriye ayrilir. Fiziksel etkiler, faz oranlarında farklılaşmaya yol açar, bu da farkli kolonlarda kapasite faktörlerinin farkli olmasini dogurur. Ayrica gözenek boyutundaki ve yüzey yükündeki farklılıklar da büyük ve/veya yüklü çözünenlerin alikonmasına etki

edebilir. Kimyasal etkiler, orijinal silika ve baglama islemlerindeki farklılıklardan dogar. Baglamada mono, di ve tri fonksiyonlu reaktifler kullanılabilir. Bunlarla yapılan islemi az miktarda silanize eden ajanlar takip edebilir. Ana silikanin kimyasal etkileri, yüzeyde safsizliklerin bulunmasindan veya silanol gruplarinin etkisiyle olabilir. Silanol gruplarinin bozucu etkisi, silanol gruplarinin daha fazla oldugu durumda daha etkindir. Silanol gruplari yüzeyde asagida verilen denklem geregi iyonlasir.



Bu denge, $pK_{a,\text{SiOH}}$ iyonlasma sabiti ile karakterize edilir ve sabitin degeri 6,5'dir. Ayrica silanol gruplarinin farkli çevreleri nedeniyle yüzeyde farkli tipte silanol gruplari vardir. Komsu silanol gruplarinin iyonlasmasi ile komsu kosullarin degismesi söz konusudur. Silanol gruplari, çözünen moleküller ile elektrostatik olarak etkilesebilir. Bu etkilesimler, uzun mesafede etkindir ve çözünen moleküller yüzeye yaklasamayacak kadar büyük oldugunda bile büyük rol oynar. Silanol gruplari, mobil fazin bileşenleri ile (su, organik modifiyer, tampon iyonlari) etkilesebilir ve durgun fazin yapisini ve bileşimini degistirebilir. Silanol gruplarinin iyonlasmasi $pK_{a,\text{SiOH}}$ 'in üzerindeki pH degerlerinde durgun fazin negatif yüklenmesine sebep olur. Bu durum negatif yüklü iyonlari porlari terk etmelerine yol açar. Sonuçta negatif k degerleri görülebilir. Iyonik dislama, hareketli fazin iyon siddetinin artmasi ile minimize edilebilir. Mobil fazin yüksek iyon siddeti, silanolü maskeleyen etkisi nedeniyle pik seklini iyilestirir. Ancak bu durum kolon bozunmasinin artmasina neden olabilir.

1.4.4. Yüksek Performans Sivi Kromatografik Yöntemler

Bunlar 5 ana grupta incelenir:

- 1) Dağılma veya sivi kromatografisi
 - 2) Adsorpsiyon veya sivi-kati kromatografisi
 - 3) İyon değiştirici kromatografi
 - 4) Jel geçirgenlik kromatografisi
 - 5) Jel süzme kromatografisi
- dir.

Bu teknikler içinde en yaygın kullanılanı, dağılma kromatografisidir. Bu teknik sivi-sivi kromatografisi ve sivi bağlı faz kromatografisi olmak üzere iki alt sınıfta incelenir. Yüksek performanslı sivi-sivi kromatografisinde durgun faz, kati yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla; bağlı faz tekniğinde ise kovalent bağlarla tutturulur. Bu iki teknikten bağlı faz dağılma kromatografisi, kararlı olma özelliğinden dolayı daha yaygın kullanım alanı bulmuştur; durgun faz ve hareketli fazın bağlı polaritelerine göre iki tiptir. Normal faz dağılma kromatografisinde durgun faz polar, hareketli faz apolardır. Ters faz dağılma kromatografisinde durgun faz apolar, hareketli faz polardır.

1.4.5. Yüksek Performanslı Sivi Kromatografisi Yöntemi

Bir yüksek performans sivi kromatografi sistemi, gaz elue edici haznesi, pompalama sistemi, enjeksiyon sistemi, kolon, dedektör, kaydedici ve atık sisesi kısımlarından oluşur. Pompa, tek veya çift olabilir. Tek pompalı sistemlerde tek bir elue edici, çift pompalı sistemlerde iki elue edici söz konusudur. Çift pompalı sistemde elue edici kompozisyonu zamanla değişir ve temel çizgi mobil faz bileşimine göre kayar. Ancak kolonda farklı tutulma kabiliyetinde olan maddelerin ayrılmasında önemli avantaj sağlar. Bir karışımın ayırımında polarite özellikleri farklı hissediliyorsa çözücü bileşimi değiştirilerek ayırmanın etkinliği sağlanır. HPLC’de bir tek çözücü sistemi kullanılarak yapılan çalışma izokratik çalışmadır. Bu tip çalışmanın yeterli olmadığı durumlarda gradient çalışma gerçekleştirilir. Bu tür çalışmalarda kolonda

tutulan bileşiklerin keskin pikler halinde ayırımına imkan tanınır, ancak temel çizgi sürekli kayar.

HPLC’de kolondan çıkan maddenin derisimi kolon çıkışında yer alan bir dedektör ile ölçülür. Genellikle tek dedektör sistemi kullanılmakla beraber, birden fazla dedektörde kullanılabilir. En çok kullanılan dedektör UV-Görünür bölge dedektörüdür. Bunun dışında, floresans dedektörler, elektrokimyasal dedektörler, kondüktometrik dedektörler ve refraktometrik dedektörler sıvı kromatografide kullanılır.

Çizelge 1.4.1. HPLC Dedektörlerinin Baslıca Özellikleri

ADI	DEDEKSİYON SINIRI	DOGRUSAL SINIR	Açıklama
UV ve Görünür Bölge Absorpsiyonu	10^{-11} g	10^4	Isigi absorplayan bileşiklere duyarlı
Diferansiyel Refraktif İndeks	10^{-9} - 10^{-10} g	10^3	Evrensel
Elektrokimyasal: Kondüktometrik	10^{-8} g/mL	10^5	Tüm iyonlara duyarlı
Elektrokimyasal: Amperometrik	10^{-10} - 10^{-11} g	10^5	Elektroaktif maddelere duyarlı
Kütle Spektrometresi	10^{-7} - 10^{-9} g	10^5	Evrensel
Floresans	10^{-14} g	10^5	Floresan özelliği gösteren maddeler

2. KAYNAK TARAMASI

Bu çalışmada, zirkonyumun zirkonyum-2-(5-bromo-2-bridilazo)-5-dietilaminofenol ikili ve zirkonyum-florür-2-(5-bromo-2-bridilazo)-5-dietilaminofenol üçlü kompleksleri oluşturulmuş ve bu komplekslerin davranışı, spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Bu bölümde bu kompleksler ile ilgili çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir. Bu konuda kaynak olarak yararlanabileceğimiz çalışmalar Oswaldowski ve arkadaşlarına aittir.

Oswaldowski ve arkadaşları(2000), U(VI)'nin tayininde uranyumun, 5-Br-PADAP ve florür ile oluşturduğu üçlü kompleksten yararlanmışlardır. Çalışmada, LiChrosper 100-5 RP-18 kolon kullanılmıştır. Mobil faz % 65+35(v/v) asetonitril su karışımıdır ve $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L florür içermektedir. Mobil fazın pH'si perklorik asit ilavesi ile $5,5 \pm 0,5$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu çalışmada kompleks, metanol ortamında hazırlanmıştır. Kompleksin hazırlanmasında pH ayarı, hidroklorik asit veya amonyak çözeltisinin ilavesi ile yapılmıştır. Çalışmada üçlü kompleksin, reaktiflerin karışmasından 5 dakika sonra oluştuğu ve yaklaşık 200 dakika kararlı olduğu ifade edilmektedir. Üçlü kompleksin, florür derisimi uranyum derisiminin yaklaşık 1000 kati olduğunda elde edildiği ifade edilmektedir. 5-Br-PADAP'ın uranyuma oranı 1-70 oranında tutularak kelatin absorpsiyonuna ligand fazlasının etkisi incelenmiş ve 15 katla çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir. Kompleks stokiometrisi Bent-French metodu ile açıklanmıştır. Metodun molar absorpsiyon katsayısı 578 nm'de $6,8 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ dir.

Oswaldowski ve Pikus(2002), Fe(III) ve Fe(II) nin 5-Br-PADAP ile oluşturduğu komplekslerin tayininde ters-faz sivi kromatografi tekniğinden yararlanmışlardır. Bu çalışmada, LiChrosper 100-5 RP-18, Nucleosil 100-5 C18 türü kolon kullanılmıştır. Mobil faz, % 90+10(v/v) asetonitril su karışımıdır ve $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L sodyum 1-dodekan sülfonat içermektedir. Mobil fazın pH'si hidroklorik asit veya amonyak ilavesi ile $3,4 \pm 3,6$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışma için seçilen dalga boyu, Fe(II) için 555 nm ve Fe(III) için 585 nm dir. Dedeksiyon limiti her iki tür için 18 µg/L olarak verilmiştir. Fe(II)/Fe(III)-5-Br-PADAP komplekslerinin ayırımı için hazırlanan

çözeltide, 1 mL sodyum dodesil sülfat bulunmaktadır. Gerek Fe(II) gerekse Fe(III)'ün olusturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri aynıdır. Bu önemli bir ayrıntıdır. Çünkü farklı kararlılık sabitleri, tek tür üzerinde tercihli yapıların oluşumuna neden olur. Her iki türde de, ligand metal oranı 2:1 olarak verilmiştir.

Oszwaldowski ve arkadaşları(1998), Zr(IV) ve Hf(IV)'un, 5-Br-PADAP ve florür ile oluşturduğu üçlü kompleksin tayininde, ters-faz sıvı kromatografi tekniğinden yararlanılmışlardır. Çalışmada, LiChrosper 100-5 RP-18 kolon kullanılmıştır. Mobil faz, % 55+45(v/v) asetonitril su karışımıdır ve $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L florür içermektedir. Mobil fazın pH'si, perklorik asit ilavesi ile $4,2 \pm 0,3$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışma için seçilen dalga boyu 585 nm dir. Çalışma grafiği, Zr(IV) için 1-200 µg/L ve Hf(IV) için 0,8-160 µg/L aralığında lineerdir. Dedeksiyon limiti Zr için 0,8 µg/L ve Hf(IV) için 0,2 µg/L dir. Spektroskopik çalışmada, Zr(IV) veya Hf(IV), 5-Br-PADAP ve florür veya asetat çözeltisinin pH'si hidroklorik asit yada amonyak ile ayarlanmıştır. Zr(IV) veya Hf(IV) ile 5-Br-PADAP'in oluşturduğu ikili kompleks üzerine pH'nin etkisi incelenmiştir. Asidik ortamda(pH 3,5-5,5), λ_{max} 582-583 nm dir. Bazik ortamda ise(pH>7), λ_{max} 574-575 nm dir. Molar absorpsiyon katsayısı, her iki bölge için yaklaşık olarak aynıdır ve $11,0 \cdot 10^4$ - $11,6 \cdot 10^4$ L / mol.cm arasında değişmektedir. En iyi absorpsiyon, çözeltide bulunan kromojenik reaktifin Hf(IV)'a oranı 30 kat, Zr(IV)'a oranı 10 kat olduğunda elde edilmiştir. Bazik ortamda ise, Hf(IV)'un ikili kompleks oluşturabilmesi için , 5-Br-PADAP'in en az 2 kat fazlası olması gerekmektedir. Tüm çözeltilerde, metal iyonunun 30 kati olacak şekilde 5-Br-PADAP kullanılmış, farklı pH ortamlarında kararlı kompleksler elde edilmiştir. Kompleksler, maddeler karıştırıldıktan 5 dakika sonra kararlı hale gelmiş, 50 dakika boyunca kararlılığı sürmüştür. 5-Br-PADAP'in Zr(IV) veya Hf(IV)'a oranı 3 kat olduğu durumda ise, kompleks hızlı bir şekilde bozunmaya başlamış ve 5 dakika sonra kompleksin % 20 si bozunmuştur. Ancak, bazik ortamlarda Zr(IV) ikili kompleksleri 20, Hf(IV) kompleksleri ise 50 dakikadan daha uzun sürede kararlı kalmıştır. Kompleks stokiometri, Bent-French metodu ile açıklanmıştır. İkili komplekslere ait kararlılık sabitleri hesaplandığında, Zr(IV) komplekslerinin Hf(IV) komplekslerinden daha kararlı olduğu görülmüştür. Zr(IV) ve Hf(IV)'un 5-Br-PADAP ve florür veya asetatla oluşturduğu üçlü kompleks, pH'nin 3,6-6,0(florür

için) veya 4,2-4,9(asetat için) olduğu asidik ortamda olmaktadır. Maksimum absorbans ise, kromojenik reaktifin, metal iyonuna oranının 10(flörür için) veya 30(asetat için) kat olduğu durumda maksimum absorbans olmaktadır. Florür derisimi ise, $3,4-23,0 \cdot 10^{-5}$ M olarak verilmiştir. 5-Br-PADAP konsantrasyonunun metal konsantrasyonuna oranının 30 kat olduğu çalışmalarda, 5 dakika sonra maksimum absorbans elde edilmiştir ve 24 saat kararlı kalmıştır. 5-Br-PADAP'ın Zr'a oranı 3 kat olduğunda elde edilen kararlılık, oranın 30 kat olduğu komplekslere yakındır. Çalışmada, C₈ kolonun silanol gruplarının güçlü etkileşiminden dolayı C₁₈ kolon seçilmiş, etkileşim gücünün C₂>C₈>C₁₈ sırası ile azaldığı belirtilmiştir. Çalışmada, metanol/su, tetrahidrofur/su, asetonitril/su gibi farklı organik çözücü su karışımları denenmiştir. En iyi sonuç, düşük geri basınç ve düzgün pik şeklini vermesinden dolayı, asetonitril su karışımıyla elde edilmiştir.

Mobil fazın, Zr(IV) için % 70'den daha fazla, Hf(IV)) için % 60'dan daha fazla asetonitril içermesi gerekli olduğu; daha düşük miktarda asetonitril içeren mobil fazlarla elde edilen piklerin küçük olduğu belirtilmektedir. Zr(IV) ve Hf(IV)'un komplekslerinin tam olarak ayırımının, florür içeren, % 50-55 asetonitril ile sağlandığı görülmüştür. Bunun yanında, pH ayarlamada, perklorik asit hidroklorik asite oranla daha çok tercih edilmiştir. Spektrofotometrik çalışmada, Mn(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II)'nin varlığı bozucu etki yapmaktadır.

Oswaldowski ve arkadaşları(1998), sivi kromatografi yöntemi ile Zr(IV) veya Hf(IV) ve 5-Br-PADAP ile F⁻ oluşturduğu üçlü kompleksleri temel alarak F⁻'ü saptamışlardır. Çalışmada, LiChrosper 100-5 RP-18 kolon kullanılmıştır. Mobil faz % 85+15(v/v) asetonitril su karışımıdır. Mobil fazın pH'si perklorik asit ilavesi ile $4,0 \pm 0,3$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu çalışmada kompleks, metanol ortamında hazırlanmıştır. Kompleksin hazırlanmasında pH ayarı, hidroklorik asit veya amonyak çözeltisinin ilavesi ile 4,5 olacak şekilde yapılmıştır. Çalışmada, içme suyu, tükürük ve kansere karşı kullanılan leuprolide üzerinde çalışılmıştır. Çalışmalarda, Ti(IV), V(V), Ni(II), Zn(II), Zr(II), Nb(IV),vb. metal iyonları kullanılarak ikili ve üçlü kompleksler elde edilmiş; bu komplekslerin davranışı pH 2-8 arasında incelenmiştir. C₁₈ kolondan yararlanılan çalışmalarda % 85+15(v/v) asetonitril su

karisimi mobil faz olarak kullanılmıstır. Ti(IV), Zr(IV) ve Hf(IV) metalleri ile elde edilen komplekslerin kararlı ve kromatografik çalısmaya imkan tanıyacak kadar yeterli alan verdiği belirlenmiştir.. Ti(IV) metalinin oluşturduğu kompleksler, pH 3'e kadar çalışma imkanı vermiştir. Zr(IV) ve Hf(IV) metallerinin oluşturduğu kompleksler, oldukça geniş bir pH aralığında(3,5-6,0) oluşmakta ve aynı şartlar altında Ti(IV) oranla 20 kat daha büyük alan vermektedir. V(V), Ta(IV), W(VI) metallerinin oluşturduğu komplekslere ait alanlar çok küçük kalmıştır. Çalışmada, metanol, asetonitril ve aseton gibi farklı çözücüler denenmiş ve % 40-70(v/v) metanol, numune hazırlama için en iyi çözücü olarak belirlenmiştir. Komplekslerin maksimum ve kararlı oldukları dalga boyu, 582 nm'dir. Kompleksler hazırlandıktan 5 dakika sonra oluşmuş ve 1 saat boyunca kararlı kalmışlardır. Kromatografik çalışmada ikili komplekslerin(F⁻ içermeyen) pik vermediği; üçlü komplekslerin pik verdiği ve ayırımın üçlü kompleksle sağlandığı görülmüştür. Ortamda bulunan çeşitli metal iyonları varlığının bozucu etki yapip yapmadığı incelenmiştir. Mn(II), Zn(II), Mo(VI), Cd(II), Sb(III), Hg(II) ve U(VI) 5-Br-PADAP ile kompleks oluşturmadığından dolayı bozucu türler değildir. Fe(III), Ni(II) ve Co(II) ise 5-Br-PADAP ile renkli kompleks oluşturmuştur. Bu 3 kompleksin elüsyonu için tetrabutylamonyum bromür gibi iyon oluşturmalarının kullanılması gerekmektedir. Ti(V), Ta(VI) ve W(VI)'in 10 µg'nin üzeri ve V(V) ve Cu(II)'in 2 µg'nin üzeri bozucu etki yapmıştır. Nitrat veya nitrit(2,0.10⁻⁴ mol L⁻¹), sülfat, karbonat ve klorür(1,0.10⁻³ mol L⁻¹) anyonlarının ortamda bulunması durumunda ise, çeşitli maskeleyici türler kullanılmıstır.

Oszwaldowski ve Jakubowska(2003), Zr(IV) ve Hf(IV)'un, 5-Br-PADAP ve florür ile oluşturduğu üçlü kompleksin tayininde, kati faz kartusu ve ters-faz sivi kromatografi tekniğinden yararlanmışlardır. Bu çalışmada kolon olarak Bakerbond, Zorbax SB C₁₈ kullanılmıstır. Mobil faz % 55+45(v/v) asetonitril su karışımıdır ve 1,5.10⁻⁴ mol/L florür içermektedir. Mobil fazın pH'si perklorik asit ilavesi ile 4,2 ± 0,3 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çalışmada, kati faz kartusunun türü, numune ve elüent hacmi, metal ve florür iyonu konsantrasyonu, kromojenik reaktif, organik faz ve pH göz önünde tutularak belirlenmiştir. 2 µg Zr(IV), Hf(IV), 1,5.10⁻⁴ mol/L 5-Br-PADAP ve 7,5.10⁻⁵ mol/L sodyum florür içeren pH'si 4,5 ± 1 olan % 40 metanol

içeren numune kartusa yüklenmiş ve kartustan Zr(IV) ve Hf(IV) % 99,75±0,25(v/v) asetonitril su karışımı ile alınmıştır. Bu çalışmada, jeolojik materyal ve içme sularında bulunan Zr(IV) ve Hf(IV) saptanmıştır. Tas numunesi, nitrik asit ve hidroklorik asitle konsantre edilip SPE sistemine uygulanmıştır. Su numunesi, hidroklorik asit ile konsantre edilmiş, sodyum florür, 5-Br-PADAP ve metanol katılarak $4,5 \pm 1$ olacak şekilde hidroklorik asit yada amonyakla ayarlanmış ve SPE sistemine uygulanmıştır. SPE C18 kullanılması durumunda, SPE eluenti florür iyonu içermediği için Zr(IV) veya Hf(IV) üçlü kompleksi kararlı değildir. Sivi kromatografide, florür iyonunun M-F⁻-(5-Br-PADAP) üçlü kompleksin kararlı olmasını sağlamak olduğu belirtilmektedir. Bunun yanında, organik çözücü olarak metanol ve asetonitril kullanılmış, en iyi sonucun asetonitril ile olduğu görülmüştür. Sivi kromatografi yöntemi ile, 3-200 µg/L Zr(IV) ve Hf(IV) çalışılabilir. SPE/LC ile, Zr(IV) için 0,08-2,0 µg/150 mL ve Hf için ise, 0,04- 2,0 µg/150 mL metal iyonu konsantrasyonu tespit edilmiş; geri kazanımın sırasıyla % 94 ± 2 ve 106 ± 2 olduğu belirlenmiştir. Su veya tas gibi gerçek numunelerle çalışırken, Cu(III) varlığı bozucu etki yaptığından, NaClO₄ tuzu ve EDTA maskeleyici ajan olarak kullanılmıştır.

Rathaiyah ve Eshwar(1987), Zr(IV) ile 5-Br-PADAP'ı metanol-su ortamında reaksiyona sokarak kırmızı renkte kelatlarını elde etmişlerdir. Çalışmacılar, Beer yasasına olunan komplekte metal/ligand oranının 1:3 olduğunu ve elde edilen molar absorpsiyon katsayısının $1,54 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma için seçilen dalga boyu 585 nm ve pH ise 3,8-5,8 olarak verilmiştir. Zr(IV) için lineer bölge 0,02-0,44 µg/mL olarak belirtilmiştir.

Lipka ve arkadaşları(2000), prostat kanseri için kullanılan Leuprolide'de bulunan florür miktarının saptanmasında ters faz sivi kromatografi tekniğini kullanmışlardır. Çalışmalarında, florürün Zr(IV) ve 5-Br-PADAP ile yaptığı üçlü kompleksin kromatografik incelenmesi temel alınmıştır. Çalışmada, LiChrosper 100-5 RP-18 ve Nucleosil C₁₈ kolon kullanılmıştır. Mobil faz % 85±15(v/v) asetonitril su karışımıdır. Mobil fazın pH'si, perklorik asit ilavesi ile $4,0 \pm 0,3$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu çalışmada, Leuprolide çözeltisi suda hazırlanmış, bu çözeltiden alınan kısım üzerine

Z(IV) ve 5-Br-PADAP çözeltileri ve metanol katılmıştır. Bu çözeltinin pH'si 4,5 olacak şekilde hidroklorik asit ve amonyak ile ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti 5 dakika sonra sisteme verilmiş ve 585 nm de incelenmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Genel Bilgi

Bu bölümde, Zr(IV)-5-Br-PADAP ikili kompleksi ve Zr(IV)-5-Br-PADAP-F⁻ üçlü kompleksinin kromatografik ve spektroskopik analizlerinde ve mobil faz pH standardizasyonunda kullanılan cihazlar ve kimyasallar hakkında bilgi verilmiştir.

3.2.Kullanılan Cihazlar

3.2.1.Yüksek Performans Sivi Kromatografisi Cihazı

İkili ve üçlü kompleksin kromatografik davranışlarının incelenmesi, Shimadzu HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemde kontrol ünitesi (SCL 10 AVP), pompa (LC10 ADVP), dedektör (SPDM 10 AVP foto diyod array), kolon firini (CTO 10 AVP) ve gaz giderme birimi (DGU 14 A) bulunmaktadır. Çalışmada , Phenomonex Luna C8 kolon (5µm; 150 x 4,6mm I.D) kullanılmıştır.

3.2.2. UV Spektrofotometri Cihazı

İkili ve üçlü komplekslerin spektroskopik çalışmaları, Perkin Elmer Lambda 20 UV/VIS spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Termostatlı Su Banyosu

pH ölçümlerinde çözelti sıcaklığını 25°C'de sabit tutmak için Heto HTM 200 termostatlı su banyosu kullanılmıştır.

3.2.4. pH Metre

HPLC mobil fazinin pH ölçümlerinde ve spektroskopik çalışmalarda gerekli pH ayarlamaları için METLEER TOLEDO MA 235 pH/ İyon analiz cihazı kullanılmıştır. METTLER TOLEDO 420 Ag/AgCl kombine cam elektrottan yararlanılmıştır.

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik veya HPLC safliktadır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve bunlar ile ilgili bilgiler, Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasallar Ve Özellikleri

Kimyasal	Açıklama
Zirkonyum, $ZrOCl_2$, HCl (~ 2 M), 1000 ppm	AAS Standart Çözeltisi ; Fluka
5-Br-PADAP 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-(diethylamino)-fenol	Aldrich
Sodyum Florür	Merck
Sodyum Nitrat	Merck
Potasyum Asit Fitalat	Merck
Potasyum Bromür	Merck
Metanol	Merck, HPLC Saflığında
EGTA Etilen glikol – bis(β -aminoetil eter)-N,N,N',N'- tetraasetik asit	Sigma
EDTA Etilendaimin tetra asetik asit	Sigma

3.4. Kullanılan Çözeltiler

İkili ve üçlü komplekslerin kromatografik çalışmalarında %75 (v/v) metanol-su karışımı mobil faz olarak kullanılmıştır. Mobil faz 50 mM derişik fosforik asit bulundurmaktadır. Sivi kromatografik ayırmada kullanılan çözücü karışımının pH' si, su-metanol ikili karışımında pH standardizasyonuna uygun şekilde %75 (v/v) metanol-su karışımında hazırlanan NaOH çözeltisi ilave edilerek istenen pH'ya ayarlanmıştır. Bunun yanında Zr(IV) ve Hf(IV)'un 5-Br-PADAP ve F ile verdiği komplekslerin davranışını incelemek için hazırlanan mobil faza $2 \cdot 10^{-4}$ M EDTA ve $1 \cdot 10^{-5}$ M EGTA katılmıştır. Çalışmalarda kullanılan çözeltiler, kullanılacakları gün hazırlanmıştır. Kompleksler, enjeksiyondan hemen önce hazırlanmışlardır.

pH metrenin ayarında 0,05 m derişimde potasyum asit fitalat(2 saat 100°C de kurutulmuş) kullanılmıştır.

3.5. Metot

Çalışmada öncelikle komplekslerin spektroskopik davranışı incelenmiştir. Kompleks stokiyometrisi, L/M oranına karşı gelen absorbanş değerleri kompleksin absorbanşının en yüksek olduğu dalga boyunda ölçülerek belirlenmiştir. Bu stokiyometriye bağlı kalarak, farklı miktarlarda Zr(IV) kullanılarak hazırlanan Zr(IV)-5-Br-PADAP kompleksinden elde edilen sonuçlar kullanılarak Zr(IV) için kalibrasyon fonksiyonu belirlenmiştir. Aynı şekilde üçlü kompleksle çalışılmış ve bu kompleksden yararlanılarak Zr(IV) ve F⁻ tayinleri için uygun çalışma aralıkları belirlenmiştir. Komplekslerin sivi kromatografik davranışı, C₈ kolon kullanılarak incelenmiştir. Mobil faz, 50 mM fosforik asit içermektedir. Mobil fazın pH si , kompleksin daha kararlı olduğu 3 değerine NaOH ilavesi ile ayarlanmıştır. Kromatografik çalışmada absorbanş ölçümleri kompleksin absorbanşının en yüksek olduğu dalga boyu olan 580 nm de ölçülmüştür. Çalışmada akış hızı, 1 mL/dakika; kolon sıcaklığı 25°C dir. t₀ belirteci olarak KBr ün sudaki çözeltisi (%0,1 lik) enjekte edilmiştir. Enjeksiyon hacmi, tüm çalışmalarda 20 µL dir. Bu çalışmada KBr ve kompleksler ile liganın alikonma zamanları üçer enjeksiyonla belirlenmiştir. Kapasite faktörlerinin hesabında ortalama alikonma zamanları kullanılmıştır.

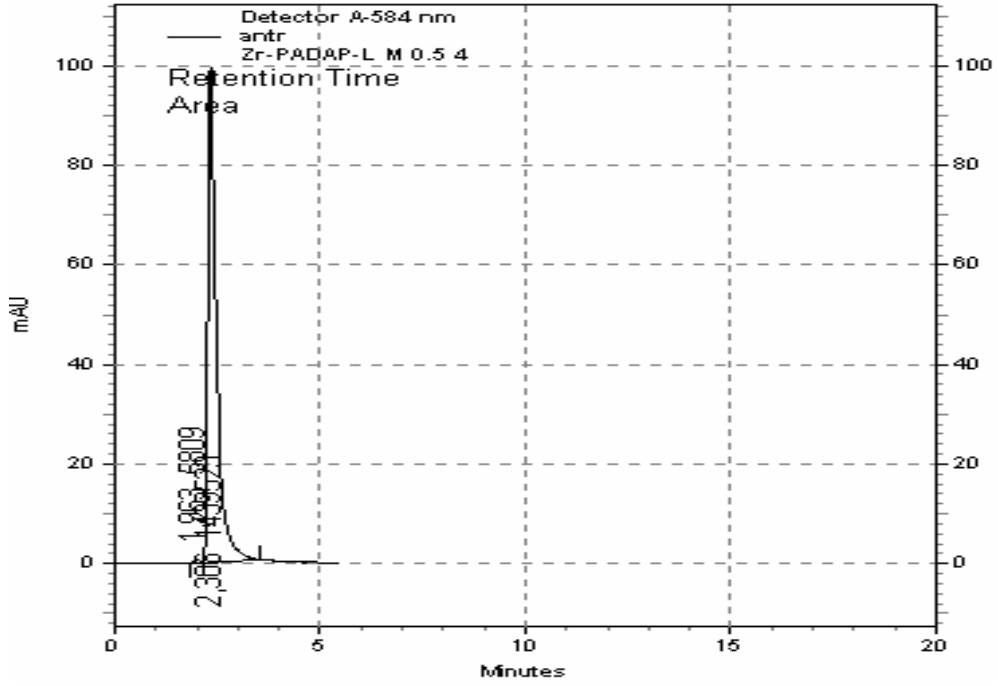
4. ARASTIRMA BULGULARI

4.1. İkili Komplekste L/M Oraninin HPLC ile Belirlenmesi

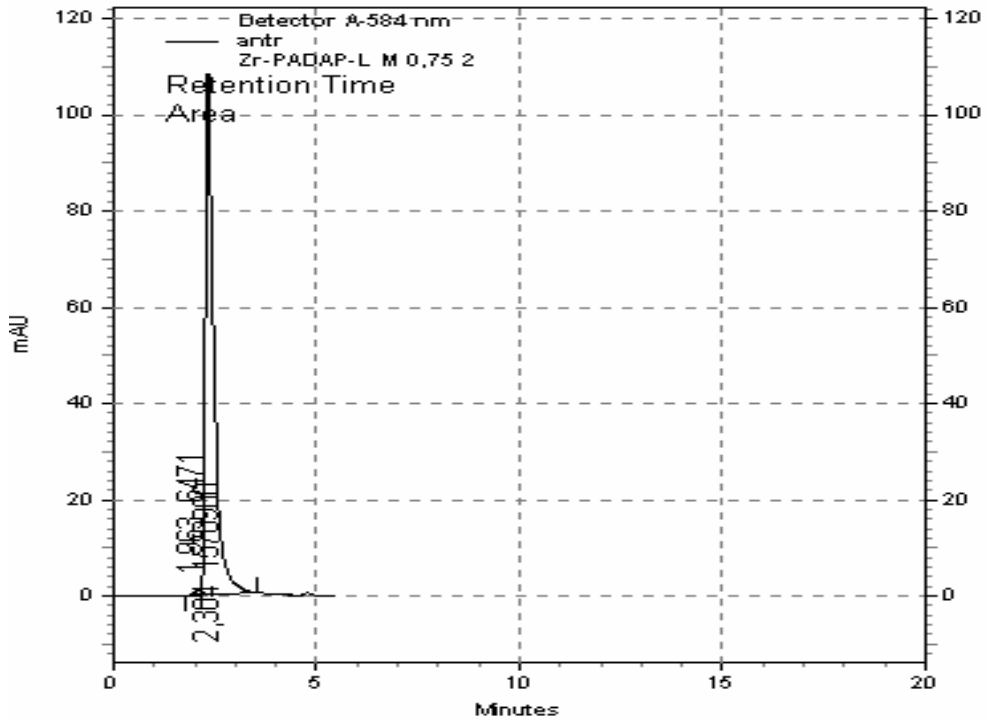
Bu çalışmada, $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, Zr(IV) ara stok çözeltisinden aşağıdaki çizelgede görülen derisimlerde bir seri çözelti hazırlanmış ve üzerine farklı hacimlerde 5-Br-PADAP çözeltisi ilave edilerek aşağıdaki çizelgede yer alan farklı oranlarda L/M sağlayacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Ters faz sıvı kromatografi kolonuna her bir kompleksten 20 μ L enjekte edilerek ortalama alan değeri çizelgede verilmiştir. Çalışmada organik çözücü derisimi, % 75 (v/v) metanoldür. Mobil faz 50 mM H_3PO_4 içermektedir. pH 3 tür; pH ayarında aynı derisimde organik çözücüde hazırlanmış 1 M NaOH kullanılmıştır. Her bir alan 2 enjeksiyonun ortalaması olarak verilmiştir. Enjeksiyonlardan her birine ait kromatogram her bir L/M oranı için Çizelge 4.1.1.'de görülmektedir. Bu enjeksiyonlara ait kromatogramlar Şekil 4.1.1., Şekil 4.1.2., Şekil 4.1.3., Şekil 4.1.4., Şekil 4.1.5., Şekil 4.1.6., Şekil 4.1.7. ve Şekil 4.1.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri ile bu derisimlere ait herbir L/M oranı için ortalama alan değerleri (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazı, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akış hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)

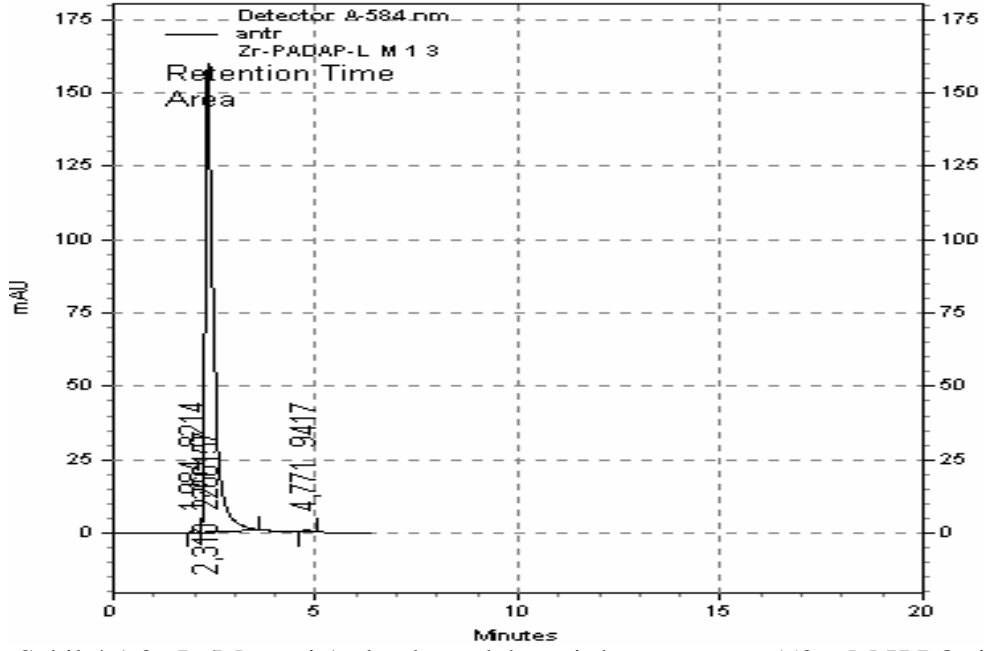
Ligand, L	Metal, M	L/M	Alan _{ort}
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,5	1402216
$3,75 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,75	1929028
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	1	2255659
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	2	4466989
$1,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	3	5751495
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	4	6619811
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	5	7216133
$3,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	6	7443020



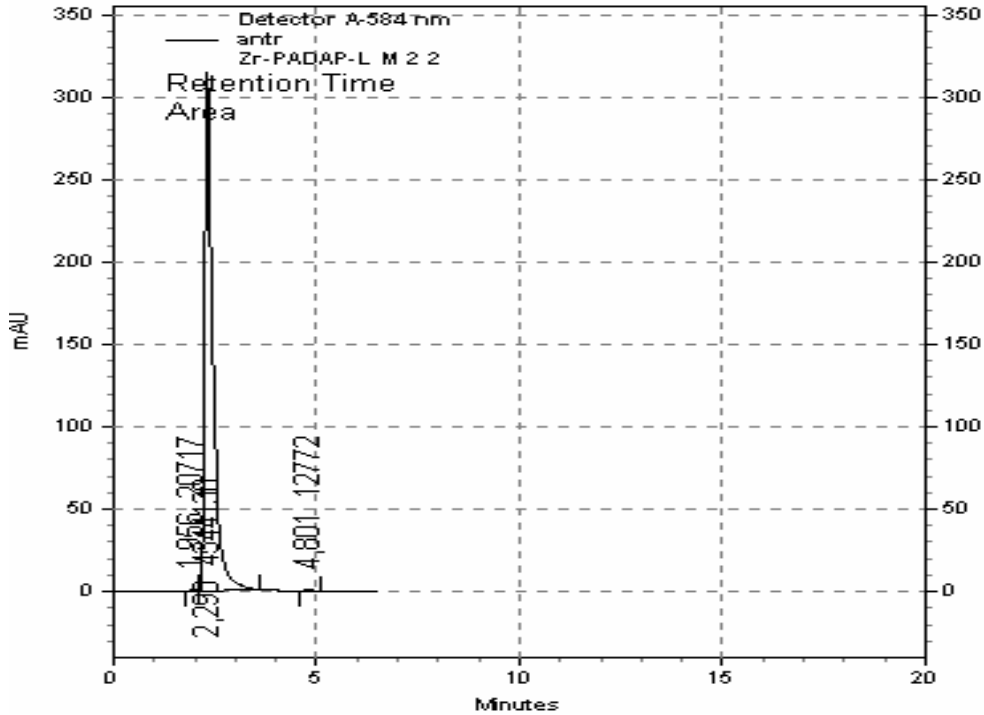
Sekil 4.1.1. L /M oranı 0,5 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



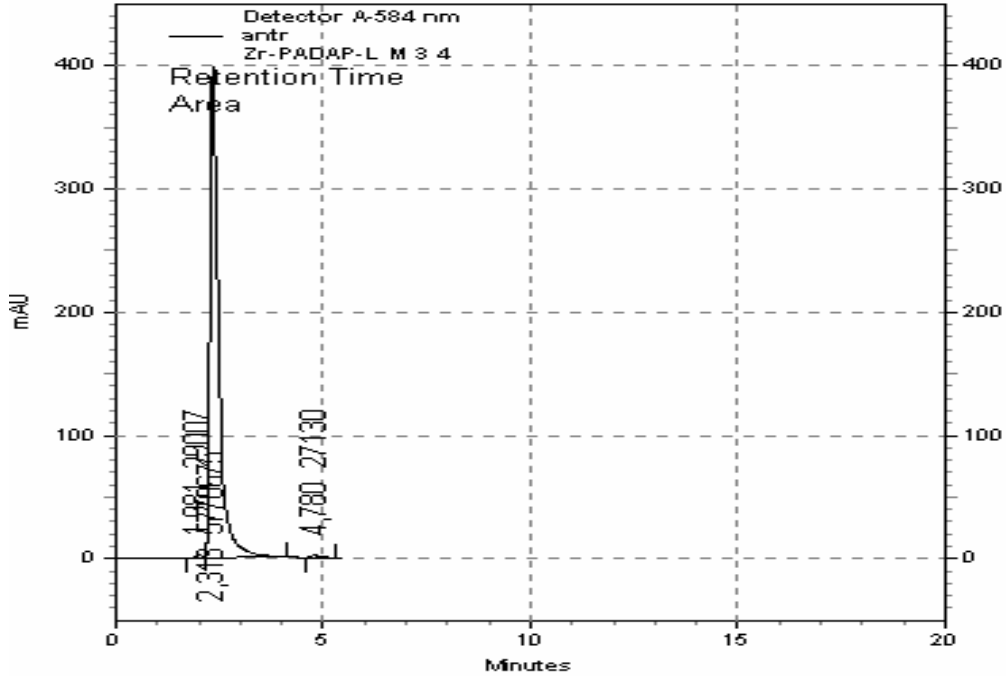
Sekil 4.1.2. L /M oranı 0,75 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



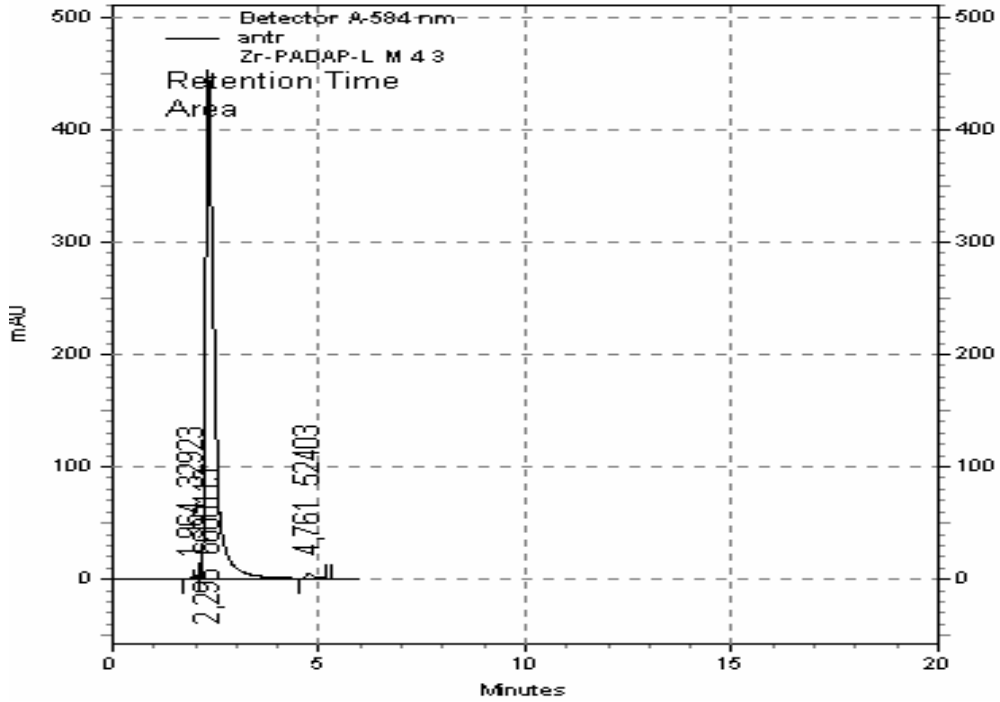
Sekil 4.1.3. L /M orani 1 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



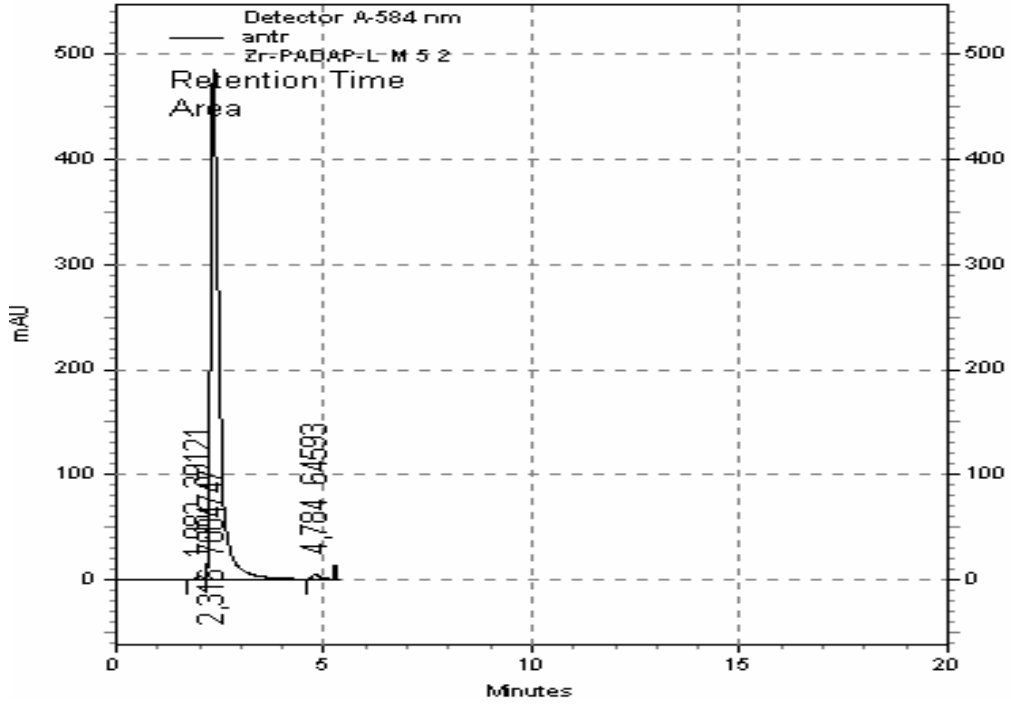
Sekil 4.1.4. L /M orani 2 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



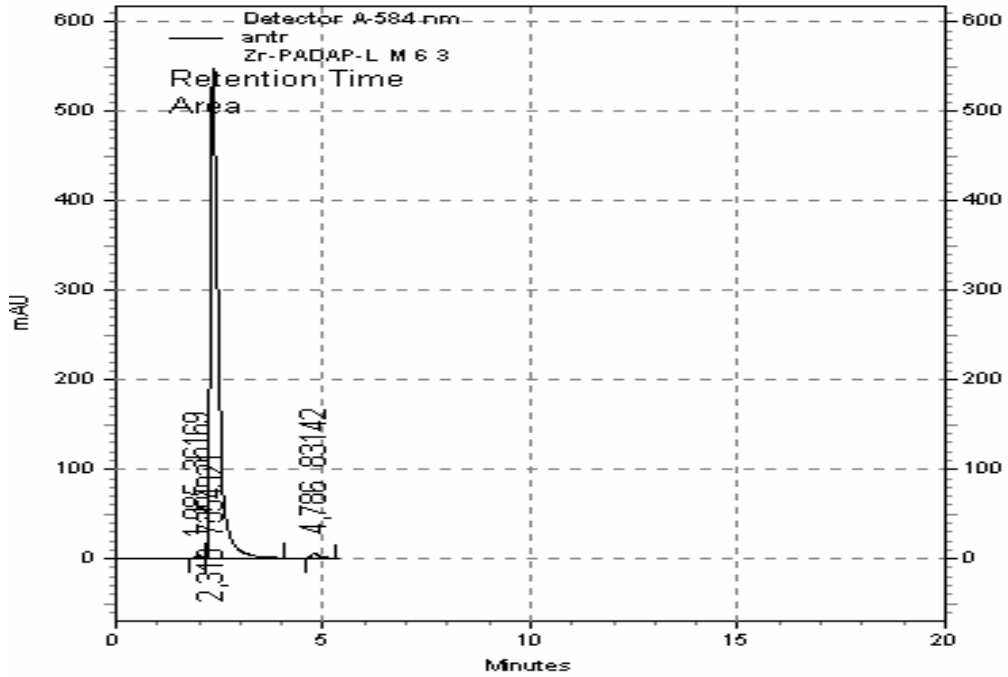
Sekil 4.1.5. L /M orani 3 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



Sekil 4.1.6. L /M orani 4 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



Sekil 4.1.7. L /M oranı 5 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



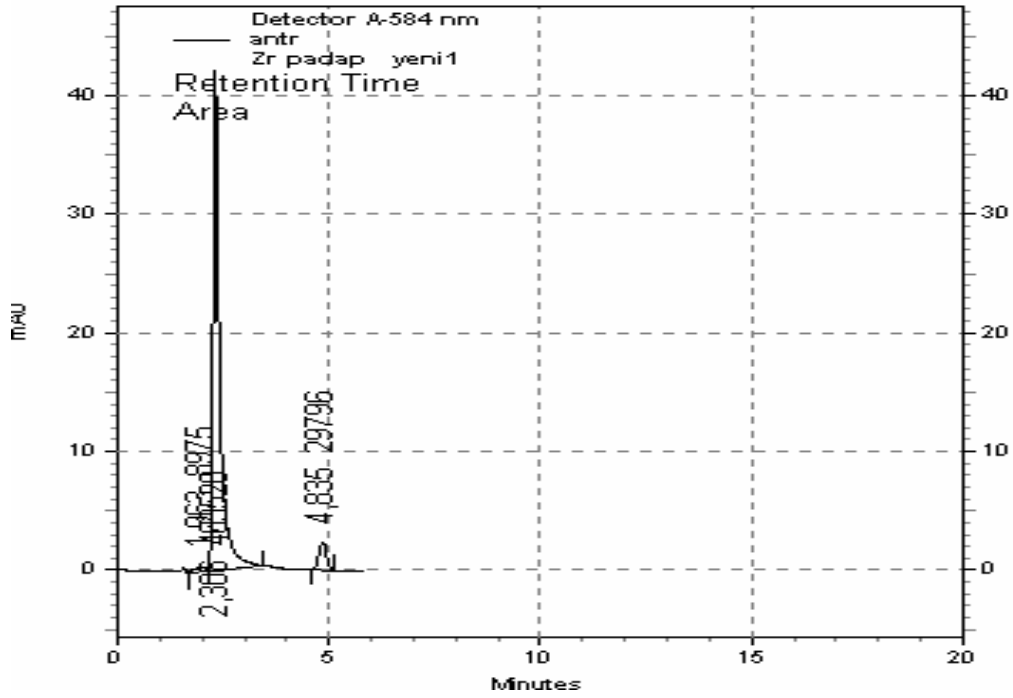
Sekil 4.1.8. L /M oranı 6 olan komplekse ait kromatogram(50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)

4.2. İkili Komplekste Zr(IV) Derisiminin HPLC ile Belirlenmesi

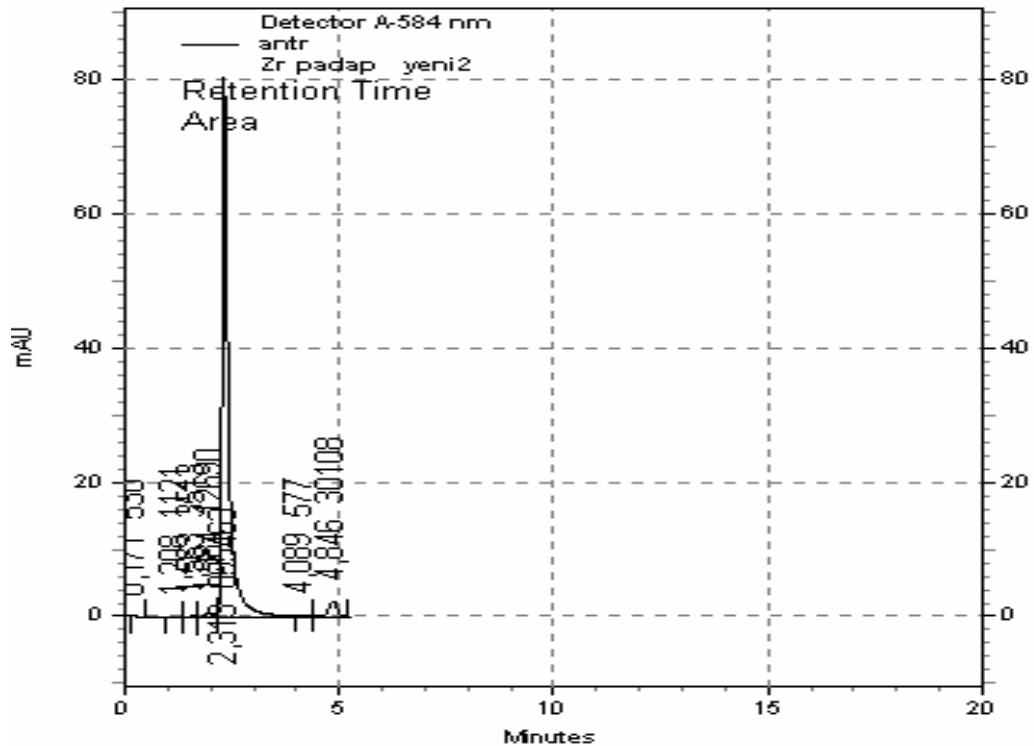
Zr(IV) derisiminin belirlenmesi için, Zr(IV)-(5-Br-PADAP) kompleksinin uygunluğu bu ikili komplekste ligand derisimi $7,50 \cdot 10^{-5}$ 'te sabit iken farklı derisimlerde Zr(IV) kullanılarak belirlenmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin ve kationun derisimi ile bu komplekse ait okunan alanlara ait ortalama alan değerleri Çizelge 4.2.1.'de görülmektedir. Her bir koşul için iki enjeksiyon yapılmıştır. Bu ortalama değerlerin alındığı kromatogramlardan biri Şekil 4.2.1., 4.2.2., 4.2.3., 4.2.4., 4.2.5.'de verilmştir.

Çizelge 4.2.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri ile bu derisimlere ait ikili kompleks için ortalama alan değerleri (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazı, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akış hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)

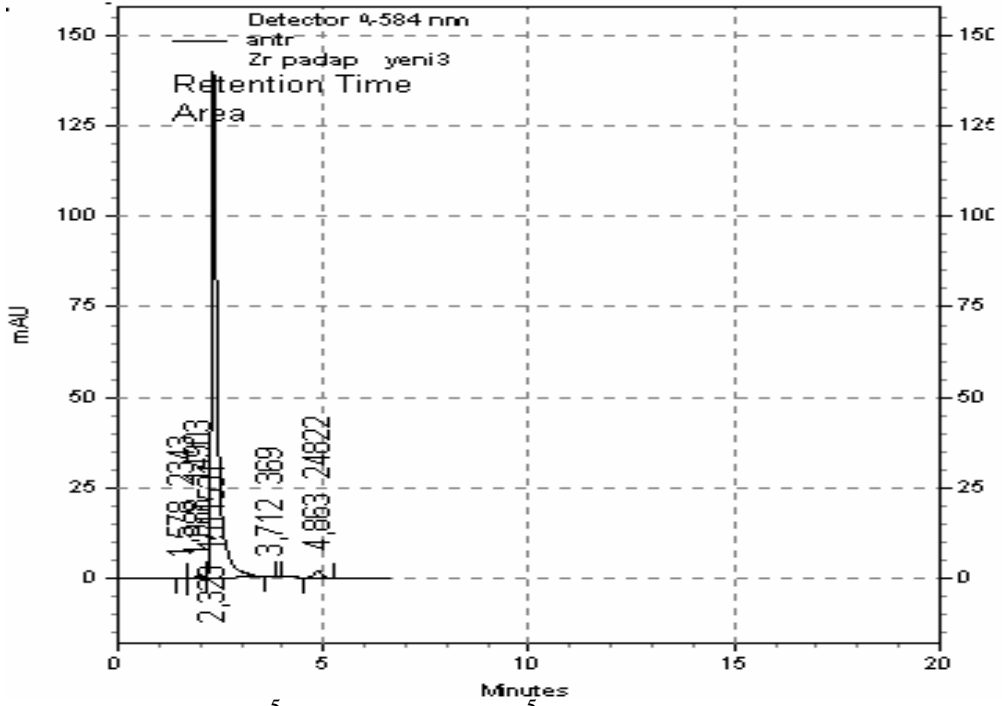
Ligand, L	Metal, M	Alan _{ort}
$7,50 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	483520
$7,50 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	985463
$7,50 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	1511531
$7,50 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	1949780
$7,50 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	2462366



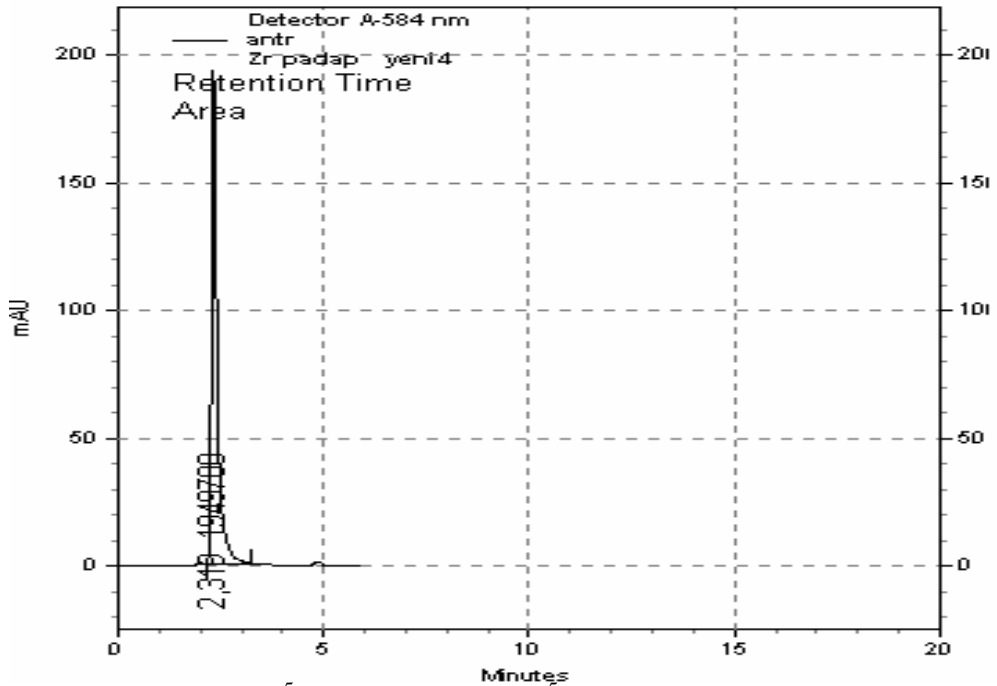
Sekil 4.2.1. $5,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV)- $7,50 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP'in ikili kompleksine ait kromatogram (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C ; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



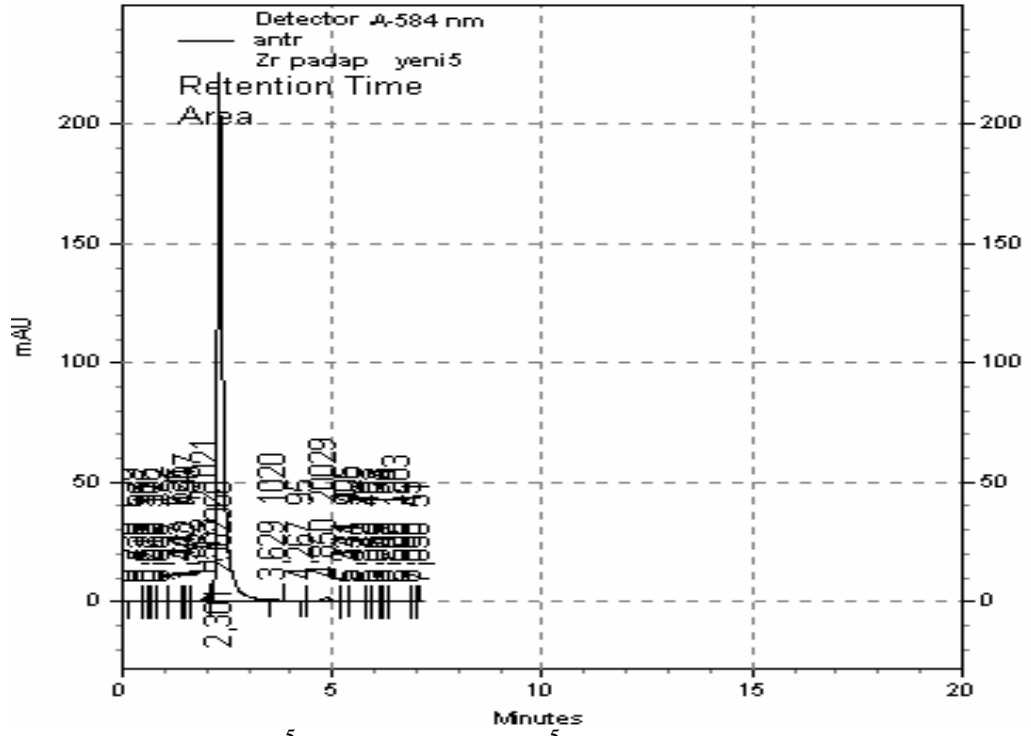
Sekil 4.2.2. $1,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,50 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP'in ikili kompleksine ait kromatogram (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C ; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



Sekil 4.2.3. $1,5 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP'in ikili kompleksine ait kromatogram (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C ; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



Sekil 4.2.4. $2,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,50 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP'in ikili kompleksine ait kromatogram (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C ; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)



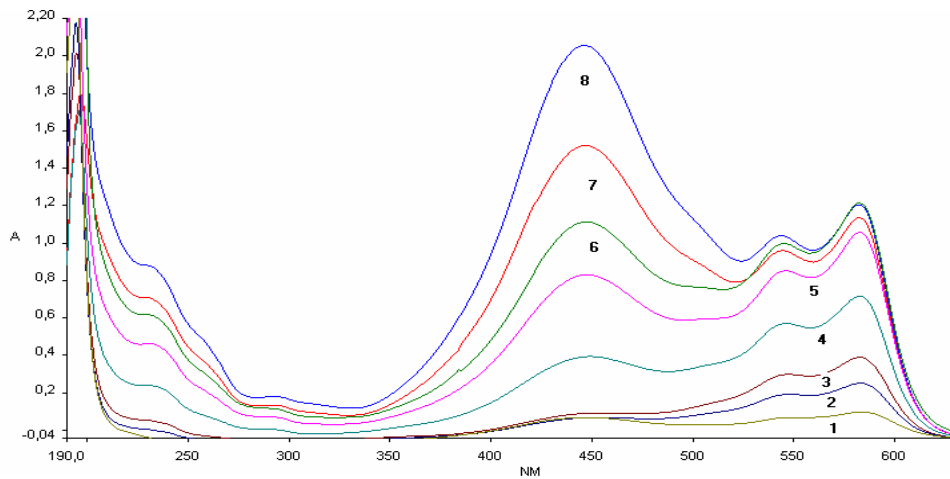
Sekil 4.2.5. $2,50 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $7,50 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP'in ikili kompleksine ait kromatogram (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C ; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 584 nm)

4.3. İkili Komplekste L/M Oraninin UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Belirlenmesi

Zr(IV) ile 5-Br-PADAP arasındaki L/M oranını belirlemek için kullanılan diğer bir yöntem ise spektroskopidir. Zr(IV), $1,00 \cdot 10^{-5}$ te sabit iken farklı derisimlerde 5-Br-PADAP kullanılarak farklı L/M oranlarında kompleksler hazırlanmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin ve katyonun derisimi, L/M oranı ve okunan ortalama absorptans değerleri Çizelge 4.3.1.'de görülmektedir. Her bir kompleks için üç okuma yapılmıştır. Bu çalışmaya ait spekturum taraması Şekil 4.3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri, L/M oranı ve L/M oranı ortalama absorptans değerleri(Tarama 650-190 nm arası alınmıştır. Kompleks için 584 nm'de ve ligand için 430 nm de okuma yapılmıştır.)

No	Ligand,L	Metal,M	L/M	Absorptans _{ort}
1	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,178
2	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,75	0,339
3	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	1	0,502
4	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	2	0,802
5	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	3	0,889
6	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	4	1,065
7	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	5	1,153
8	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	6	1,187



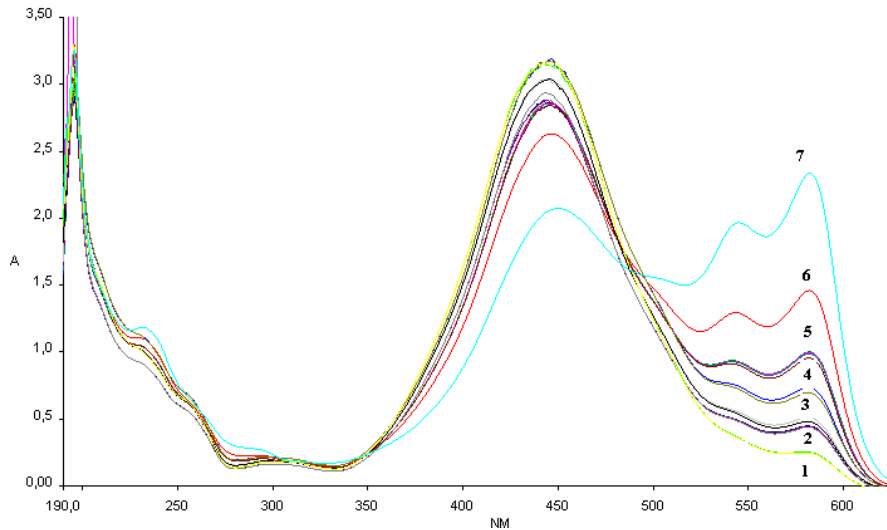
Şekil 4.3.1. Değişik L/M oranlarına ait spekturum taraması(Tarama 650-190 nm arası alınmıştır)

4.4. İkili Komplekste Zr(IV) Derisiminin UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Belirlenmesi

İkili komplekste Zr(IV) derisiminin belirlenmesi için kullanılan bir diger yöntem ise spektroskopidir. Zr(IV)-5-Br-PADAP kompleksinde, 5-Br-PADAP derisimi $7,50 \cdot 10^{-6}$ 'da sabit iken, farklı derisimlerde Zr(IV) kullanılarak Zr(IV) için uygun derisim araligi belirlenmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin ve kationun derisimi ile okunan ortalama absorbands degerleri Çizelge 4.4.1.'de verilmiştir. Her bir kompleks için üç okuma yapılmıştır. Bu çalışmaya ait spektrum Sekil 4.4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4.1. Zr(IV) ve 5-Br-PADAP derisimleri ve ortalama absorbands degerleri (Tarama 650-190 nm arasi alınmıştır. Kompleks için 584 nm'de ve ligand için 430 nm de okuma yapılmıştır.)

No	Ligand, L	Metal, M	Absorbans _{ort}
1	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	0,250
2	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	0,461
3	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$	0,696
4	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,973
5	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	1,471



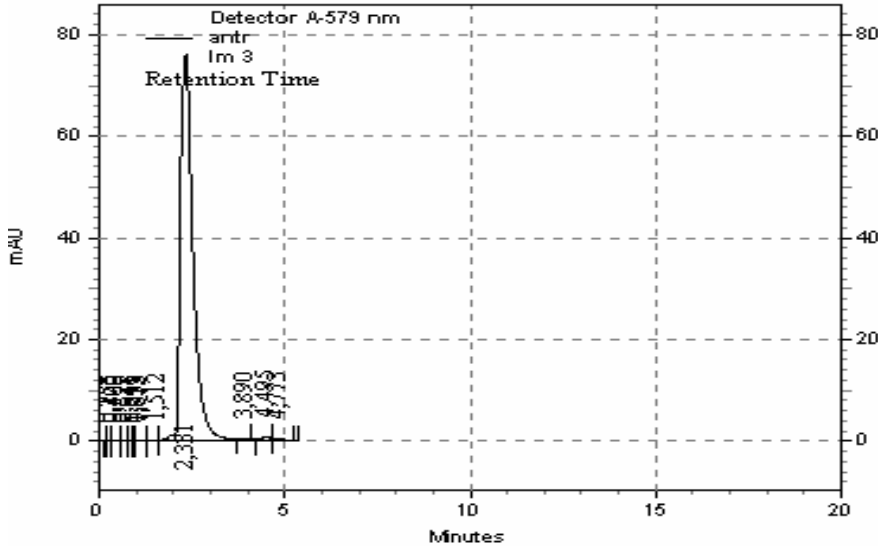
Sekil 4.4.1. Zr(IV) derisiminin belirlenmesi için yapılan çalışmaya ait spektrum taraması(Tarama 650-190 nm arasi alınmıştır).

4.5. Üçlü Komplekste L/M Oraninin HPLC ile Belirlenmesi

Üçlü komplekste, katyon ile 5-Br-PADAP arasındaki L/M oranını belirlemek için HPLC yöntemi kullanılabilir. F^- derisimi $1,00 \cdot 10^{-4}$ 'de ve Zr(IV), ise $5,00 \cdot 10^{-5}$ 'de sabit iken farklı derisimlerde 5-Br-PADAP kullanılarak farklı L/M oranlarında kompleksler hazırlanmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin, florürün ve katyonun derisimi, L/M oranı ve okunan alan değerleri Çizelge 4.5.1'de görülmektedir. Bu çalışma ile ilgili örnek kromatogram Şekil 4.5.1'de verilmistir.

Çizelge 4.5.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F^- derisimleri, L/M oranı ve okunan alan değerleri (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazı, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akış hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 579 nm)

Ligand, L	Metal, M	F^-	L/M	Alan
$1,25 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,25	140984
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,50	758275
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,00	1717273
$7,50 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,50	2589674
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	2,00	3358470
$1,25 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	2,50	4364674
$1,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	3,00	5252645
$1,75 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	3,50	472015
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	4,00	4251473



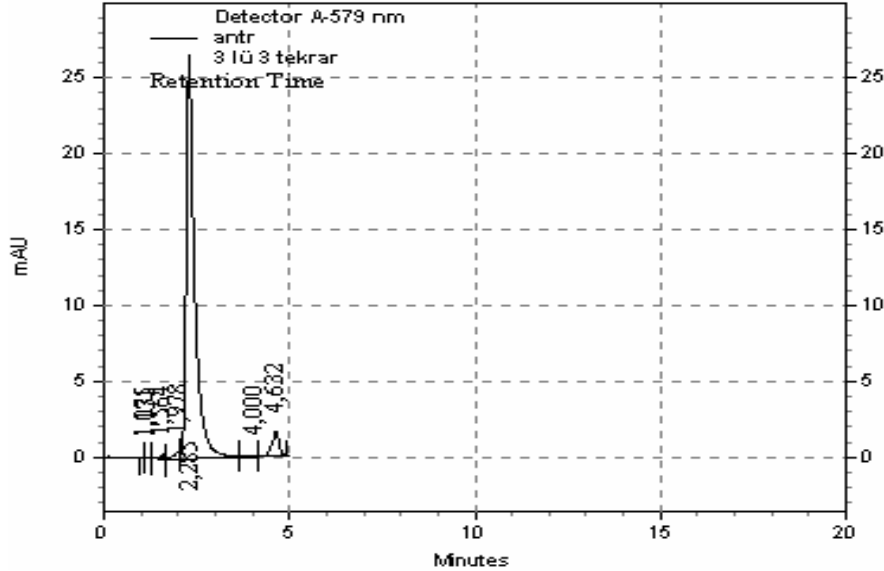
Şekil 4.5.1. $5,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV)- $5,00 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP- $1,00 \cdot 10^{-4}$ M F^- içeren üçlü komplekse ait kromatogram (50 mM H_3PO_4 içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazı, pH 3; kolon sıcaklığı $25^\circ C$; akış hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 579 nm)

4.6. Üçlü Komplekste F⁻/Kasyon Oraninin HPLC Tekniği ile Belirlenmesi

Üçlü komplekste, kasyon ile F⁻ arasındaki F⁻/M oranını belirlemek için HPLC yöntemi kullanılabilir. 5-Br-PADAP derisimi $5,00 \cdot 10^{-5}$ 'te ve Zr(IV), ise $5,00 \cdot 10^{-6}$ 'da sabit iken farklı derisimlerde F⁻ kullanılarak farklı F⁻/M oranlarında kompleksler hazırlanmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin, florürün ve kasyonun derisimi, F⁻/M oranı ve okunan alan değerleri Çizelge 4.6.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.6.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F⁻ derisimleri, F⁻/M oranı ve alan değerleri(50 mM H₃PO₄ içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazı, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C; akış hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 579 nm)

Ligand, L	Metal, M	F ⁻	F ⁻ /M	Alan
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,25	314462
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	0,50	352531
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	0,75	376511
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	1,00	409562
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$	1,50	443926
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	2,00	487802
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	2,50	507676
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	3,00	521400
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	4,00	606862



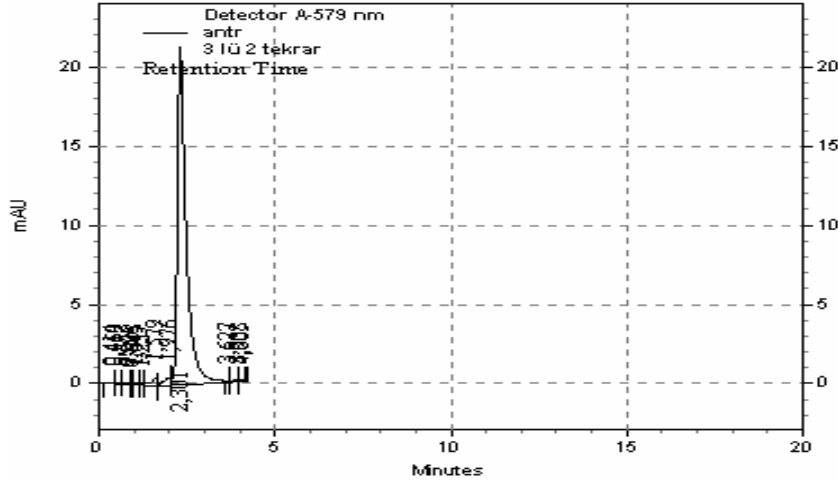
Sekil 4.6.1. $5,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV)- $5,00 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP- $3,75 \cdot 10^{-6}$ M F⁻ içeren üçlü komplekse ait kromatogram(50 mM H₃PO₄ içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazı, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C; akış hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 579 nm)

4.7. Üçlü Komplekste F⁻ Derisiminin HPLC Tekniği ile Belirlenmesi

Üçlü komplekste, F⁻ derisiminin belirlenmesi için HPLC yöntemi kullanılabilir. Bu çalışmada 5-Br-PADAP derisimi $5,00 \cdot 10^{-5}$ 'de ve Zr(IV) derisimi ise $5,00 \cdot 10^{-6}$ da sabit iken farklı derisimlerde F⁻ kullanılarak F⁻ için uygun derisim aralığı belirlenmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin ve Zr(IV)'un, F⁻'un derisimleri ile okunan alan değerleri Çizelge 4.7.1.'de verilmistir. Bu çalışmaya ait bir kromatogramda Şekil 4.7.1.'de verilmistir.

Çizelge 4.7.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F⁻ derisimleri ve okunan alan değerleri(50 mM H₃PO₄ içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 579 nm)

Ligand, L	Metal, M	F ⁻	Alan
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	314462
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	352531
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	376511
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	409562
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$	443926
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	487802
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	507676
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	521400
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	606862



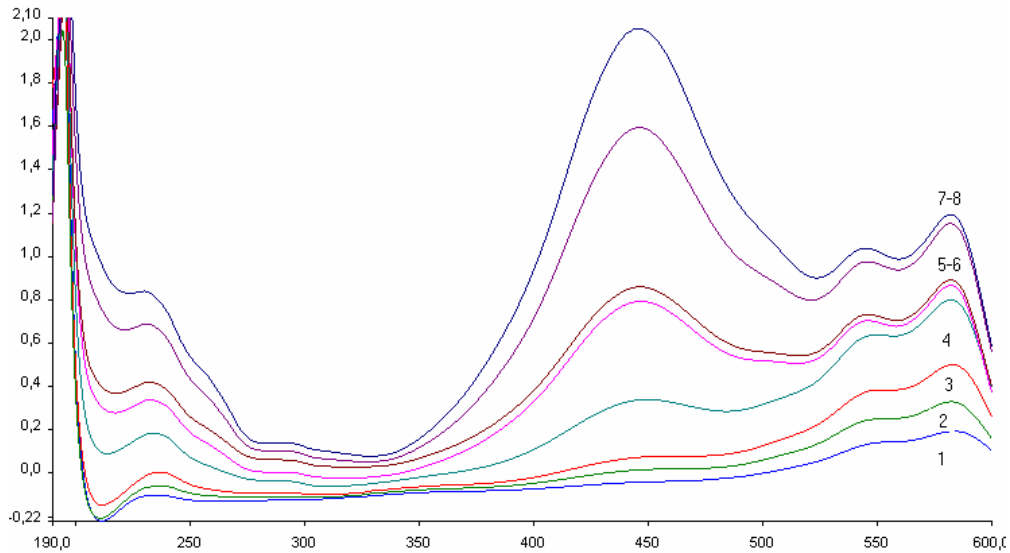
Şekil 4.7.1. $5,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV)- $5,00 \cdot 10^{-5}$ M 5-Br-PADAP- $3,75 \cdot 10^{-6}$ M F⁻ içeren üçlü komplekse ait kromatogram(50 mM H₃PO₄ içeren % 75 (v/v) metanol mobil fazi, pH 3; kolon sıcaklığı 25°C; akis hızı 1 mL/dakika; dalga boyu, ligand için 430 nm, kompleks için 579 nm)

4.8. Üçlü Komplekste L/M Oraninin UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi

Üçlü komplekste, Zr(IV) ile 5-Br-PADAP arasındaki L/M oranını belirlemek için kullanılan diğer bir yöntem ise spektroskopidir. F^- derisimi $1,00 \cdot 10^{-5}$ 'te ve Zr(IV), ise $1,00 \cdot 10^{-5}$ 'te sabit iken farklı derisimlerde 5-Br-PADAP kullanılarak farklı L/M oranlarında kompleksler hazırlanmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin, florürün ve katyonun derisimi, L/M oranı ve okunan ortalama absorptans değerleri Çizelge 4.8.1.'de görülmektedir. Her bir kompleks için üç okuma yapılmıştır. Bu çalışmaya ait spektrogram taraması Şekil 4.8.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F^- derisimleri, L/M oranı ve L/M oranı ortalama absorptans değerleri (Tarama 650-190 nm arası alınmıştır. Kompleks için 584 nm'de ve ligand için 430 nm'de okuma yapılmıştır.)

No	Ligand, L	Metal, M	F^-	L/M	Absorptans _{ort}
1	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,178
2	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,75	0,339
3	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	1	0,502
4	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	2	0,802
5	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	3	0,889
6	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	4	1,065
7	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	5	1,153
8	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	6	1,187



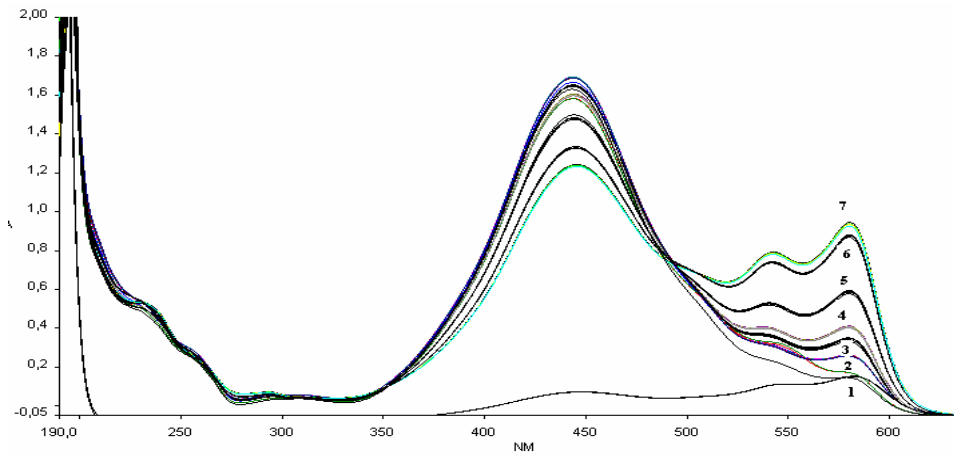
Şekil 4.8.1. Değişik L/M oranlarına ait spektrogram taraması (Tarama 650-190 nm arası alınmıştır)

4.9. Üçlü Komplekste Zr(IV) Derisimini UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Belirlenmesi

Üçlü Komplekste Zr(IV) derisiminin belirlenmesi için kullanılan bir diger yöntem ise spektroskopidir. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻ kompleksinde, F⁻ derisimi $4,00 \cdot 10^{-5}$ 'de ve 5-Br-PADAP derisimi $4,00 \cdot 10^{-5}$ 'de sabit iken farkli derisimlerde Zr kullanılarak Zr(IV) için uygun derisim araligi belirlenmistir. Komplekslerin hazirlanmasinda kullanılan ligandin, katyonun ve F⁻'un derisimi ile okunan ortalama absorbanlar degerleri Çizelge 4.9.1.'de verilmistir. Her bir kompleks için üç okuma yapilmistir. Çalışma 650-190 nm arsinda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya ait spekturum Sekil 4.9.1.'de verilmistir.

Çizelge 4.9.1. F⁻, Zr(IV), 5-Br-PADAP derisimleri ve üçlü kompleksin ortalama absorban degerleri(Tarama 650-190 nm arasi alınmistir. Kompleks için 584 nm'de ve ligand için 430 nm de okuma yapilmistir.)

No	Ligand, L	Metal, M	F ⁻	Absorban _{S_{ort}}
1	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,158
2	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,255
3	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,322
4	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,443
5	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,589
6	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,896
7	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,936



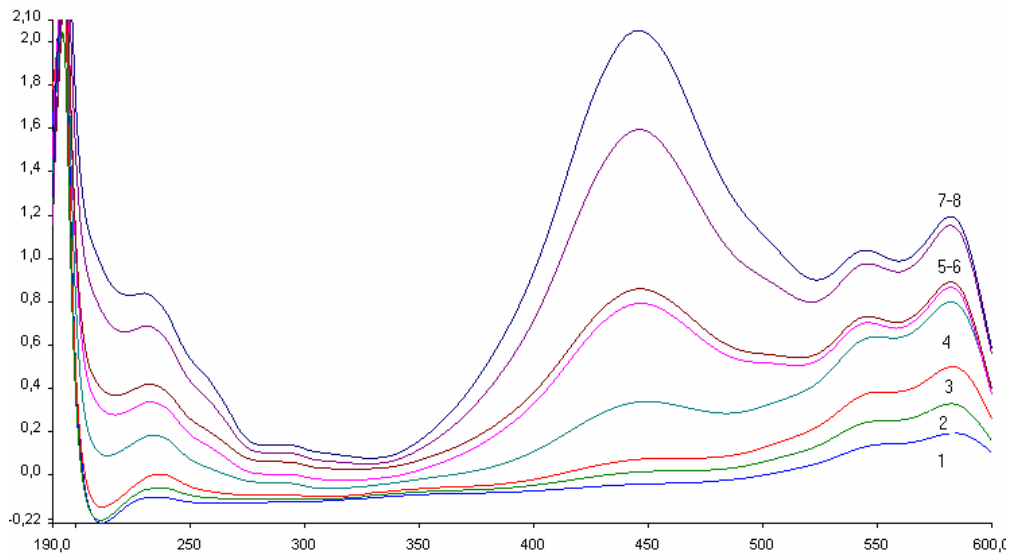
Sekil 4.9.1. Üçlü komplekse ait spekturum taramasi(Tarama 650-190 nm arasi alınmistir)

4.10. Üçlü Komplekste F⁻/Kation Oraninin UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Belirlenmesi

Üçlü komplekste, Zr(IV) ile 5-Br-PADAP arasındaki L/M oranını belirlemek için kullanılan diğer bir yöntem ise spektroskopidir. F⁻ derisimi $1,00 \cdot 10^{-5}$ 'te ve Zr(IV), ise $1,00 \cdot 10^{-5}$ 'te sabit iken farklı derisimlerde 5-Br-PADAP kullanılarak farklı L/M oranlarında kompleksler hazırlanmıştır. Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan ligandin, florürün ve kationun derisimi, L/M oranı ve okunan ortalama absorptans değerleri, Çizelge 4.10.1.'de görülmektedir. Her bir kompleks için üç okuma yapılmıştır. Bu çalışmaya ait spektrogram taraması Şekil 4.10.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.10.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F⁻ derisimleri, L/M oranı ve L/M oranı ortalama absorptans değerleri (Tarama 650-190 nm arası alınmıştır. Kompleks için 584 nm'de ve ligand için 430 nm'de okuma yapılmıştır.)

No	Ligand, L	Metal, M	F ⁻	L/M	Absorptans _{ort}
1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,061
2	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	0,75	0,101
3	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	1	0,125
4	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2	0,250
5	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	3	0,311
6	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4	0,311
7	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	5	0,333
8	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	6	0,351



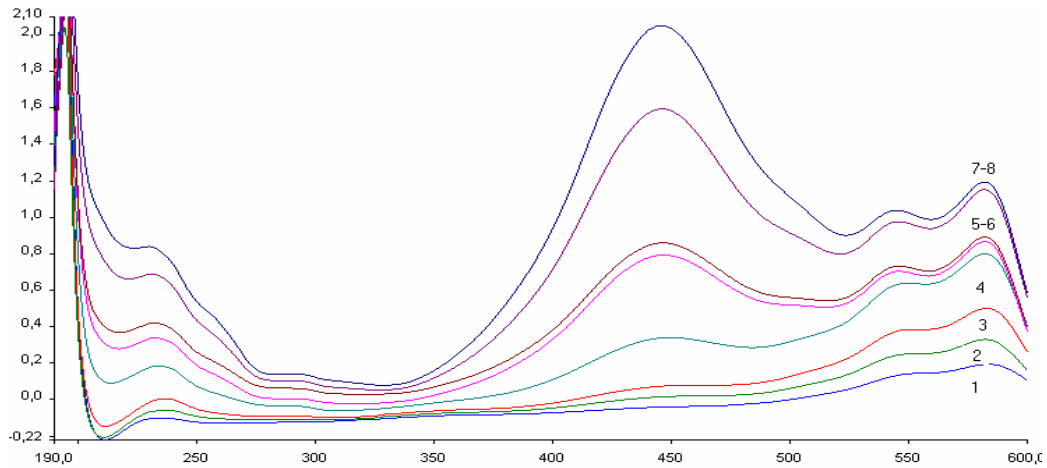
Şekil 4.10.1. Değişik L/M oranlarına ait spektrogram taraması (Tarama 650-190 nm arası alınmıştır)

4.11. Üçlü Komplekste F⁻ derisiminin UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Belirlenmesi

Üçlü komplekste F⁻ derisiminin belirlenmesi için kullanılan bir diger yöntem ise spektroskopidir. Üçlü komplekste, Zr(IV) derisimi $5,00 \cdot 10^{-6}$ 'da ve 5-Br-PADAP derisimi $5,00 \cdot 10^{-5}$ 'de sabit iken farkli derisimlerde F⁻ kullanılarak F⁻ için uygun derisim araligi belirlenmistir. Komplekslerin hazirlanmasinda kullanılan ligandin derisimi, katyonun derisimi, F⁻ derisimi ile okunan ortalama absorbands degerleri Çizelge 4.11.1.'de verilmistir. Bu çalismaya ait spekturum Sekil 4.11.1.'de yer almaktadır.

Çizelge 4.11.1. Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F⁻ derisimleri ve ortalama absorbands degerleri (Tarama 650-190 nm arasi alinmistir. Kompleks için 584 nm'de ve ligand için 430 nm de okuma yapilmistir.)

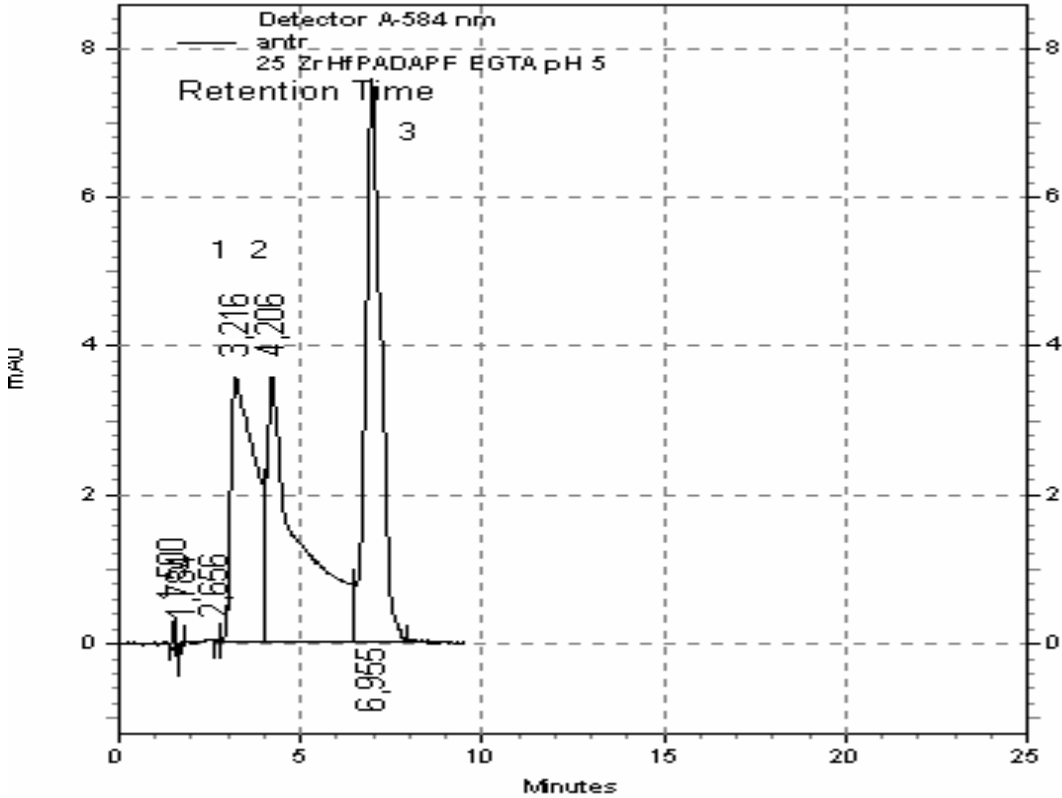
No	Ligand, L	Metal, M	F ⁻	Absorbans _{ort}
1	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,061
2	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	0,101
3	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,125
4	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,250
5	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,311
6	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,311
7	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,333
8	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,351



Sekil 4.11.1. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻ üçlü kompleksine ait spekturum taramasi(Tarama 650-190 nm arasi alinmistir).

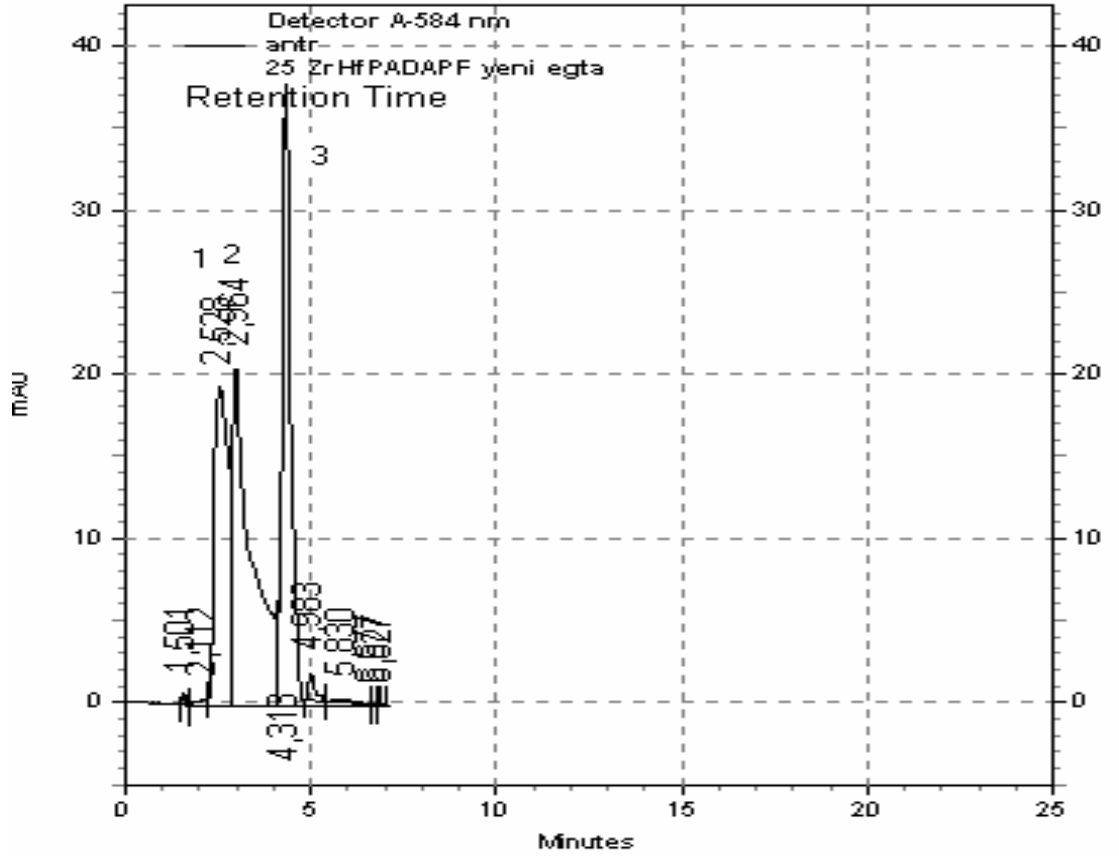
4.12. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻ ve Hf(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻ Üçlü Komplekslerinin Sivi Kromatografi Yöntemi ile Ayrımı

Bu çalışmada öncelikle C₈ ve C₁₈ türü kolonlar kullanılmış ve bu kolonların seçiciliği üzerinde durulmuştur. C₈ ters faz kolonun türlerle etkilesiminin az olması nedeniyle bu kolondan elde edilen sonuçlar daha uygundur. Zr(IV) ve Hf(IV)'a ait üçlü kompleksleri ayırmak için kullandığımız mobil faza ortamda bulunan bozucu türlerin etkisini azaltması için % 70 metanol+su(v/v) içeren 2,00.10⁻⁴ M EDTA katılmıştır. Mobil faz pH'sini 3-6 arasında ve kompleks ortamına katılan türlerin derisimlerini değiştirmek suretiyle en iyi ayırım için uygun koşul belirlenmiştir. En iyi ayırımın pH'si 5 olan mobil fazda, 1,00.10⁻⁵ M Zr(IV), 1,00.10⁻⁶ M Hf(IV), 1,00.10⁻⁴ M F⁻, 1,00.10⁻⁴ M 5-Br-PADAP ve 5,00.10⁻⁵ M EGTA içeren kompleks ile sağlandığı görülmüştür.



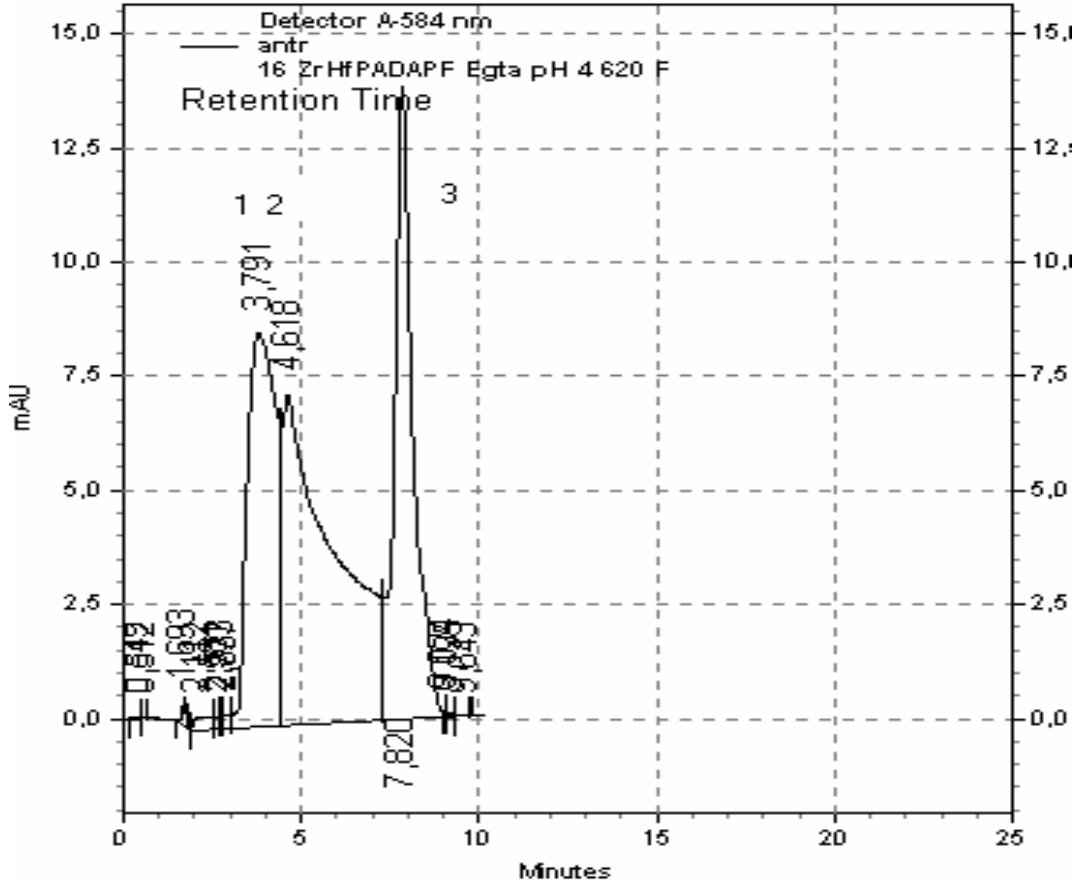
Sekil. 4.12.1. 1,00.10⁻⁵ M Zr(IV), 1,00.10⁻⁶ M Hf(IV), 1,00.10⁻⁴ M F⁻, 1,00.10⁻⁴ M 5-Br-PADAP ve 5,00.10⁻⁵ M EGTA içeren komplekse ait kromatogram. Mobil faz pH'si 5'tir. Kromatogramdaki pikler sırasıyla 1. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻ üçlü kompleksi, 2. Hf(IV)-5-Br-PADAP ikili kompleksi, 3. Hf(IV)-(5-Br-PADAP)-F⁻ üçlü kompleksine aittir.

Bunun yanında % 70 metanol+su(v/v) içeren mobil faza $1,0 \cdot 10^{-5}$ M EGTA katılmıştır.



Sekil. 4.12.2. $1,00 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV), $1,00 \cdot 10^{-6}$ M Hf(IV), $1,00 \cdot 10^{-4}$ M F^- , $1,00 \cdot 10^{-4}$ M 5-Br-PADAP ve $5,00 \cdot 10^{-5}$ M EGTA içeren komplekse ait kromatogram. Mobil faz pH'si 5'tir. Kromatogramdaki pikler sırasıyla 1. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)- F^- üçlü kompleksi, 2. Hf(IV)-5-Br-PADAP ikili kompleksi, 3. Hf(IV)-(5-Br-PADAP)- F^- üçlü kompleksine aittir.

Üçüncü bir alternatif olarak % 70 metanol+su(v/v) içeren mobil faza $1,5 \cdot 10^{-4}$ M F^- katılmıştır.



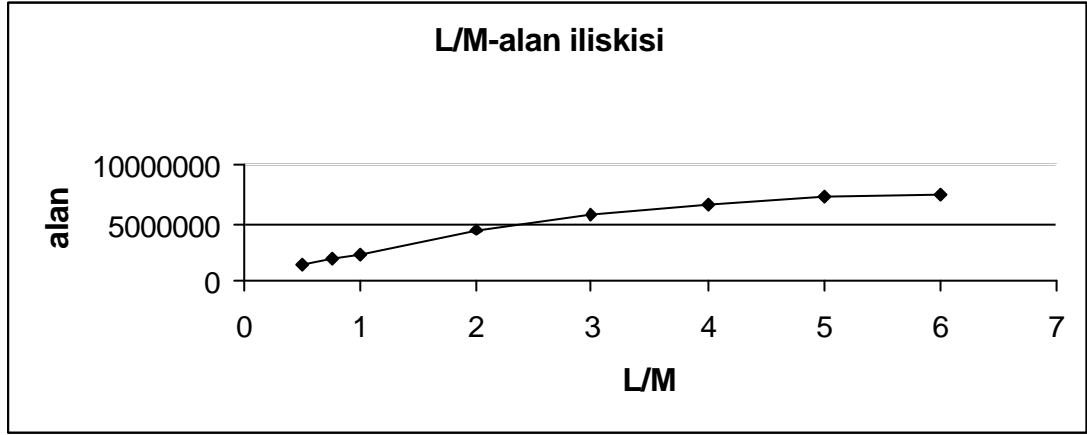
Sekil. 4.12.3. $1,5 \cdot 10^{-5}$ M Zr(IV), $1,0 \cdot 10^{-6}$ M Hf(IV), $1,0 \cdot 10^{-4}$ M F^- , $1,0 \cdot 10^{-4}$ M 5-Br-PADAP ve $5,0 \cdot 10^{-6}$ M EDTA içeren komplekse ait kromatogram. Mobil faz pH'si 4'tür. Kromatogramdaki pikler sırasıyla 1. Zr(IV)-(5-Br-PADAP)- F^- üçlü kompleksi, 2. Hf(IV)-5-Br-PADAP ikili kompleksi, 3. Hf(IV)-(5-Br-PADAP)- F^- üçlü kompleksine aittir.

5. SONUÇ VE TARTISMA

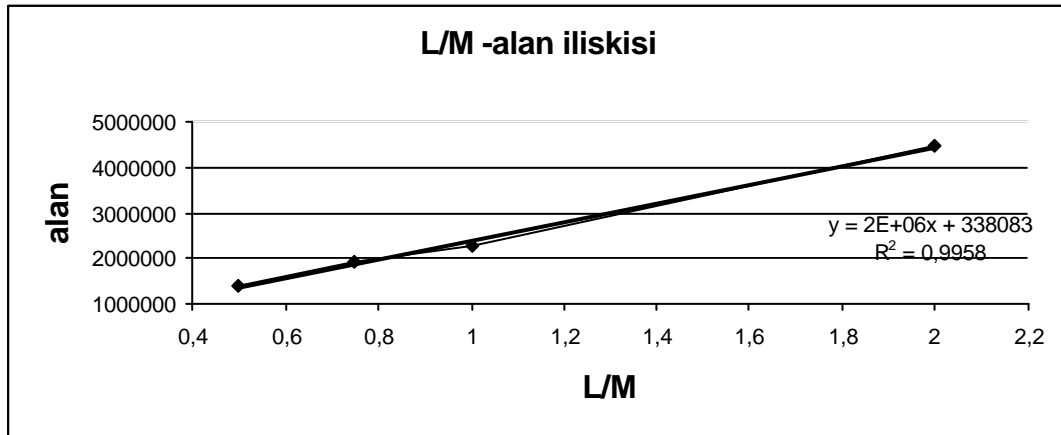
Zirkonyumun 5-Br-PADAP ile olusturdugu kompleksteki ligand/metal(L/M) oranı gerek RP-HPLC gerekse spektrofotometrik öntenle belirlenmiştir.

5.1. HPLC Yöntemi ile İkili Komplekste L/M Oraninin Belirlenmesi

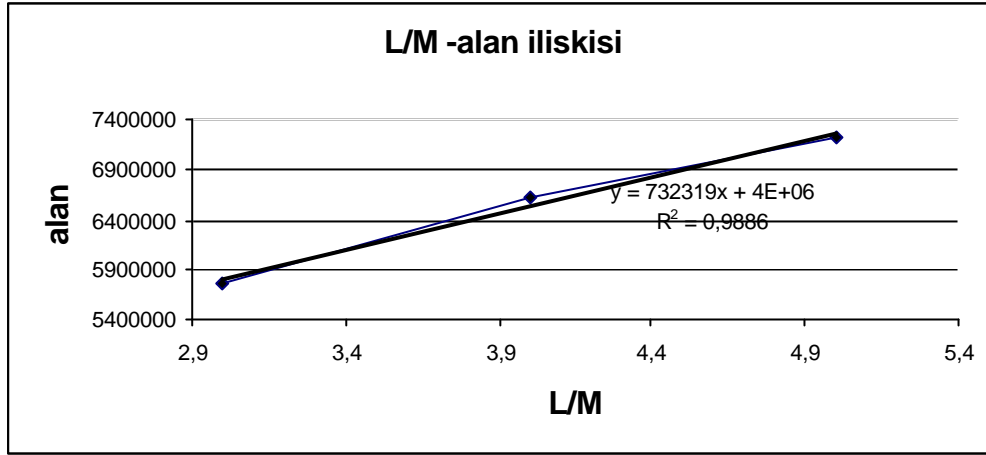
HPLC yöntemi ile L/M oraninin belirlenmesi için L/M oranı absis, okunan ortalama alan değeri ordinatta olacak şekilde grafik hazırlanmış ve farklı iki eğimdeki lineer bölgeler belirlenmiştir. Bu iki lineer fonksiyonun kesişmesiyle L/M oranı hesaplanmıştır.



Şekil 5.1.1. Farklı L/M oranlarının, kromatografik yöntemle belirlenen alan değerlerine karşı grafiği



Şekil 5.1.2. L/M-alan ilişkisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

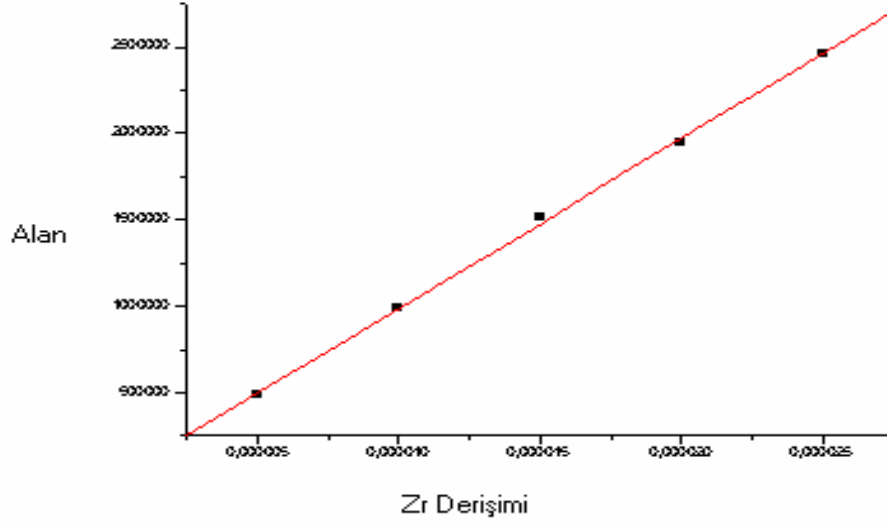


Sekil 5.1.3. L/M–alan ilişkisine ait 5.,6. ve 7. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

İlk dört veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonu ile 5., 6., ve 7. veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonunun kesistirilmesi sonucu belirlenen x değeri 2,89 olup bu bize kompleksin L/M oranının 3 olduğunu göstermektedir. Deneysel değerin 2,89 olması katyonun bir miktar hidroliz olmasına bağlanabilir.

5.2. HPLC Yöntemi ile İkili Komplekste Zr(IV) Derisiminin Belirlenmesi

İkili komplekste, kromatografik çalışmada Zr(IV) için lineer çalışma bölgesi $5 \cdot 10^{-6}$ - $2,5 \cdot 10^{-5}$ M olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile ilgili grafik aşağıda verilmiştir.



Sekil 5.2.1. Zr(IV) derisimi – alan ilişkisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Sekil 5.2.1.'de verilen grafiğe ait denklem; korelasyon katsayısı, R; metodun standart sapması, s_{x_0} ; varyasyon katsayısı, CV; SD, artık standart sapma; N, nokta sayısı; değerleri Çizelge 5.5.1.'de verilmiştir.

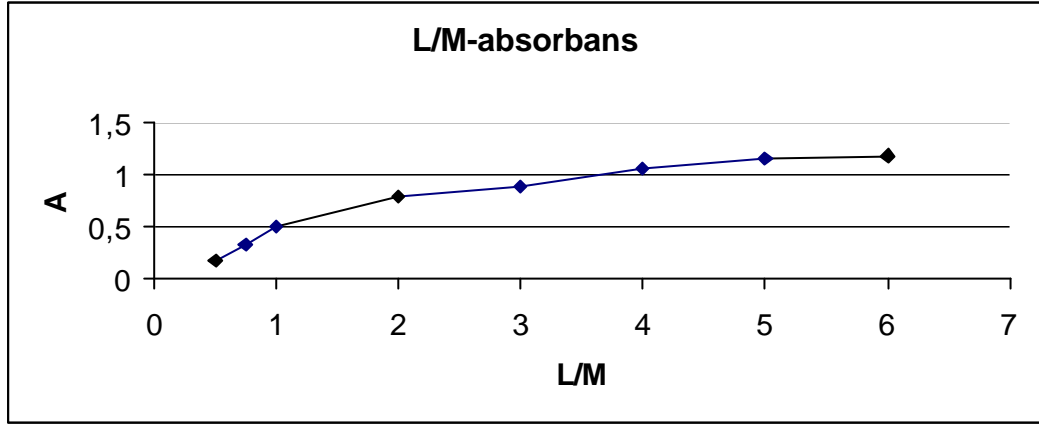
Çizelge 5.2.1. Zr(IV) derisimi – alan ilişkisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri

A = a + bC	$(1929 \pm 24534) + (9,8 \cdot 10^{10} \pm 1,5 \cdot 10^9)C$
R	0,999
SD	23392
s_{x_0}	$2,8 \cdot 10^{-7}$
CV	% 1,6
N	5

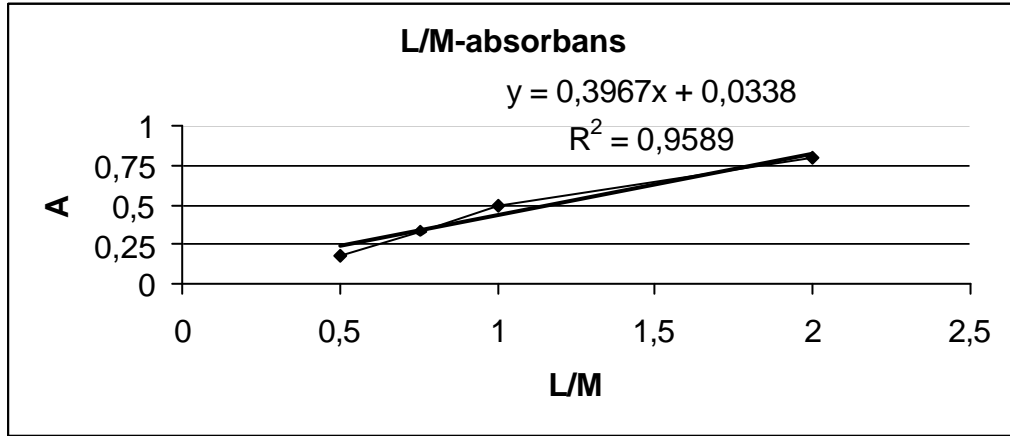
Verilerden görüldüğü gibi yöntemin duyarlığı bu kompleksten yararlanılarak Zr(IV) tayini yapılabileceğini gösterir.

5.3. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Ikili Komplekste L/M Oraninin Belirlenmesi

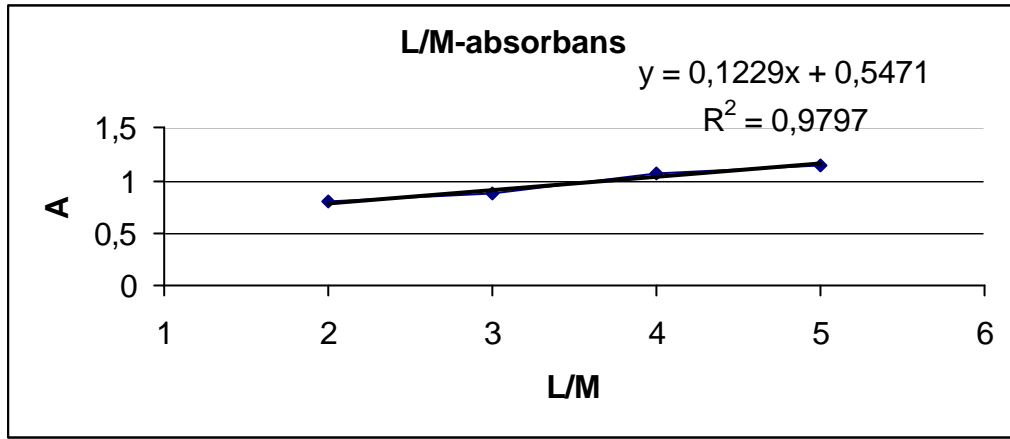
Spektroskopik yöntemi ile L/M oraninin belirlenmesi için, L/M oranı absis, okunan ortalama absorban değerleri ordinat olacak şekilde grafik hazırlanmış ve farklı eğimdeki lineer bölgeler belirlenmiştir. Bu iki lineer fonksiyonun kesişmesiyle L/M oranı hesaplanmıştır.



Sekil 5.3.1. Farklı L/M oranlarının, spektroskopik yöntemle belirlenen absorban değerlerine karşı grafiği



Sekil 5.3.2. L/M-absorbans ilişkisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

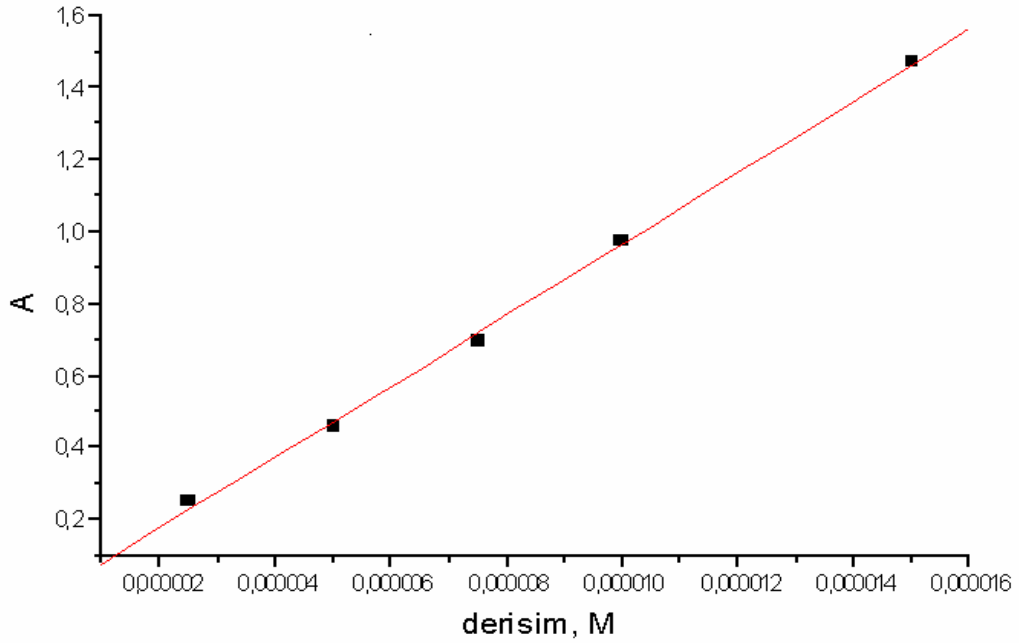


Sekil 5.3.3. L/M-absorbans iliskisine ait 3.,4.,5.,6. verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Ilk dört veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonu ile 3.,4.,5.,6. verileri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonunun kesistirilmesi sonucu belirlenen x degeri 1,87 dir. Görüldüğü gibi, sivi kromatografi yöntemi ile elde edilen degeri vermemektedir. Degerin 2 den küçük olması katyonun hidrolizine bağlanabilir. Ayrıca ligandin kompleksinin absorbansına katkı vermesi de stokiyometrinin belirlenmesinde olumsuz etki yapmaktadır.

5.4. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile İkili Komplekste Zr(IV) Derisinin Belirlenmesi

İkili komplekste, spektroskopik çalışmada Zr(IV) için lineer çalışma bölgesi $2,50 \cdot 10^{-6}$ - $2,00 \cdot 10^{-5}$ M olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile ilgili grafik aşağıda verilmiştir.



Sekil 5.4.1. Zr(IV) derisimi –absorbans ilişkisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

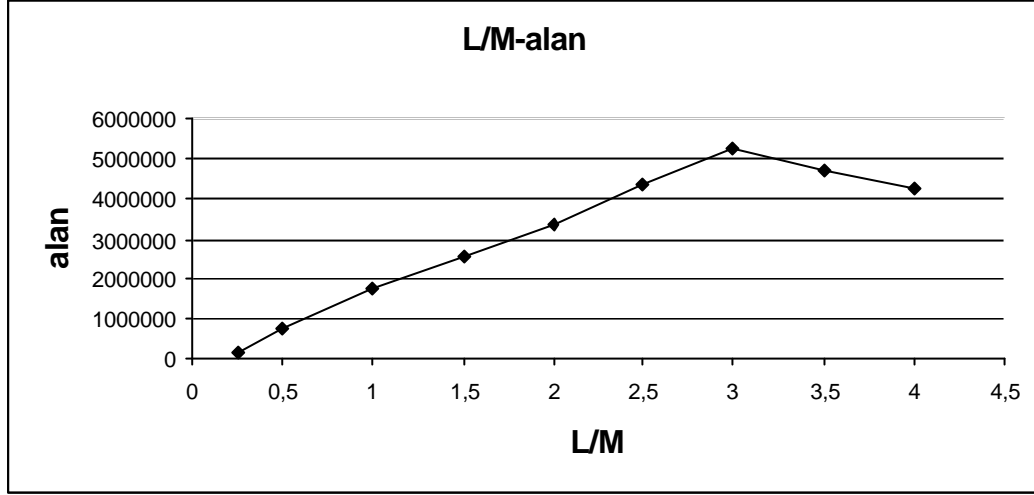
Sekil 5.4.1.'de verilen grafiğe ait denklem; korelasyon katsayısı, R; metodun standart sapması, s_{x_0} ; varyasyon katsayısı, CV; SD, artık standart sapma; N, nokta sayısı; değerleri Çizelge 5.4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.4.1. Zr(IV) derisimi – absorbans ilişkisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri

A = a + bC	$(0,020 \pm 0,021) + (9,8 \cdot 10^4 \pm 2269)C$
R	0,999
SD	0,022
s_{x_0}	$2,24 \cdot 10^{-7}$
CV	% 2,5
N	5

5.5. Üçlü Komplekste L/M Oranının HPLC ile Belirlenmesi

HPLC yöntemi ile L/M oranının belirlenmesi için, L/M oranı absis, okunan alanlar ordinat olacak şekilde grafik hazırlanmış ve farklı iki eğimdeki lineer bölgeler belirlenmiştir. Bu iki lineer fonksiyonun kesişmesiyle F/M oranı hesaplanmıştır.

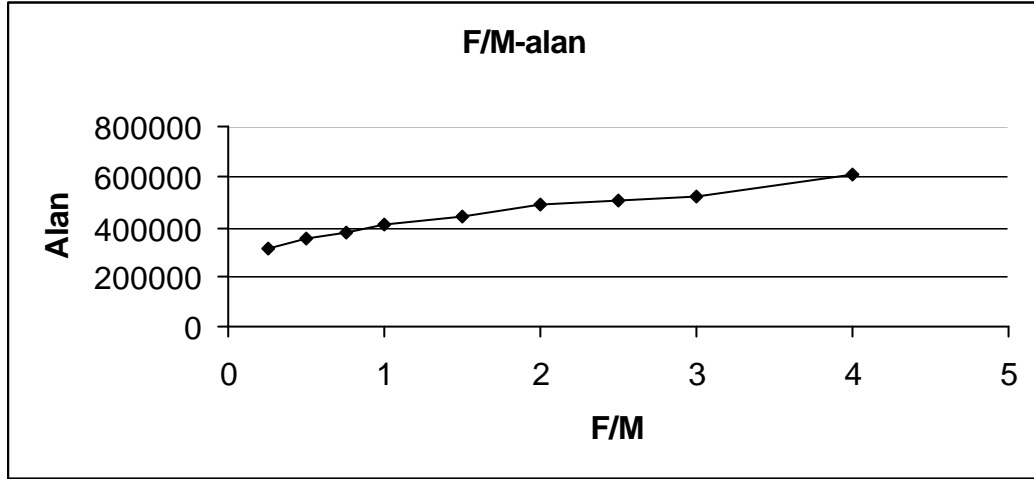


Sekil 5.5.1. Farklı L/M oranlarının, HPLC yöntemiyle belirlenen alan değerlerine karşı grafiği

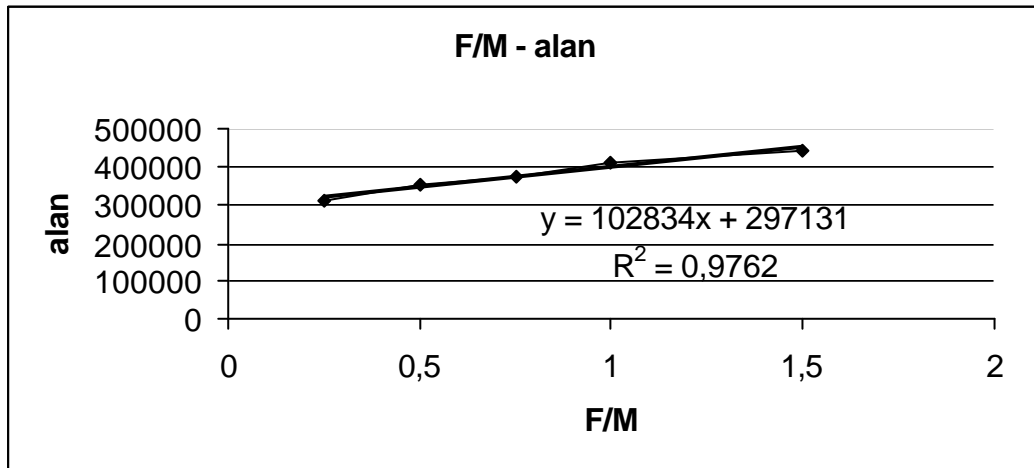
Grafikten de görüldüğü gibi 5-Br-PADAP ile katyon oranı 3/1'dir.

5.6. Üçlü Komplekste F/Kasyon Oraninin HPLC ile Belirlenmesi

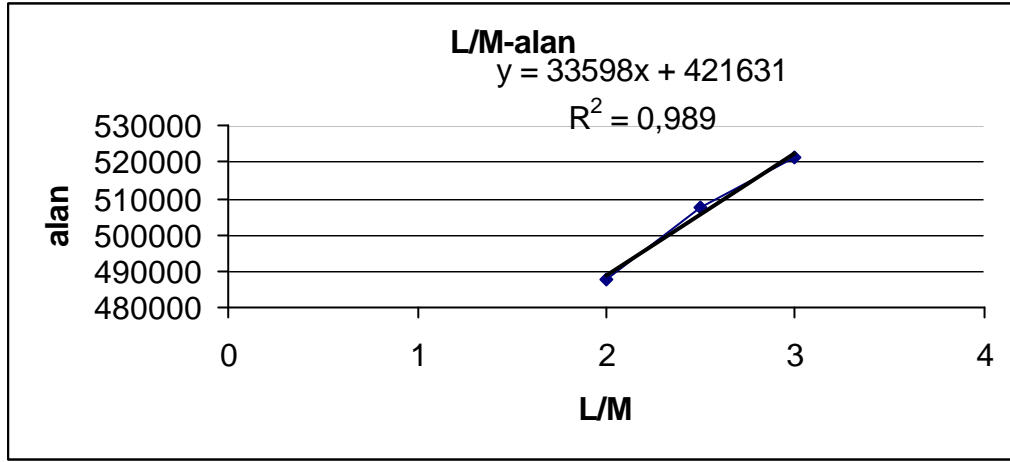
HPLC yöntemi ile F/M oranının belirlenmesi için, F/M oranı absis, okunan alanlar ordinat olacak şekilde grafik hazırlanmış ve farklı iki eğimdeki lineer bölgeler belirlenmiştir. Bu iki lineer fonksiyonun kesişmesiyle F/M oranı hesaplanmıştır.



Sekil 5.6.1. Farklı F/M oranlarının, HPLC yöntemiyle belirlenen alan değerlerine karşı grafiği



Sekil 5.6.2. F/M–alan ilişkisine ait ilk beş verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

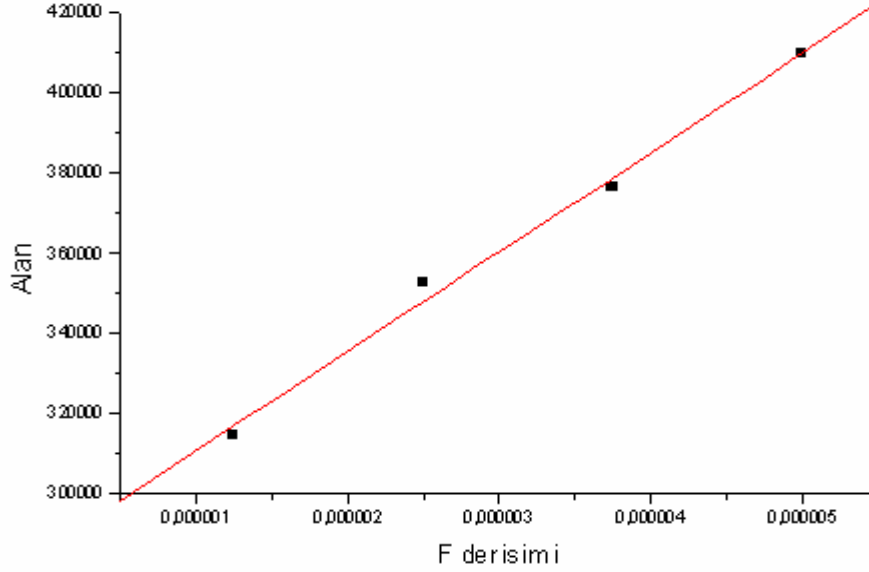


Sekil 5.6.3. F⁻/M–alan iliskisine ait 6., 7.ve 8. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Ilk bes veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonu ile 6., 7. ve 8. veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonunun kesistirilmesi sonucu belirlenen x degeri 1,79 olup bu bize kompleksin F⁻/M oraninin 2 oldugunu göstermektedir.

5.7. Üçlü Komplekste F⁻ Derisiminin HPLC ile Belirlenmesi

Üçlü kompleks içinde bulunan F⁻ derisimini saptamak için $1,25 \cdot 10^{-6}$ - $2,00 \cdot 10^{-5}$ F⁻ kullanılarak, 5-Br-PADAP ve Zr(IV) derisimleri sabit tutularak grafik çizilmiştir. $1,25 \cdot 10^{-6}$ - $5,00 \cdot 10^{-6}$ M arasında lineerdir.



Sekil 5.7.1. F⁻ derisimi-alan ilişkisini veren lineer kalibrasyon fonksiyonu

Sekil 5.7.1.'de verilen grafiğe ait denklem; korelasyon katsayısı, R; metodun standart sapması, s_{x_0} ; varyasyon katsayısı, CV; SD, artık standart sapma; N, nokta sayısı; değerleri Çizelge 5.7.1.'de verilmiştir.

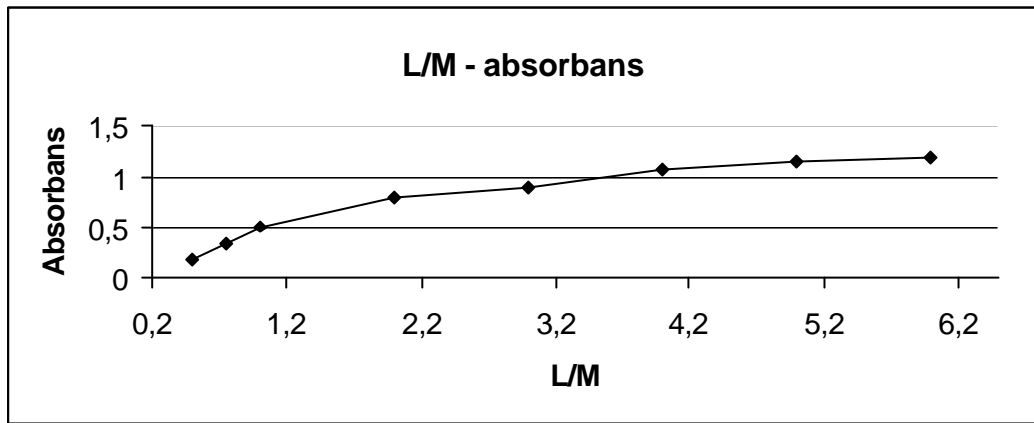
Çizelge 5.7.1. Zr(IV) derisimi – absorbans ilişkisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri

A = a + bC	$(2,80 \cdot 10^5 \pm 4983) + (2,47 \cdot 10^{10} + 1,46 \cdot 10^9)C$
R	0,997
SD	4069
s_{x_0}	$1,65 \cdot 10^{-7}$
CV	% 2,5
N	4

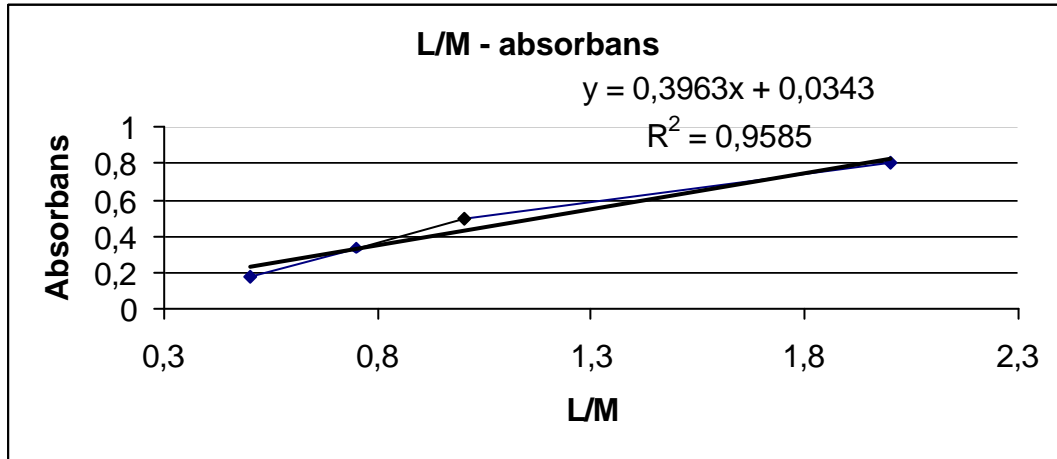
Tablodan da görüleceği gibi yöntemin duyarlılığı oldukça yüksektir.

5.8. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Üçlü Komplekste L/M Oraninin Belirlenmesi

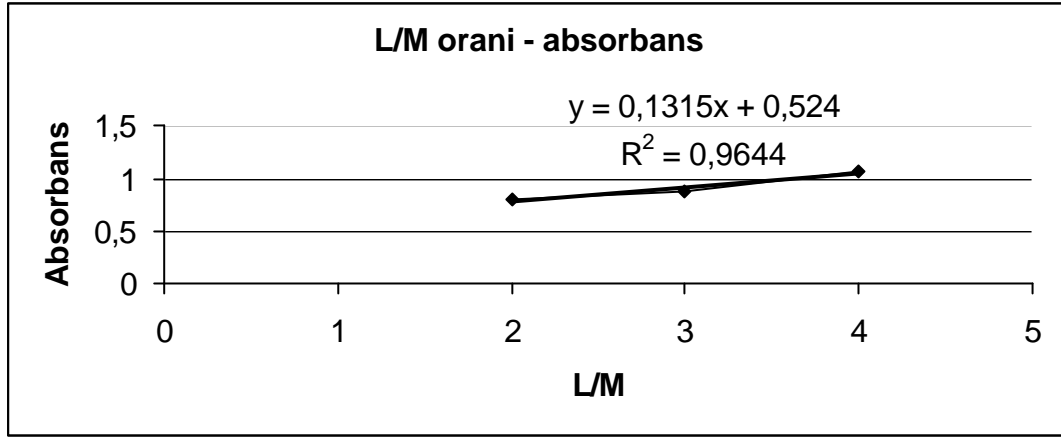
Spektroskopik yöntemi ile üçlü komplekste 5-Br-PADAP'ın stokiyometrisini belirlemek için L/M oranı absis, okunan ortalama absorbans değeri ordinat olacak şekilde grafik hazırlanmış ve farklı iki eğimdeki lineer bölgeler belirlenmiştir. Bu iki lineer fonksiyonun kesişmesiyle L/M oranı hesaplanmıştır.



Sekil 5.8.1. Farklı L/M oranlarının, spektroskopik yöntemle belirlenen absorbans değerlerine karşı grafiği



Sekil 5.8.2. L/M-absorbans ilişkisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

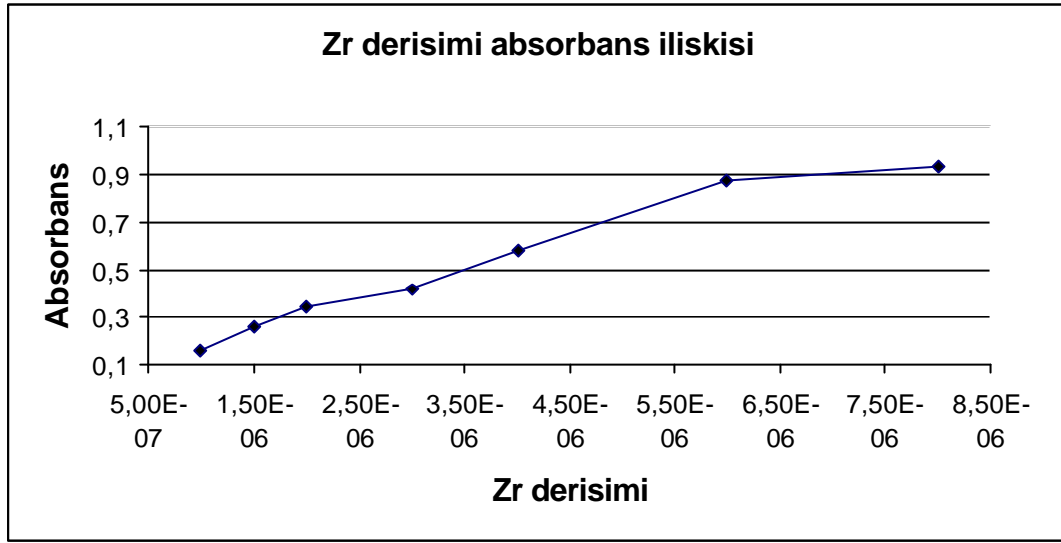


Sekil 5.8.3. L/M-absorbans iliskisine ait 4.,5. ve 6. verinin linear kalibrasyon fonksiyonu

Ilk dört veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonu ile 4., 5., ve 6. veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonunun kesistirilmesi sonucu belirlenen x degeri 1,85 olup bu deger, ikili kompeste oldugu gibi HPLC ile elde edilen degerden farklıdır. Bunun nedeni, spektroskopide kompleksin ligandin etkisinden kurtulamamasıdır. HPLC’de kompleks ile ligand piki ayrılmıştır.

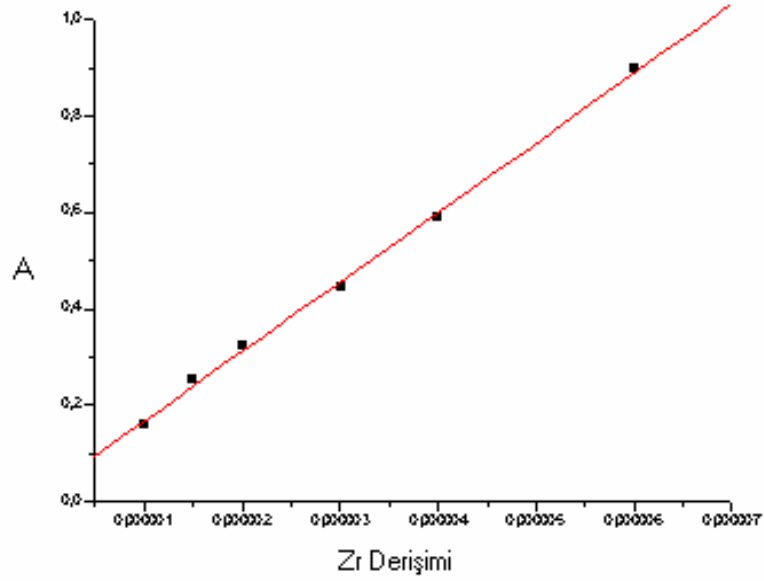
5.9. UV/Vis Spektrofotometri Tekniği ile Zr(IV) Derisiminin Belirlenmesi

Üçlü kompleks içinde bulunan Zr(IV) derisimini saptamak için spektrofotometrik olarak $1,00 \cdot 10^{-6}$ - $8,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV) kullanılarak, 5-Br-PADAP ve F derisimleri sabit tutularak grafik çizilmiştir.



Sekil 5.9.1. Zr(IV) derisimi–absorbans ilişkisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Sekil 5.9.1.'de görüldüğü gibi $1,00 \cdot 10^{-6}$ - $6,00 \cdot 10^{-6}$ M Zr(IV) derisim aralığı lineerdir.



Sekil 5.9.2. Zr(IV) derişimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

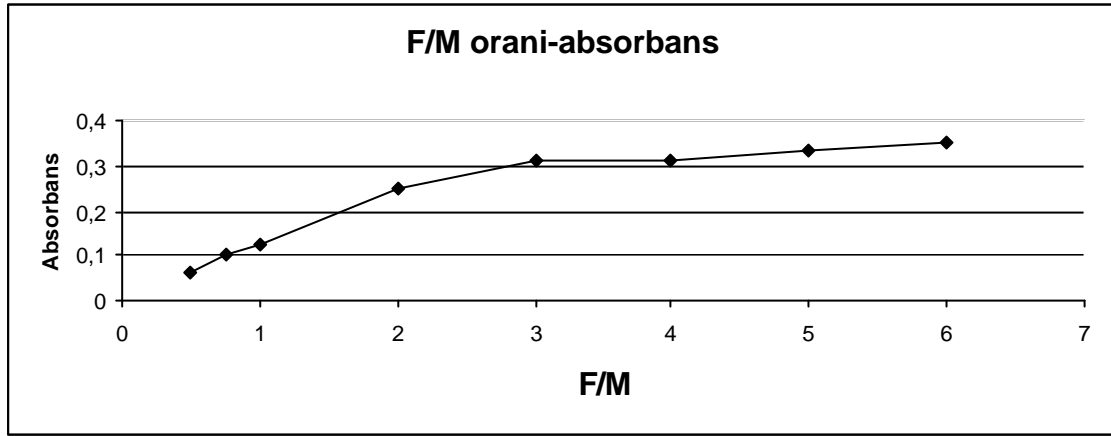
Sekil 5.9.2.'de verilen grafiğe ait denklem, korelasyon katsayısı; R, metodun standart sapması; s_{x_0} , varyasyon katsayısı; CV, nokta sayısı; N, serbestlik derecesi; t değerleri Çizelge 5.9.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.9.1. Zr(IV) derişimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri

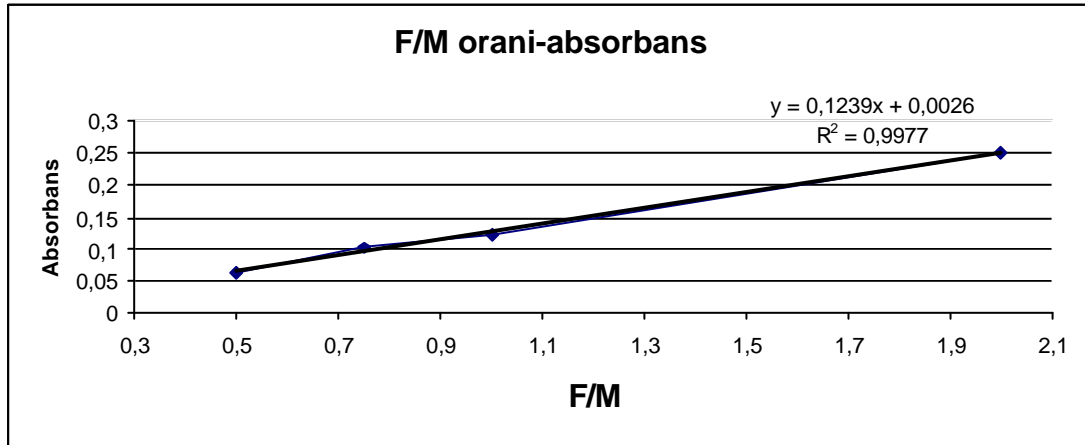
$A = a + bC$	$(0,024 \pm 0,011) + (1,4 \cdot 10^5 \pm 3395)C$
R	0,999
SD	0,014
s_{x_0}	$1,0 \cdot 10^{-7}$
CV	% 3,3
N	5

5.10. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Üçlü Komplekste F⁻/Kasyon Oraninin Belirlenmesi

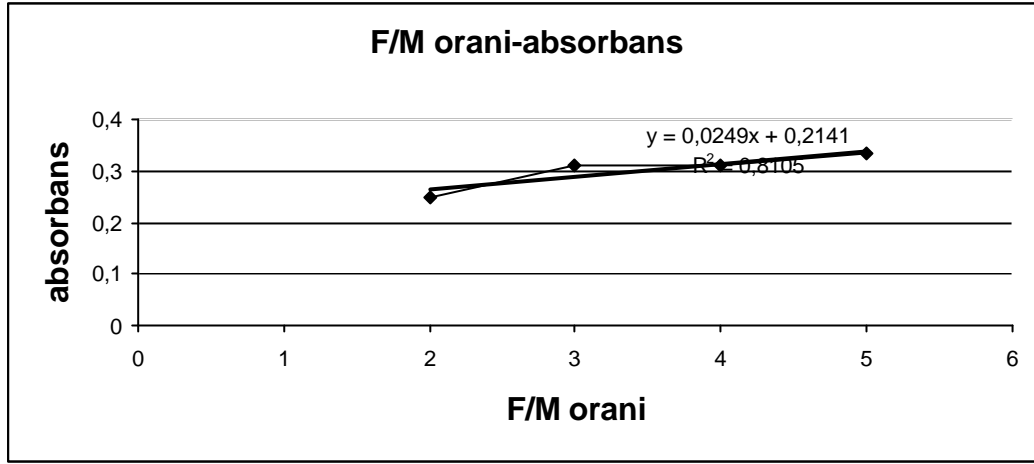
Spektroskopik yöntemi ile üçlü komplekste F/M oraninin belirlenmesi için, F/M oranı absis, okunan ortalama absorban değeri ordinat olacak şekilde grafik hazırlanmış ve farklı iki eğimdeki lineer bölgeler belirlenmiştir. Bu iki lineer fonksiyonun kesişmesiyle F⁻/M oranı hesaplanmıştır.



Sekil 5.10.1. Farklı F/M oranlarının, spektroskopik yöntemle belirlenen absorban değerlerine karşı grafiği



Sekil 5.10.2. F⁻/M-absorbans ilişkisine ait ilk dört verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

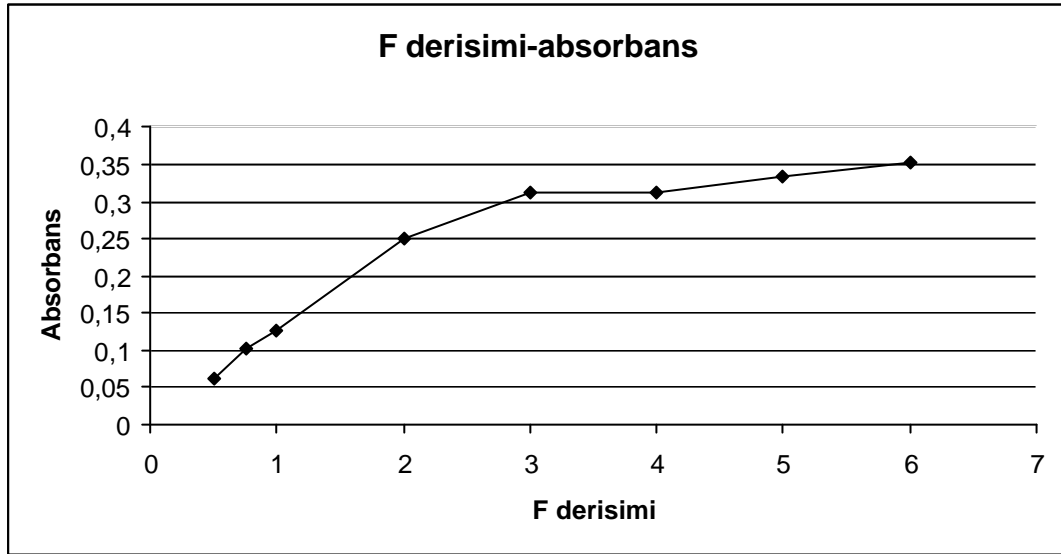


Sekil 5.10.3. F/M – absorbans iliskisine ait 4.,5., 6. ve 7. verinin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Ilk dört veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonu ile 4.,5., 6. ve 7. veri için elde edilen kalibrasyon fonksiyonunun kesistirilmesi sonucu belirlenen x degeri 2,1 olup bu deger, deneysel hatalar göz önünde tutularak 2 kabul edilmistir. Görüldüğü gibi, üçlü komplekste F^- , Zr(IV) 2/1 oranında tepkimeye girmektedir.

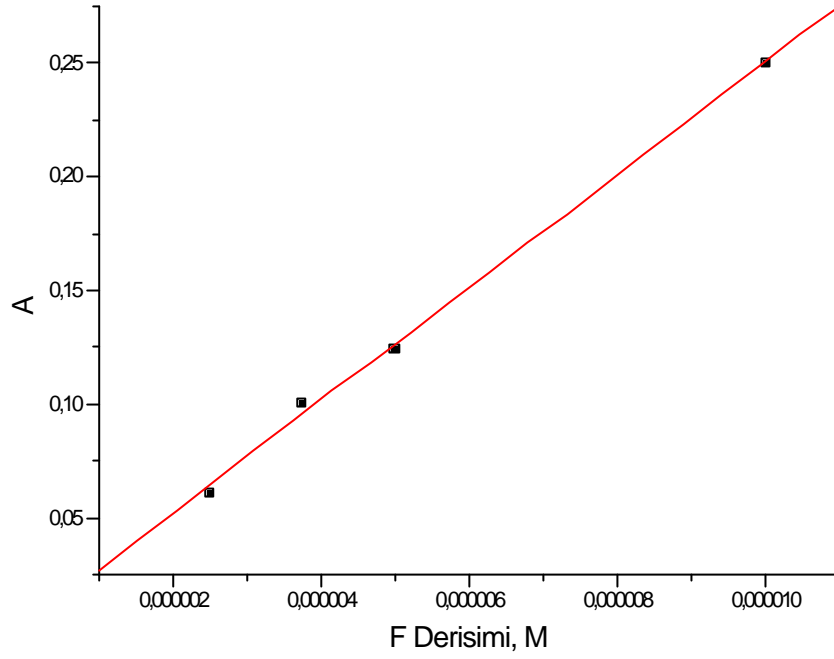
5.11. UV/Vis Spektrofotometri Teknigi ile Üçlü Komplekste F⁻ Derisiminin Belirlenmesi

Üçlü kompleks içinde bulunan F⁻ derisimini saptamak için spektrofotometrik olarak $2,50 \cdot 10^{-6}$ - $3,00 \cdot 10^{-5}$ M F⁻ kullanılarak, 5-Br-PADAP ve Zr(IV) derisimlerini sabit tutularak grafik çizilmiştir.



Sekil 5.11.1. F⁻derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Sekil 5.11.1.'de görüldüğü gibi $2,50 \cdot 10^{-6}$ - $1,00 \cdot 10^{-5}$ M F⁻ derisim araligi lineerdir.



Sekil 5.11.2. F̄ derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu

Sekil 5.11.2.'de verilen grafige ait denklem, korelasyon katsayisi; R, metodun standart sapmasi; s_{x_0} , varyasyon katsayisi; CV, nokta sayisi; N, serbestlik derecesi; t degerleri Çizelge 5.12.1.'de verilmistir.

Çizelge 5.11.1. F̄ derisimi–absorbans iliskisine ait verilerin lineer kalibrasyon fonksiyonu verileri

A = a + bC	$(0,026 \pm 0,00582) + (2,5 \cdot 10^4 \pm 833)C$
R	0,999
SD	0,005
s_{x_0}	$2,0 \cdot 10^{-7}$
CV	% 3,76
N	4

Çalışmanın bir diğer aşamasında ise, Zr(IV), 5-Br-PADAP ve F⁻den oluşan üçlü kompleksi temel olarak F⁻ derişiminin belirlenmesinde kullanılacak kalibrasyon fonksiyonları belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda Oszwaldowski ve arkadaşları Zr(IV) ve 5-Br-PADAP ikili kompleksini gözleyemediklerini ifade etmişlerdir. Bu çalışmada, hem ikili hem de üçlü kompleksler rahatlıkla kromatografik olarak incelenmiştir. Bunun yanında Oszwaldowski ve arkadaşlarının çalışmalarında kompleksler metanol ortamında hazırlanmış ve mobil fazda ise asetonitril kullanılmıştır. Ancak asetonitril ortamında kompleks oluşmamaktadır. Bu çalışma grubu mobil faz hazırlarken ortamın pH'sini hidroklorik asit yada amonyak ile ayarlamışlardır. Bu çalışmada pH standardizasyonuna ve IUPAC kurallarına dikkat edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, Y., K., Sudhakar, S., 2002. Extraction, seoeration and preconcentration of zirconium. *Seperation and Purification Technology*, 27,111-119.
- Burneau, A., Teiten, B., 1999. Surface-enhanced raman spetra of both uranyl(VI) and 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in silver colloids. *Vibrational Spectroscopy*, 21, 97-109.
- Covington, A., K., Bates R.G., Durst, R. A., 1985. Defination of pH Scales, Standard Reference Values, Measurements of pH and related terminology. *Pure appl. Chem.*, 57, 531-537.
- Jiang, Z.T., Li, R., Xi, J.B., Yi, B.Q., 1999. Determination of trace amounts of manganese by β -cyclodextrin polymer solid phase spectrophotometry using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Anal.Chim.Acta*, 392, 247-253.
- Lipka R., Sobczak, M., Kus, S., Oszwaldowski, S., Jarosz, M., 2000. Determination of fluoride impurities in leupralide comparision of analytical methods. *Microchemical Journal*, 65, 51-58.
- Oszwaldowski, S., Lipka, R., Jarosz, M., 1998. Simultaneous determination of zirconium and hafnium as ternary complexes with 2-(5-Bromo – 2 - pyridylazo)-5-diethylaminophenol and fluoride by reversed-phase liquid chromatography. *Anal.Chim.Acta*, 361, 177-187.
- Oszwaldowski, S., Lipka, R., Majewski, T., Jarosz, M., 1998. Sensitive reversed – phase liquid chromatogtaphic determination of fluoride based on its ternary systems with zirconium(IV) or hafnium(IV) and 2-(5-Bromo – 2 - pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Analyst*, 123, 152-1533.

- Oszwaldowski, S., Polec K., Jarosz, M., 2000. Reversed-phase liquid chromatographic determination of uranium based on its ternary complex with fluoride and 2-(5-Bromo – 2- pyridylazo)-5-diethylaminophenol. New chromatographic probe for the detection of fluoride on C₁₈ stationary phase surface. *Talanta* 51, 817-824.
- Oszwaldowski, S., Pikus, A., 2002. Reversed-phase liquid chromatography simultaneous determination of iron(III) and iron(II) as complexes with 2-(5-Bromo – 2- pyridylazo)-5-diethylaminophenol. Determination of iron(III) and iron(II) in water samples and ultrasound field effect on distribution of iron(III) and iron(II) in micellar solution. *Talanta*, 58, 773-783.
- Oszwaldowski, S., Jakubowska, J., 2003. Simultaneous determination of Zirconium and Hafnium as ternary complexes with 5-Br-PADAP and fluoride using solid-phase extraction and reversed-phase liquid chromatography. *Talanta*, 60, 643-652.
- Poole, C., P., Poole, S., W., 1997. *Chromatography Today*. Fifth impression. Elsevier Science, B. V., Amsterdam.
- Rathaiah, G., V., Eshwar, ., C., 1988. Rapid spectrophotometric determination of zirconium with 2-(5-Bromo – 2 -pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Talanta*, 6, 502-504.
- Rondini, S., Mussini, P., R., Mussini, T., 1987. Reference value Standard and Primary Standard for pH Measurements in Organic Solvents and Water Organic Solvents Mixtures of Moderate to high Permittives. *Pure & Appl. Chem.*, 59(11), 1549-1560.
- Gündüz, T., 1994. *Koordinasyon Kimyasi*. Gazi Büro Kitabevi, 324, Ankara.

Gündüz, T., 2002. Instrümantal Analiz. Gazi Kitabevi,1337, Ankara.

Miller, J., N., Miller, J., C., 2000. Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry. Prentice Hall.

Poole, C., F., Poole, S., K., 1997. Chromatography Today. Elsevier, Amsterdam.

Skoog, D., A., West, D. M., Hooler, F., J., 1999. Prof. Dr. Esmâ Kiliç, Prof. Dr. Fitnat Köseoglu. Analitik Kimya.Bilim Yayıncılık, Ankara.

Townshend, A.Encyclopedia of Analytical ScienceAcademic Press.

Tunali, N., K., Özkar, S., 1993. Anorganik Kimya. Gazi Üniversitesi Yayını, 579, Ankara.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektas, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 506, Ankara.

Anadolu Üniversitesi Arastırma Fonu, 2001. Yeni O,O-Monoazo Bilesiklerinin Sentezi, Onların Zirkonyum(IV) iyonu ile Olusturdugu Kompleks Bilesiklerin İncelenmesi ve Tayin Metotlarının Gelistirilmesi. AÜAF 991016.

ÖZGEÇMİS

Adi Soyadı : Hale Seçilmiş

Doğum Yeri : Burdur

Doğum Tarihi: 1979

Medeni Hali: Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 1993-1996

Lisans : 1996-2000 Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

İs Deneyimi

2000-2004 Süleyman Demirel Merkezi Arastırma Laboratuari